

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS LONDRINA
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

LUCAS ALVES MAROUBO

**ESTUDO SOBRE A OBTENÇÃO DE BIOMASSA MICROALGAL
COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**LONDRINA
2013**

LUCAS ALVES MAROUBO

**ESTUDO SOBRE A OBTENÇÃO DE BIOMASSA MICROALGAL
COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Lisandra Ferreira de Lima.
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Kátia Valéria Marques Cardoso Prates.

LONDRINA

2013



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina



Coordenação de engenharia Ambiental

TERMO DE APROVAÇÃO

**ESTUDO SOBRE A OBTENÇÃO DE BIOMASSA MICROALGAL COMO MATÉRIA-PRIMA
PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

por

LUCAS ALVES MAROUBO

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado em 04 de dezembro de 2013 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Fábio Augusto Garcia Coró
(UTFPR – Câmpus Londrina)

Prof. Me. Admilson Lopes Vieira
(UTFPR – Câmpus Londrina)

Prof.^a Dr.^a Lisandra Ferreira de Lima
Orientadora

Prof.^a Dr.^a Joseane Debora Peruço Theodoro
Responsável pelo TCC do Curso de Eng. Ambiental

Dedico este trabalho à minha família, pelo enorme apoio prestado durante todos meus anos de graduação.

Especialmente, ao meu avô José Gonçalves Maroubo (*in memoriam*), pelo exemplo de vida deixado aos seus descendentes.

AGRADECIMENTOS

Certamente estes parágrafos não conseguirão abranger todas as pessoas que fizeram parte dessa importante fase de minha vida. Portanto, desde já peço desculpas àquelas que não estão presentes entre essas palavras, mas elas podem ter certeza de que fazem parte do meu pensamento e de minha gratidão.

Primeiramente, agradeço a Deus por ter oportunizado uma graduação de qualidade que atendesse às minhas expectativas.

Agradeço imensamente aos meus amados pais Marcos Antônio Maroubo e Lúcia Alves Maroubo, pela compreensão, dedicação, e esforço devotados a mim durante todos estes anos.

À minha querida irmã Laís Alves Maroubo, pelo incentivo prestado e pelas palavras de consolo proferidas em meus momentos de maior dificuldade.

A todos os demais familiares que confiaram em minha capacidade. Em especial, à minha tia Anna Alves da Silva e minha avó Dirce Dias Maroubo, pelo suporte financeiro concedido ao longo desta trajetória, fundamental para o êxito desta empreitada.

À minha orientadora Prof.^a Dr.^a Lisandra Ferreira de Lima e minha coorientadora Prof.^a Dr.^a Kátia Valéria Marques Cardoso Prates por acreditarem em meu potencial e compartilharem seus conhecimentos durante o desenvolvimento deste trabalho, com muita paciência, dedicação e respeito.

A todos os meus queridos professores, sem os quais, eu não poderia ter chego até aqui.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), pela bolsa concedida à realização deste trabalho.

Ao Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR) pelo fornecimento do Treinamento de Curta Duração, o qual possibilitou aperfeiçoar meus conhecimentos no tema em que escolhi desenvolver este presente estudo.

Aos meus amigos e a todas as demais pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão desta etapa em minha vida.

*“Os frágeis usam a força.
Os fortes, a inteligência.”
(Augusto Cury).*

RESUMO

MAROUBO, Lucas Alves. **Estudo sobre a obtenção de biomassa microalgal como matéria-prima para a produção de biodiesel**. 2013. 94 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2013.

A utilização de óleos extraídos de microalgas como matéria-prima para a produção de biodiesel pode ser considerada uma estratégia plausível para auxiliar a substituição das fontes de energia não renováveis e driblar uma futura escassez de combustíveis fósseis. Entretanto, no processo de produção de biodiesel a partir desta matéria-prima, existem certos aspectos biológicos, técnicos e econômicos que ainda não estão resolvidos. Neste sentido, considerando que a etapa de colheita das microalgas se caracteriza como a mais onerosa financeira e energeticamente em relação a todo o processo produtivo, o objetivo geral deste trabalho consistiu em realizar uma revisão bibliográfica sobre as diferentes etapas do processo de produção de biodiesel a partir de microalgas, com especial atenção à fase de colheita microalgal, a fim de realizar uma análise operacional e financeira a respeito das técnicas mais promissoras pertencentes a esta etapa. Para tanto, foi realizada uma análise operacional e financeira sobre os custos (de investimento e de operação) da floculação e da sedimentação, que são as técnicas que elucidaram melhores resultados no que diz respeito à eficiência de recuperação de biomassa e ao teor lipídico presente na biomassa recuperada. Além disso, foi analisado o tempo de sedimentação em relação ao comportamento físico da microalga (na forma unicelular e na forma multicelular) e, por último, foi estimada a produtividade de biomassa em função da capacidade fotossintética das microalgas sobre a incidência de energia solar no município de Londrina – PR. Os resultados demonstraram que a sedimentação deve ser executada como uma operação secundária do processo de colheita, devendo ser antecedida por outros mecanismos que promovam a agregação das partículas a fim de aumentar a eficiência global da recuperação de biomassa microalgal. Foi verificado que o processo de produção de biodiesel a partir de microalgas tem sua viabilidade econômica pautada em dois pontos principais: no aumento da escala produtiva, a fim de diluir os custos de investimento; e na otimização do cultivo microalgal com intuito de se obter maiores produtividades de biomassa, a fim de favorecer a minimização do custo operacional na etapa de colheita. Por fim, concluiu-se que a eficiência de conversão de energia luminosa em biomassa pelas microalgas em dado cultivo em relação à eficiência máxima teórica de conversão se mostra como um indicador da necessidade de otimização do cultivo de microalgas para a produção de biodiesel.

Palavras-chave: Análise Financeira. Recuperação de Biomassa. Microalgas. Biodiesel.

ABSTRACT

MAROUBO, Lucas Alves. **Study of microalgae biomass obtainment as feedstock for biodiesel production.** 2013. 94 p. Work of Course Conclusion (Bachelor of Environmental Engineering – Federal Technological University of Paraná. Londrina, 2013.

The use of oils extracted from microalgae as a feedstock for biodiesel production can be considered a plausible strategy to assist the replacement of non-renewable energy and circumvent future scarcity of fossil fuels. However, in the process of producing biodiesel from this feedstock, there are certain biological, technical and economic aspects that have not been solved yet. In this sense, considering that the stage of microalgae harvesting is characterized as the most financial and energy onerous, in relation to the entire production process, the aim of this study was to conduct a literature review on the different stages in the process of biodiesel production from microalgae, with particular attention to the microalgae harvesting phase, in order to perform an operational and financial analysis regarding the most promising techniques belonging to this stage. Therefore, an operational and financial analysis of the costs (investment and operation) of flocculation and sedimentation were performed, because these were the techniques that better elucidated results regarding the efficiency of the biomass recovery and the lipid content presented in the recovered biomass. In addition, it was analyzed the sedimentation time in relation to the physical behavior of the microalgae (in unicellular and multicellular form shape) and, finally, it was estimated biomass productivity in function of the photosynthetic capacity of the microalgae on the solar energy incidence in the city of Londrina - PR. The results showed that the sedimentation must be performed as a secondary operation of the harvesting process and must be preceded by other mechanisms to promote aggregation of particles in order to increase the overall efficiency of the recovery of the microalgae biomass. It was verified that the process of biodiesel production through microalgae has its economic viability guided by two main points: the increase of scale production, in order to spread the investment costs; and the optimization of microalgae cultivation aiming at obtaining higher biomass productivities in order to encourage the minimization of operating cost in the harvest stage. Finally, it was concluded that the conversion efficiency of light energy in biomass by growing microalgae, in contrast to the maximum theoretical conversion efficiency is shown as an indicator of the need for optimization of microalgae cultivation for biodiesel production.

Keywords: Financial Analysis. Biomass Recovery. Microalgae. Biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formas de se obter energia a partir da biomassa microalgal.....	26
Figura 2 - Etapas do processo de produção de biodiesel a partir de microalgas.	38
Figura 3 - Sistemas de cultivo de microalgas: (a) sistemas abertos, cultivo em tanques a céu aberto; e (b) sistemas fechados, cultivo em fotobiorreatores.....	42
Figura 4 - Equação geral da reação de transesterificação, sendo que R representa a cadeia carbônica de ácidos graxos e R ¹ a cadeia carbônica do álcool reagente.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variação (% a.a.) da demanda obrigatória de biodiesel.	17
Tabela 2 - Demanda obrigatória de biodiesel (milhões de litros).....	17
Tabela 3 - Configuração generalizada das condições para o cultivo de microalgas.	29
Tabela 4 - Composição final do meio F/2 (<i>Guillard</i>).	30
Tabela 5 - Composição final do meio BG-11 (<i>Blue-Green Medium</i>).	30
Tabela 6 – Composição final do meio BBM (<i>Bold's Basal Medium</i>).....	30
Tabela 7 - Composição dos ácidos graxos de algumas espécies de microalgas (percentual dos ácidos graxos totais).....	36
Tabela 8 - Produtividade e teor lipídico de diferentes espécies de microalgas sob diferentes condições de cultivo.	37
Tabela 9 - Características das condições de cultivo.	39
Tabela 10 - Classificação taxonômica das espécies selecionadas para o balanço financeiro.....	69
Tabela 11 - Dados utilizados nos cálculos do balanço financeiro da etapa de floculação.	71
Tabela 12 - Dados utilizados nos cálculos do balanço financeiro da etapa de centrifugação.....	74
Tabela 13 - Composição das microalgas em estudo (*).	76
Tabela 14 - Dados para cálculo da produtividade da microalga <i>Scenedesmus obliquus</i> em três diferentes cenários.....	77
Tabela 15 - Dados para cálculo das produtividades da microalga <i>Chlorella vulgaris</i> em três diferentes cenários.	77
Tabela 16 – Biomassa e volume de cultivo requeridos para a produção de 1 quilograma de lipídios sob diferentes eficiências de recuperação de biomassa.	84
Tabela 16 – Biomassa e volume de cultivo requeridos para a produção de 1 quilograma de lipídios sob diferentes eficiências de recuperação de biomassa.	85
Tabela 17 - Cálculo das produtividades das microalgas <i>Scenedesmus obliquus</i> e <i>Chlorella vulgaris</i> em três diferentes cenários.....	86
Tabela 18 - Estimativa da produção das microalgas <i>Scenedesmus obliquus</i> e <i>Chlorella vulgaris</i> em três diferentes cenários.....	86

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 JUSTIFICATIVA	15
4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
4.1 PROBLEMÁTICAS E PERSPECTIVAS ACERCA DOS COMBUSTÍVEIS.....	16
4.2 HISTÓRICO DO BIODIESEL	18
4.3 MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	21
4.3.1 Microalgas	26
4.3.1.1 <i>Classificação das microalgas</i>	26
4.3.1.2 <i>Fatores que influenciam a produção da biomassa microalgal</i>	28
4.3.1.3 <i>Composição lipídica das microalgas</i>	33
4.4 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE MICROALGAS ..	38
4.4.1 Cultivo de Microalgas	39
4.4.1.1 <i>Quanto às condições de cultivo</i>	39
4.4.1.2 <i>Quanto às técnicas de cultivo</i>	41
4.4.2 Recuperação da Biomassa Microalgal	44
4.4.2.1 <i>Sedimentação por gravidade</i>	45
4.4.2.2 <i>Floculação e Coagulação</i>	46
4.4.2.3 <i>Flotação</i>	53
4.4.2.4 <i>Centrifugação</i>	55
4.4.2.5 <i>Filtração</i>	56
4.4.3 Conservação e Secagem da Biomassa.....	58
4.4.3.1 <i>Secagem por Nebulização (Spray-Drying)</i>	58
4.4.3.2 <i>Tambor de Secagem (Drum-Drying)</i>	59
4.4.3.3 <i>Liofilização (Freeze-Drying)</i>	59
4.4.3.4 <i>Secagem ao Sol (Sun-Drying)</i>	59
4.4.4 Ruptura Celular e Extração dos Lipídios	60
4.4.5 Reação de Produção do Biodiesel	63
5 METODOLOGIA	68
5.1 ANÁLISE OPERACIONAL E FINANCEIRA A RESPEITO DOS MÉTODOS MAIS PROMISSORES DE COLHEITA DA BIOMASSA MICROALGAL	68
5.1.1 Sedimentação	69
5.1.2 Floculação	71
5.1.3 Centrifugação	73
5.2 ESTIMATIVA DA PRODUTIVIDADE DE BIOMASSA EM FUNÇÃO DA CAPACIDADE FOTOSSINTÉTICA DAS MICROALGAS SOBRE A INCIDÊNCIA DE ENERGIA SOLAR EM LONDRINA - PR	75
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
6.1 ANÁLISE OPERACIONAL E FINANCEIRA A RESPEITO DOS MÉTODOS MAIS PROMISSORES DE COLHEITA DA BIOMASSA MICROALGAL	78
6.1.1 Sedimentação	78
6.1.2 Floculação e Centrifugação.....	79
6.2 ESTIMATIVA DA PRODUTIVIDADE DE BIOMASSA EM FUNÇÃO DA CAPACIDADE FOTOSSINTÉTICA DAS MICROALGAS SOBRE A INCIDÊNCIA DE ENERGIA SOLAR EM LONDRINA – PR	86

7 CONCLUSÃO	88
REFERÊNCIAS.....	89

1 INTRODUÇÃO

A demanda de energia no mundo vem crescendo aceleradamente, principalmente nos países em desenvolvimento, devido ao aumento da população e do consumo *per capita* (DEFANTI; SIQUEIRA; LINHARES, 2010, p. 1).

Atualmente, as principais fontes de energia utilizadas são de origem fóssil, sendo que, no Brasil, cerca de 40% da oferta interna de energia é proveniente de petróleo e seus derivados. O setor de transportes, no Brasil, é o segundo maior segmento que utiliza energia, ficando atrás apenas das indústrias. Em 2011, de toda energia gerada em território nacional, 30% foi utilizada no setor de transportes, sendo que, majoritariamente, a principal fonte energética para abastecimento deste setor provém dos combustíveis fósseis, em que aproximadamente 50% corresponde à óleo diesel (EMPRESA..., 2012a, p. 22).

Estas fontes de origem fóssil estão associadas a problemas de caráter físico, econômico, político e ambiental: as reservas de matéria-prima são finitas, seu valor comercial oscila de acordo com as ameaças de guerras ou crises internacionais, além de que a queima de combustíveis fósseis promove a geração de gases que intensificam o efeito estufa, agravando o processo de aquecimento global (DEFANTI; SIQUEIRA; LINHARES, 2010, p. 1).

Durante a Segunda Guerra Mundial, frente à perspectiva de que houvesse falta de combustíveis derivados do petróleo, o governo norte-americano incentivou o desenvolvimento de projetos que investigassem o uso de alguns óleos vegetais e misturas destes com óleo diesel convencional. No entanto, à época, o uso de óleos vegetais como combustível não foi amplamente disseminado no mercado mundial, tendo sido comprometido por fatores técnicos e econômicos (KNOTHE et al., 2006, p. 8).

A partir do início da década de 2000, as questões de segurança nacional e os aspectos ambientais associados à emissão de poluentes atmosféricos têm exercido grande influência para a retomada de atenção sobre o uso de combustíveis derivados de óleos vegetais (KNOTHE et al., 2006, p. 9). Por meio do art. 1º, inciso XII da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, foi incrementada, em bases econômicas, sociais e ambientais, a participação dos biocombustíveis na matriz energética brasileira como um dos objetivos da Política Energética Nacional. Seis

anos mais tarde, outros objetivos relacionados aos biocombustíveis foram definidos e introduzidos pelo art. 1º da Lei nº 12.490, de 16 de setembro de 2011. O Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) através de sua Resolução nº 6, de 16 de outubro de 2009, estabeleceu que, a partir de 1º de janeiro de 2010, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final seria de 5% em volume, alíquota que se permanece inalterada até os dias atuais. Desta forma, verifica-se que a produção de biodiesel em território nacional tem sido estimulada desde 2005.

Pesquisas recentes têm focado no desenvolvimento de tecnologias para a produção de biodiesel que evitem a utilização de terras cultiváveis, a fim de extinguir o conflito existente com o setor alimentício. É nesta lacuna em que se inserem as microalgas, organismos unicelulares clorofilados que, através do processo de fotossíntese, produzem grandes quantidades de lipídios e demais metabólitos de interesse ecológico e industrial (FERRERO, 2011, p. 1-2).

A produção de biodiesel a partir de microalgas possui numerosas vantagens sobre os cultivos clássicos, das quais destacam-se: potencial de produção de óleo bastante superior por área equivalente de cultivo, desenvolvimento vegetativo sem fortes restrições climáticas ou estacionais, tempo médio de cultivo significativamente reduzido, maior atividade fotossintética e capacidade de fixação de CO₂, além da possibilidade de cultivo em água salgada ou doce.

Apesar da utilização de óleos extraídos de microalgas ser considerada como uma estratégia plausível para auxiliar a substituição das fontes de energia não renováveis e driblar uma futura escassez de combustíveis fósseis, pesquisas atuais referentes a este tema, em sua grande maioria, são mantidas em segredo pelos investidores (DEFANTI; SIQUEIRA; LINHARES, 2010, p. 1). Sendo assim, existem certos aspectos biológicos, técnicos e econômicos que ainda não estão resolvidos.

Portanto, é necessário compreender os aspectos e as variáveis que influenciam no crescimento celular, na colheita da biomassa microalgal e na extração de óleos com finalidade de alcançar um processo de produção eficiente e sustentável dos pontos de vista ambiental, energético e econômico (FERRERO, 2011, p. 5).

Neste sentido, considerando que o processo de colheita das microalgas compreende cerca de 20 a 30% do custo total da produção da biomassa, revelando-se como uma etapa de extrema relevância financeira (GRIMA et al. 2003, p. 492), o

objetivo geral deste trabalho consistiu em realizar uma revisão bibliográfica sobre as diferentes etapas do processo de produção de biodiesel a partir de microalgas, com especial atenção à fase de colheita microalgal, a fim de realizar uma análise operacional e financeira a respeito das técnicas mais promissoras pertencentes a esta etapa.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Frente ao cenário apresentado, propôs-se como objetivo principal deste trabalho uma revisão bibliográfica sobre as operações unitárias envolvidas no processo de produção de biodiesel a partir de microalgas, com especial atenção à fase de colheita da biomassa, a fim de realizar uma análise operacional e financeira a respeito dos métodos mais promissores desta etapa que se caracteriza como a mais onerosa financeira e energeticamente.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

i) Realizar uma análise operacional e financeira envolvendo custos (de investimento e de operação) dos métodos mais promissores encontrados em literatura para colheita de biomassa microalgal no que diz respeito à eficiência de recuperação de biomassa e ao teor lipídico presente na biomassa recuperada;

ii) Analisar o tempo de sedimentação em relação ao comportamento físico da microalga (na forma unicelular e na forma multicelular);

iii) Realizar estimativa da produtividade de biomassa em função da capacidade fotossintética das microalgas sobre a incidência de energia solar no município de Londrina – PR.

3 JUSTIFICATIVA

Muitos fatores de caráter físico, econômico, político e ambiental justificam a necessidade de se investir em fontes de energia renováveis como, por exemplo: a elevada demanda de energia no setor de transportes frente à proximidade do esgotamento das fontes de energia não renováveis; a existência de disputas comerciais e geopolíticas acerca da exploração das fontes de combustíveis fósseis; a oscilação de seu valor de mercado de acordo com as crises internacionais; e a emissão de gases intensificadores do efeito estufa originados através da queima deste tipo de combustível, agravando o processo de aquecimento global.

Recentemente, alguns pesquisadores têm focado no desenvolvimento de tecnologias para a produção de biodiesel, um combustível renovável cuja obtenção e combustão não contribuem para o aumento das emissões de poluentes atmosféricos. Dentre estes novos estudos, estão incluídos modelos que evitem a utilização de terras para o cultivo da matéria-prima com intuito de eliminar o conflito existente com o setor alimentício. Um exemplo que se enquadra neste contexto é o aproveitamento da biomassa proveniente das microalgas, que é constituída por grande quantidade de lipídios que servem como insumo na produção de biodiesel.

A produção de biodiesel a partir de microalgas possui numerosas vantagens sobre os cultivos clássicos, podendo ser considerada uma estratégia plausível para auxiliar a substituição das fontes de energia não renováveis e driblar uma futura insuficiência na oferta de combustíveis fósseis. Contudo, a grande maioria das pesquisas atuais que envolvem as microalgas para este fim ainda é mantida em segredo pelos investidores. Neste sentido, há determinados aspectos biológicos, técnicos e econômicos que ainda não estão inteiramente esclarecidos.

Frente ao exposto, este trabalho se justifica pela necessidade de se compreender os aspectos e as variáveis que influenciam significativamente o processo produtivo de biodiesel a partir de microalgas, o que inclui a etapa de colheita da biomassa, caracterizada como a mais onerosa em termos econômico e energético. Além disso, esta proposta de estudo está fortemente associada com algumas das atribuições do engenheiro ambiental, como planejar experimentos, monitorar variáveis, interpretar resultados e sugerir ações diretas ou indiretas para a minimização dos impactos ambientais.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 PROBLEMÁTICAS E PERSPECTIVAS ACERCA DOS COMBUSTÍVEIS

Segundo a Empresa de Pesquisa Energética (EMPRESA..., 2012a, p. 22) as principais fontes de energia utilizadas atualmente são de origem fóssil, sendo que, no Brasil, aproximadamente 40% da oferta interna de energia é proveniente de petróleo e seus derivados, os quais abastecem majoritariamente o segundo maior segmento demandador de energia: o setor de transportes.

De acordo com Jardine, Dispatto e Peres (2009, p. 5), muitas pesquisas têm apontado que o esgotamento das fontes fósseis de energia se dará logo após a metade do presente século. Além desta preocupação com a escassez da matéria-prima de origem fóssil, outros fatores de caráter físico, econômico, político e ambiental justificam a necessidade de se investir em outras fontes de energia, tais como a existência de disputas comerciais e geopolíticas acerca da exploração do petróleo e seus derivados e a emissão de gases intensificadores do efeito estufa originados através da queima deste tipo de combustível (DEFANTI; SIQUEIRA; LINHARES, 2010, p. 1).

Dentre as recentes alternativas propostas para reduzir importações de petróleo e diminuir as emissões de poluentes (hidrocarbonetos, óxidos de enxofre, monóxidos e dióxidos de carbono, por exemplo), o biodiesel têm chamado muita atenção, apresentando-se como uma das soluções em diversos países (BORGES; ÁVILA, RALISCH, 2009, p. 45), visto que possui desempenho muito próximo ao diesel de petróleo, não exigindo modificações nos motores veiculares que possuem como princípio de funcionamento o ciclo Diesel (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009, p. 776; OHSE et al., 2007, p. 56).

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de biomassa renovável, utilizado para substituir parcial ou totalmente o diesel, por motivos econômicos e ambientais. Sua composição é uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, produzida pela reação de um óleo ou gordura com um álcool, na presença de um catalisador (FRANCO et al., 2013, p. 437).

Segundo o Plano Decenal de Expansão de Energia (EMPRESA..., 2012b, p. 360), estima-se que a participação média do petróleo e seus derivados na oferta total de energia no Brasil sofrerá um decréscimo de 38,5% em 2012 para 31,9% em 2021. As perspectivas indicam que, entre as fontes de energias renováveis propícias à compensação deste déficit, os derivados de cana de açúcar apresentam maior taxa média de crescimento anual (8,1%), seguidos das demais fontes de energia renovável que inclui energia eólica, óleos vegetais e lixo (7,4%).

De acordo com o Plano Decenal de Expansão de Energia (EMPRESA..., 2012b, p. 292), considerando o mandatório legal de adição de 5% de biodiesel ao óleo diesel convencional inalterado até o ano 2021 e considerando a previsão do consumo de óleo diesel apresentada na Tabela 1 (variação de 5,6% ao ano no período entre 2011 e 2016 e de 3,7% ao ano no período entre 2016 a 2021), espera-se que a demanda obrigatória nacional de biodiesel aumente de cerca de 2,8 bilhões de litros para cerca de 4,1 bilhões de litros entre 2012 e 2021 (Tabela 2).

Tabela 1 - Variação (% a.a.) da demanda obrigatória de biodiesel.

Região	Período		
	2011-2016	2016-2021	2011-2021
Norte	5,8	3,3	4,5
Nordeste	6,0	3,7	4,9
Sul	6,4	4,0	5,2
Sudeste	5,7	3,7	4,7
Centro-Oeste	3,5	3,8	3,7
Brasil	5,6	3,7	4,6

Fonte: Adaptado de Empresa... (2012b, p. 58).

Tabela 2 - Demanda obrigatória de biodiesel (milhões de litros).

Região	Ano									
	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
Norte	332	321	327	347	375	392	403	416	433	452
Nordeste	422	447	477	502	525	547	568	589	609	630
Sul	514	538	570	602	642	668	684	700	727	755
Sudeste	1147	1231	1310	1372	1403	1454	1525	1595	1638	1681
Centro-Oeste	359	379	404	429	458	480	495	511	533	557
Brasil	2774	2916	3089	3252	3402	3542	3675	3811	3941	4076

Fonte: Empresa... (2012b, p. 292).

Neste sentido, estima-se que a produção brasileira de biodiesel aumente de 2.458 mil tep¹ em 2012 para 3.461 mil tep em 2021, representando uma taxa de crescimento médio anual de 4,3% (EMPRESA..., 2012b, p. 363).

4.2 HISTÓRICO DO BIODIESEL

O diesel de origem biológica não é uma invenção recente. De acordo com a biografia de Rudolph Diesel, redigida por seu filho, Eugen Diesel (1937), a companhia francesa Otto demonstrou o funcionamento de um pequeno motor diesel com óleo de amendoim durante a Exposição Mundial de Paris de 1900. A experiência foi muito bem sucedida, revelando que o motor, construído para consumir petróleo, operou com o óleo vegetal sem qualquer modificação (KNOTHE et al., 2006, p. 6).

Em 31 de agosto de 1937, uma patente foi concedida ao pesquisador belga Charles George Chavanne, da Universidade de Bruxelas, que descreveu a obtenção de ésteres de óleo de palma africana (dendê) por transesterificação com metanol ou etanol na presença de ácido sulfúrico como catalisador (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009, p. 776). Segundo Knothe et al. (2006, p. 12), maiores detalhes sobre o desenvolvimento desta pesquisa foram publicados posteriormente e, de acordo com Dabdoub, Bronzel e Rampin (2009, p. 776), embora estes trabalhos sejam um marco na história do biodiesel, eles têm sido sistematicamente esquecidos, quando não omitidos, na literatura recente.

Graças às contribuições de Chavanne, já no verão do ano de 1938, foi possível a execução do primeiro teste de campo com utilização de biodiesel, que consistiu na rodagem de um ônibus de linha comercial de transporte de passageiros entre Bruxelas e Lovaina, na Bélgica, alimentado com ésteres etílicos de óleo de palma (DABDOUD; BRONZEL, 2009, p. 776; KNOTHE et al., 2009, p. 12). O

¹ tep = toneladas equivalentes de petróleo (unidade de energia utilizada na comparação do poder calorífico de diferentes formas de energia com o petróleo). Uma tep corresponde à energia que se pode obter a partir de uma tonelada de petróleo padrão (aproximadamente 41,87 GJ) (AGÊNCIA..., 2008, p. 143-144).

desempenho do ônibus foi satisfatório, representando a primeira avaliação do número de cetano (CN) realizada em amostras de biodiesel.

Nas décadas de 40 e 50, o desenvolvimento da reação de transesterificação com álcool sob catálise alcalina foi registrado em vários artigos, embora o foco principal era a obtenção de glicerina e não de ésteres (DABDOUD; BRONZEL, 2009, p. 776).

No Brasil, a Universidade Federal do Ceará (UFC) e o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) começaram a desenvolver pesquisas de óleos vegetais como biocombustíveis a partir da década de 70, sendo que em 1980, foi descrita a primeira patente de um processo de transesterificação no país, concedida ao Dr. Expedito José de Sá Parente (Fortaleza - CE) (LIMA, 2004, p. 4; DABDOUD; BRONZEL, 2009, p. 777).

Ainda em 1980, a Resolução nº 7, do Conselho Nacional de Energia, instituiu o Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Proóleo), cujos objetivos eram incentivar a pesquisa tecnológica para promover a produção de óleos vegetais em diferentes regiões do país e substituir o óleo diesel por óleos vegetais em mistura de até 30% em volume (STCP ENGENHARIA DE PROJETOS LTDA, 2006, p. 4.1). Contudo, constatou-se que a produção era economicamente inviável, ainda mais após a queda dos preços de petróleo a partir de 1985, que contribuiu para o enfraquecimento do programa.

Embora o biodiesel tenha sido desenvolvido no Brasil, no início dos anos 90 a Europa iniciou seu processo de industrialização, sendo então este continente o primeiro mercado produtor e consumidor de biodiesel em grande escala, principalmente na Alemanha e na França (LIMA, 2004, p. 4; DIAS, 2012, p. 15).

A partir do início da década de 2000, as questões de segurança nacional e os aspectos ambientais associados à emissão de poluentes atmosféricos têm exercido grande influência para a retomada de atenção sobre o uso de combustíveis derivados de óleos vegetais (KNOTHE et al., 2006, p. 9). A inviabilidade econômica para a comercialização de biodiesel puro, quando comparada ao diesel de petróleo, tem forçado alguns países a estabelecerem programas de subsídio ou de uso obrigatório nas misturas com diesel, como é o caso do Brasil.

Para identificar a concentração de biodiesel na mistura, mundialmente adotou-se uma nomenclatura composta pela letra B seguida da porcentagem em

volume do biodiesel à mistura. Por exemplo, o B5, B50 e B100 são combustíveis com uma concentração de 5%, 50% e 100% de biodiesel, respectivamente.

Inicialmente, a legislação brasileira não definiu a obrigatoriedade da adição do biodiesel ao óleo diesel de petróleo. A então Agência Nacional do Petróleo (ANP²), através de sua Resolução nº 42, de 24 de novembro de 2004 (atualmente revogada), apenas autorizou as distribuidoras de combustíveis a adicionar 2% do biocombustível em cada litro do diesel de petróleo comercializado em território nacional (BRASIL, 2004, p. 1). Poucos meses depois, a participação dos biocombustíveis na matriz energética brasileira foi incrementada, em bases econômicas, sociais e ambientais por meio do art. 1º, inciso XII da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, ficando estabelecida a obrigatoriedade da adição deste percentual de biodiesel ao diesel convencional pelo art. 2º desta mesma legislação (BRASIL, 2005, p. 8).

A última modificação legal nos percentuais de adição foi atribuída pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) através de sua Resolução nº 6, de 16 de outubro de 2009, que estabeleceu que, a partir de 1º de janeiro de 2010, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final fosse de 5%, em volume (BRASIL, 2009, p. 16).

Verifica-se, portanto, que a produção de biodiesel no Brasil tem sido incentivada, principalmente após a obrigatoriedade legal de sua adição no óleo diesel, o que garante uma demanda positiva do produto no mercado nacional.

Nos últimos anos, o consumo brasileiro de biodiesel no setor de transportes tem se equiparado ao consumo da Alemanha e da França. Em 2011, o Brasil consumiu cerca de 2.115.310 tep de biodiesel (EPE, 2012a, p. 56) ao passo que a Alemanha consumiu 2.143.929 tep e a França consumiu 2.034.500 tep neste mesmo ano (EUROBSERV'ER, 2013, p. 50).

Segundo o Boletim Mensal do Biodiesel (AGÊNCIA..., 2013a, p. 3) de abril de 2013, atualmente existem 67 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no Brasil, o que corresponde a uma capacidade total autorizada de 21.397,06 m³/dia. Destas 67 plantas, 63 possuem autorização para comercialização do biodiesel produzido, correspondendo a 20.093,04 m³/dia de capacidade autorizada para comercialização.

² Hoje denominada Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Segundo a Agência... (2013a, p. 3), há ainda 5 novas plantas de biodiesel autorizadas para construção e mais 11 plantas de biodiesel autorizadas para ampliação, sendo que, destas 11, 5 são para aumento da capacidade de produção de biodiesel e 6 são para ampliações que não alteram a capacidade final de produção de biodiesel e que possuem como objeto o aumento da tancagem, a construção de caldeiras ou a instalação de novos equipamentos. Com a finalização das obras e posterior autorização para operação, a capacidade total de produção de biodiesel autorizada poderá ser aumentada em 3.001,72 m³/dia, o que representará um acréscimo de 14% na capacidade atual.

4.3 MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

A partir do oficial incremento dos biocombustíveis na matriz energética brasileira em 2005, o Brasil tem dado grande atenção ao cultivo de vegetais oleaginosos para produção de biodiesel, tais como amendoim, dendê, mamona, girassol e soja (CÂMARA; HEIFFIG, 2006).

Nos tempos modernos, o biodiesel pode ser produzido a partir de muitas matérias-primas distintas, incluindo gorduras animais, óleos usados em frituras e até matérias graxas de alta acidez. Entretanto, do ponto de vista econômico, devem ser adotados alguns critérios para a seleção das matérias-primas, uma vez que estas representam aproximadamente 75% do custo total da produção do biodiesel (AHMAD et al., 2011a, p. 585).

Estes critérios de seleção se baseiam nos seguintes aspectos: grande teor de lipídio por área e por período de cultivo; existência de um balanço energético favorável; preço da matéria-prima compatível com a necessidade de fornecer biodiesel a preços equivalentes ao diesel; possibilidade de aproveitamento do subproduto de extração do óleo principalmente na alimentação humana ou animal; e atendimento às especificações de qualidade do produto final (TEIXEIRA, MORALES, 2006, p.92).

A partir de um ponto de vista socioeconômico e ambiental, pesquisas recentes têm focado no desenvolvimento de tecnologias para a produção de biodiesel que evitem a utilização de terras cultiváveis, a fim de extinguir o conflito

existente com o setor alimentício. É neste espaço em que se inserem as microalgas, organismos unicelulares ou coloniais clorofilados que, através do processo de fotossíntese, produzem grandes quantidades de lipídios e demais metabólitos de interesse ecológico e industrial (FERRERO, 2011, p. 1–2), como polissacarídeos, proteínas e hidrocarbonetos (ARCEO, 2012, p. 22).

As microalgas estão presentes em todos os ecossistemas presentes na Terra, não apenas nos aquáticos como também nos terrestres, representando uma grande variedade de espécies vivendo em uma larga escala de condições ambientais. Elas podem fornecer matéria-prima para diferentes tipos de combustíveis renováveis, como metano, hidrogênio, etanol, inclusive o biodiesel. Várias empresas foram criadas ou entraram neste nicho mercadológico, tanto para vender processos inteiros como para comercializar unidades-chave do processo, como fotobiorreatores otimizados ao cultivo de microalgas visando produção de biodiesel, entre outras aplicações (MATA; MARTINS; CAETANO, 2010, p. 219).

Tendo em vista que os óleos encontrados nas microalgas possuem características físico-químicas similares aos de óleos vegetais (MIYAMOTO, 1997), elas podem ser consideradas como potencial matéria-prima para a produção de biodiesel. De acordo com Carvalho (2012), o Brasil terá a partir de 2014, em Pernambuco, a primeira indústria de biodiesel a partir de algas marinhas, através de uma parceria do grupo brasileiro JB e a empresa austríaca *See Algae Technology* (SAT), que têm projeção de produzir 1,2 milhão de litros de biodiesel ao ano a partir de um hectare de algas.

A produção de biodiesel a partir de microalgas possui numerosas vantagens sobre os cultivos clássicos de oleaginosas, dentre as quais destacam-se:

- a) produção de 3 a 10 vezes mais energia por hectare (DEMIRBAS, 2010, p. 2741);
- b) o cultivo de microalgas é simples e não compete nem pelo solo nem pela água de irrigação de agriculturas tradicionais (DEFANTI; SIQUEIRA; LINHARES, 2010, p. 1);
- c) as microalgas são capazes de se adaptarem a diversos ambientes, podendo assumir vários tipos de metabolismos em respostas às mudanças das condições ambientais (MATA; MARTINS; CAETANO, 2010, p. 222). Algumas espécies crescem em água marinha ou salobra,

podendo ser alimentadas com dejetos de suinocultura e águas residuais de esgotos, por exemplo (DERNER et al., 2006, p. 1961; DEFANTI; SIQUEIRA; LINHARES, 2010, p. 1; ARCEO, 2012, p. 11);

- d) as microalgas apresentam-se em uma enorme diversidade ecológica, específica, morfológica, genética e metabólica, o que permite a seleção de espécimes mais adequados a determinadas condições, locais de cultivo e sistemas de colheita (DISMUKES et al., 2008, p. 236);
- e) o cultivo das microalgas pode ser realizado em grandes volumes de água, o que permite plantá-las e colhê-las desde um ponto de bombeamento único (FERRERO, 2011, p. 5);
- f) o cultivo de microalgas não exige aplicação de herbicidas ou pesticidas (ARCEO, 2012, p. 12);
- g) As microalgas têm crescimento sem fortes restrições climáticas ou estacionais (OHSE et al., 2007, p. 49; FERRERO, 2011, p. 5);
- h) as microalgas demonstram uma maior atividade fotossintética e capacidade de fixação de dióxido de carbono que as plantas terrestres (SCRAGG et al., 2002; DEMIRBAS, 2010, p. 2742). Segundo Arceo, (2012, p. 12), as microalgas têm capacidade de absorver até 15 vezes mais CO₂ que as florestas;
- i) a produção de biomassa de microalgas pode produzir mais da metade do oxigênio da natureza (ARCEO, 2012, p. 11);
- j) as microalgas apresentam altas concentrações de lipídios em suas estruturas. Comumente os níveis de lipídios estão entre 20 a 50% da biomassa seca (CHISTI, 2007, p. 296; HU et al., 2008, p. 622), podendo alcançar 75%, dependendo da espécie e das condições de cultivo (MATA; MARTINS; CAETANO, 2010, p. 221); e
- k) o tempo médio de duplicação de um cultivo de microalgas (24 horas) é significativamente inferior ao correspondente para os cultivos clássicos (FERRERO, 2011, p. 5). De acordo com Arceo (2012, p.13), durante a fase exponencial de crescimento, o tempo de duplicação da biomassa é de praticamente 3,5 horas, dependendo da espécie.
- l) o tempo necessário para a colheita de microalga é de aproximadamente 9 a 18 dias (LEMOS, 2012, p. 58), enquanto que as culturas vegetais

geralmente levam mais que 100 dias para chegar ao ponto de colheita (FIOREZE, 2013).

Chisti (2007, p. 296) e Mata, Martins e Caetano (2010, p. 221) apontam que se a palma, cultura de alto rendimento, fosse cultivada para atender a demanda dos Estados Unidos por combustíveis destinados ao transporte, seria necessário cerca de 10 a 22 vezes mais área, se comparado com o cultivo de microalgas para este mesmo fim. Quanto à produtividade, as microalgas de teor reduzido de óleo (30% em massa) são capazes de produzir 58.700 L/ha/ano de óleo, valor muito superior quando comparado à cultura de milho (172 L/ha/ano), soja (636 L/ha/ano), canola (974 L/ha/ano) ou mesmo palma (5.366 L/ha/ano) (CHISTI, 2007, p. 296). O Gráfico 1 elucida esta diferença de valores de produtividade lipídica existente entre as matérias-primas mencionadas:

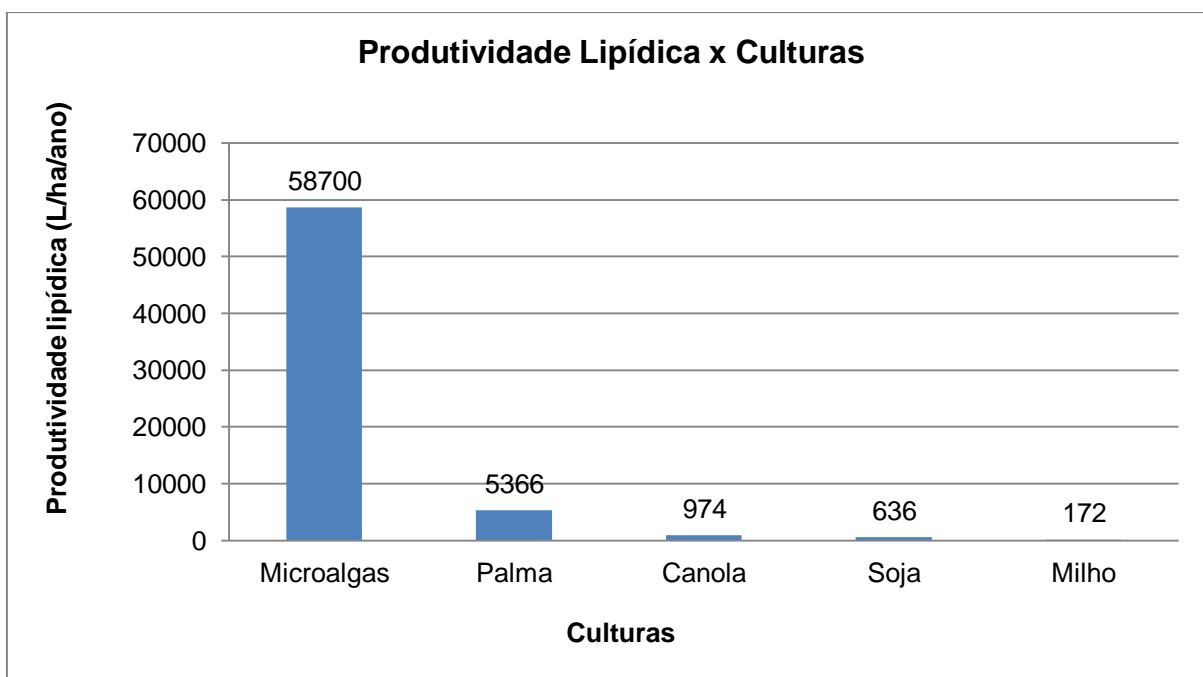


Gráfico 1 – Produtividade lipídica em diferentes matérias-primas potenciais para produção de biodiesel.

Fonte: Adaptado de Chisti (2007, p. 296).

Os desafios, portanto, estão em encontrar cepas de crescimento rápido, com alto teor lipídico e de fácil separação, em um sistema de cultivo com custo apropriado (ARCEO, 2012, p. 49) e que, após processadas, gerem um produto que

atenda às especificações de qualidade. Em outras palavras, existe a necessidade de: otimizar a produção de microalgas; aumentar a eficiência de biofixação de CO₂; aumentar a seletividade dos componentes precursores dos biocombustíveis e dos produtos de alto valor agregado; aprimorar as tecnologias de processamento da biomassa, entre outros (GRIS, 2011, p. 2).

Segundo Mata, Martins e Caetano (2010, p. 220), embora ainda não haja um custo-benefício suficiente para competir no mercado com o diesel de origem fóssil, pesquisas têm sido feitas a fim de transformar a produção de biodiesel de microalgas economicamente viável, tanto na academia como na indústria.

Arceo (2012, p. 14) aponta que o custo de produção pode ser reduzido ao usar um meio de cultivo de baixo custo, bem como uma fonte de CO₂ resultante de processo de fermentação para a fabricação de cana-de-açúcar, por exemplo.

Outra alternativa que contribui para viabilidade financeira é o aproveitamento de outros componentes das microalgas: após a extração lipídica para a produção de biodiesel, os carboidratos existentes no bolo vegetal remanescente podem ser utilizados como substrato de fermentação para a produção de bioetanol (ANTUNES; SILVA, 2010, p. 8–9). A biomassa resultante poderá também ser transformada em metano, ração animal, utilizada como adubo orgânico devido sua alta relação N:P, ou simplesmente queimada para cogeração de energia (eletricidade ou calor) (MATA; MARTINS; CAETANO, 2010, p. 219). Estas medidas permitem uma otimização do uso da biomassa potencialmente energética proveniente das microalgas, através do aproveitamento de seus coprodutos, assegurando a rentabilidade global do processo (FERRERO, 2011, p. 7).

A Figura 1 ilustra as várias maneiras de se obter diferentes biocombustíveis através da biomassa microalgal:

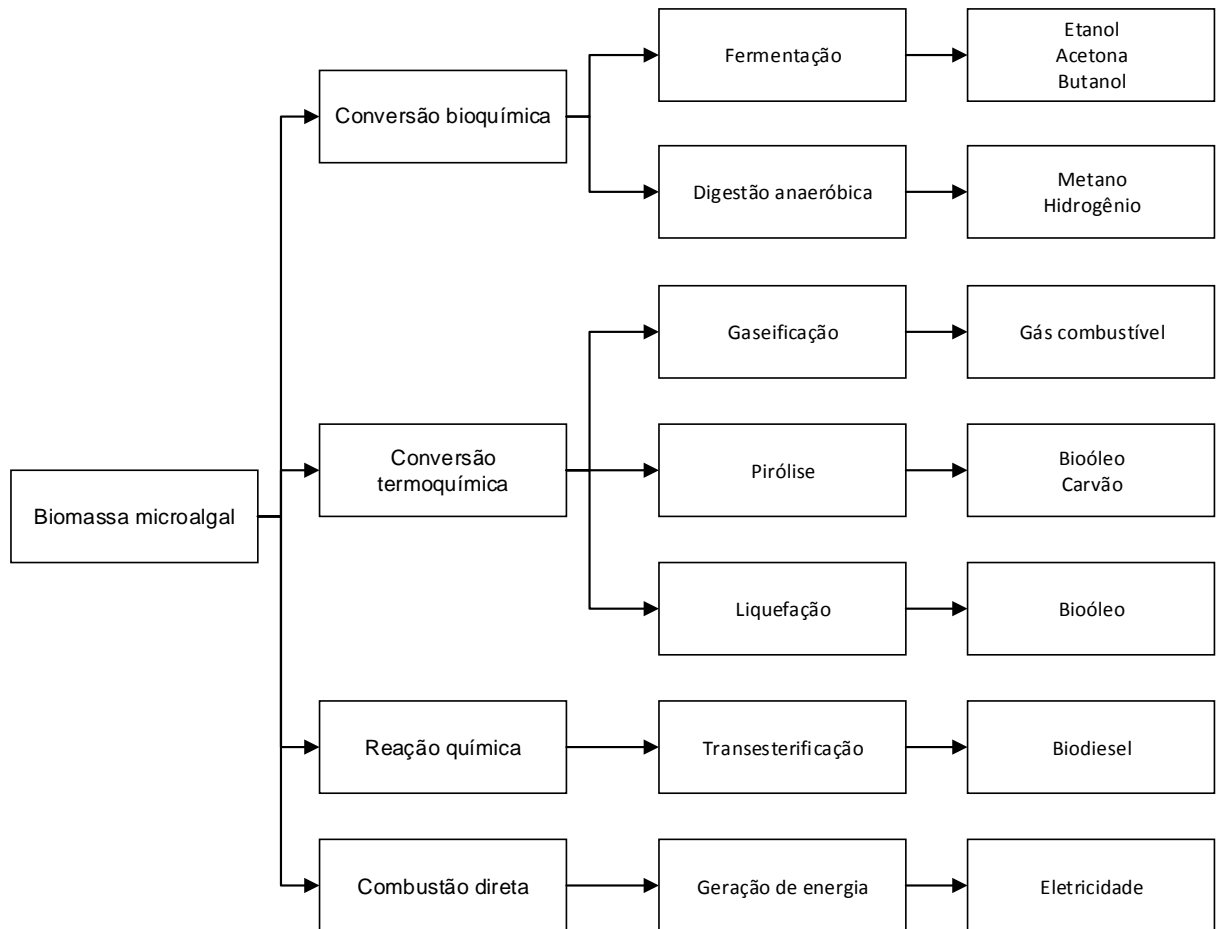


Figura 1 - Formas de se obter energia a partir da biomassa microalgal.
 Fonte: Zardo (2011, p. 11).

4.3.1 Microalgas

4.3.1.1 Classificação das microalgas

De acordo com Duarte (2010, p. 2), o termo microalgas não possui valor taxonômico, mas engloba microrganismos algais que contenham clorofila e outros pigmentos fotossintéticos. Segundo Arceo (2012, p. 23), toda alga é composta por alguns componentes como proteínas, carboidratos, lipídios e ácidos nucleicos, embora a porcentagem destes constituintes varie de acordo com a espécie.

A caracterização sistemática das microalgas implica em uma série de critérios como tipo de pigmento, natureza química dos produtos de reserva,

constituintes da parede celular (TOMASELLI, 2004, p. 10), além de aspectos citológicos e morfológicos como a ocorrência de células flageladas, a estrutura dos flagelos, os processos de formação do núcleo e da divisão celular, a presença e a caracterização de envoltório dos cloroplastos e a possível conexão entre o retículo endoplasmático e a membrana celular (DERNER et al., 2006, p. 1960). Em termos de abundância, Ohse et al. (2007, p. 46) descreveu quatro classes mais importantes:

- a) Diatomáceas (*Bacillariophyceae*): algas dominantes nos oceanos, sendo também encontradas em água salobra e doce. Cerca de 100.000 espécies são conhecidas. Possuem paredes celulares impregnadas com sílica polimerizada (frústulas). Todas as células armazenam carbono na forma de óleo natural ou na forma de um polímero de carboidratos conhecido como crisolaminarina. São células eucarióticas, com forma de vida unicelular cocóide, colônia filamentosa e outras formas. Possuem a clorofila *a* e *c*, betacaroteno e xantofilas que lhes conferem uma coloração dourado-amarronzada. A reprodução é realizada por divisão binária ou sexuada com formação de auxósporos.
- b) Algas verdes (*Chlorophyceae*): grupo especialmente abundante em água doce que possui forma de vida unicelular ou colonial e tem como principal fonte de reserva o amido, embora sob certas condições pode armazenar óleo. As algas pertencentes a este grupo possuem coloração verde, devido aos pigmentos clorofila *a* e *b*, betacaroteno e xantofilas. Sua parede celular é geralmente celulósica e sua reprodução pode ser por divisão binária, esporos assexuais ou reprodução sexual.
- c) Algas verde-azuladas (*Cyanobacteria*): células procarióticas, assemelhando-se às bactérias em estrutura e organização. Aproximadamente 2.000 espécies foram identificadas, sendo encontradas nos mais diversos habitats. Suas formas de vida podem ser unicelular, colonial ou filamentosa. Apresentam como reserva o amido das cianofíceas, glicogênio e cianoficina. Devido à presença dos pigmentos clorofila *a*, ficocianina, aloficocianina, ficoeritrina, betacaroteno

e xantofila, possuem coloração verde-azulada, verde, violeta, vermelho e castanho. Estas algas desempenham papel muito importante na fixação de nitrogênio atmosférico e podem se reproduzir por divisão binária.

- d) Algas douradas (*Chrysophyceae*): grupo de algas similar às diatomáceas, principalmente pela pigmentação e composição bioquímica. Cerca de 1.000 espécies são conhecidas, sendo encontradas principalmente em sistemas de água doce. Algas deste grupo possuem um sistema de pigmentos mais complexo (clorofila *a* e *c*, betacaroteno e xantofila), podendo ser de coloração amarela, marrom ou laranja. São células eucarióticas, sendo a maioria dos gêneros unicelulares flagelados ou colonial. A reprodução pode ocorrer por divisão binária ou sexual com formação de cisto silicoso.

4.3.1.2 Fatores que influenciam a produção da biomassa microalgal

Segundo Derner (2006, p. 1960), o crescimento de uma população microalgas é resultado de uma interação entre fatores biológicos, físicos e químicos.

Os fatores biológicos se relacionam às taxas metabólicas da espécie cultivada, o tamanho das células e a possível influência de outros organismos sobre o desenvolvimento algal (OHSE et al., 2007, p. 51–52).

Quanto aos fatores físicos, a luz e a temperatura estão relacionadas diretamente com o crescimento microalgal. A maioria das espécies de microalgas é fotoautotrófica, ou seja, retira a sua energia da luz e utiliza o carbono necessário para a construção de sua biomassa, através da fotossíntese (OHSE et al., 2007, p. 51). Portanto, devido à fundamental importância da luz para as algas, sua manutenção deve ser efetivada com cautela, de modo a encontrar um ponto ótimo de intensidade luminosa que proporcione a maior taxa fotossintética. A temperatura tem o seu principal efeito sobre processos enzimáticos. A maioria das espécies de algas sobrevive numa ampla faixa térmica, porém, só há incremento na síntese orgânica em determinada faixa térmica, considerada a faixa ótima de crescimento, a

qual varia de acordo com a espécie algal (OHSE et al., 2007, p. 51). Estes autores afirmam ainda que a aeração, o tamanho e a forma dos tanques também podem influenciar o desenvolvimento das microalgas.

Do ponto de vista químico, a disponibilidade de nutrientes, a salinidade e o pH interferem no crescimento das microalgas (DERNER et al., 2006, p. 1961; OHSE et al., 2007, p. 52). Para as microalgas apresentarem um ótimo crescimento são necessários macronutrientes (C, N, O, H, Ca, Mg, S e K) e micronutrientes (Mn, Mo, Fe, Co, Cu, Zn, Se e B), além de que, algumas espécies necessitam da adição de certas vitaminas ou de substâncias específicas ao meio de cultura. Os nutrientes mais utilizados pelas microalgas são o nitrogênio e o fósforo, embora o carbono seja considerado o macronutriente mais importante (OHSE et al., 2007, p. 51–52).

Embora as condições ótimas de desenvolvimento possam variar de acordo com a espécie, Lavens e Sorgeloos (1996, p. 10) apresentam uma configuração generalizada de algumas condições para o cultivo de microalgas (Tabela 3).

Tabela 3 - Configuração generalizada das condições para o cultivo de microalgas.

Parâmetros	Faixa de alcance	Faixa ótima
Temperatura (°C)	16 – 27	18 - 24
Salinidade (g.L ⁻¹)	12 – 40	20 - 24
Intensidade de luz (lux)	1.000 – 10.000 (depende do volume e da densidade)	2.500 – 5.000
Fotoperíodo (claro:escuro, horas)	-	16:8 (mínimo)
	-	24:0 (máximo)
pH	7 – 9	8,2 - 8,7

Fonte: Lavens e Sorgeloos (1996, p. 10).

Segundo Oliveira (2012, p. 24), existem diversos meios de cultura que fornecem quantidades apropriadas de nutrientes às microalgas. Para fins de produção microalgal em escala de laboratório utilizam-se normalmente sais de pureza pró-análise (p.a.), enquanto que em cultivos de grande escala os meios podem ser preparados de fontes residuais e/ou comerciais de composição nutricional conhecida.

Os meios de cultura comumente empregados nos estudos de produção de microalgas são: F/2 (*Guillard*), BG-11 (*Blue-Green Medium*) e BBM (*Bold's Basal*

Medium), cujas composições estão demonstradas nas Tabelas 4, 5 e 6, respectivamente.

Tabela 4 - Composição final do meio F/2 (*Guillard*).

Nutrientes	Concentração final (mg/L)
NaNO ₃	75
NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O	5
Na ₂ SiO ₃ .9H ₂ O	30
Na ₂ C ₁₀ H ₁₄ O ₈ N ₂ .H ₂ O (Na ₂ EDTA)	4,36
CoCl ₂ .6H ₂ O	0,01
CuSO ₄ .5H ₂ O	0,01
FeCl ₃ .6H ₂ O	3,15
MnCl ₂ .4H ₂ O	0,18
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0,006
ZnSO ₄ .8H ₂ O	0,022
Tiamina HCl	0,1
Biotina	0,0005
B ₁₂	0,0005

Fonte: Adaptado de Lavens e Sorgeloos (1996, p. 12).

Tabela 5 - Composição final do meio BG-11 (*Blue-Green Medium*).

Nutrientes	Concentração final (mg/L)
NaNO ₃	1500
NaCl	15000
K ₂ HPO ₄	40
MgSO ₄ .7H ₂ O	75
CaCl ₂ .H ₂ O	36
Na ₂ CO ₃	20
Ácido cítrico	6
Citrato férrico de amônio	6
EDTA (1 mg)	1
Micronutrientes (*)	1 ml/L

* H₃BO₃: 2860 mg/L; MnCl₂.4H₂O: 1810 mg/L; ZnSO₄.7H₂O: 222 mg/L; Na₂MoO₄.2H₂O: 390 mg/L; CuSO₂.5H₂O: 79 mg/L; Co(NO₃)₂.6H₂O: 49,4 mg/L.

Fonte: Adaptado de Melo (2008, p. 29).

Tabela 6 – Composição final do meio BBM (*Bold's Basal Medium*).

(continua)

Nutrientes	Concentração final (mg/L)
NaNO ₃	250
CaCl ₂ .2H ₂ O	25
MgSO ₄ .7H ₂ O	75
K ₂ HPO ₄	75
KH ₂ PO ₄	175
NaCl	25
EDTA anidro	50
KOH	31
FeSO ₄ .7H ₂ O	4,98
H ₂ SO ₄ (concentrado)	1ml/L
H ₃ BO ₃	11,42

Tabela 6 - Composição final do meio BBM (*Bold's Basal Medium*).
(continuação)

Nutrientes	Concentração final (mg/L)
ZnSO ₄ .7H ₂ O	8,82
MnCl ₂ .4H ₂ O	1,44
MoO ₃	0,71
CuSO ₄ .5H ₂ O	1,57
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	0,49

Fonte: BOLD (1949).

De modo geral, tem sido constatado por diversos autores que a deficiência de nitrogênio e enxofre nos meios de cultivo influencia positivamente a síntese lipídica em diversas espécies de microalgas, proporcionando incremento do conteúdo de lipídios e ácidos graxos. Já a deficiência de fósforo gerou resultados controversos: aumento do teor lipídico em algumas espécies e redução em outras (SAHA; UMA; SUBRAMANIAN, 2003; KHOZIN-GOLDBERG; COHEN, 2006, VERMA et al., 2010). Lemos (2012, p. 56) aponta que a taxa nitrato:fósforo ideal para *Scenedesmus sp* é 16:1, o que permite que esta cultura de microalgas produza carboidratos, triglicerídeos saturados e lipídios neutros, além de reduzir o teor de ácidos graxos polinsaturados.

Segundo Lemos (2012, p. 55), o aumento na porcentagem de lipídios totais nas células ocorre na fase estacionária de crescimento. Para diferentes gêneros de microalgas os teores lipídicos são menores na fase exponencial de crescimento, devido à alta demanda de energia, mas tendem a aumentar na fase estacionária, quando as células passam acumular reservas energéticas devido à limitação de nutrientes no meio.

Azeredo (2012, p. 19) enfatiza sobre a necessidade de se maximizar a eficiência de conversão de energia luminosa pelas microalgas, uma vez que a produtividade de biodiesel a partir de microalgas é intimamente dependente do cultivo desta matéria-prima.

Segundo Azeredo (2012, p. 19), a eficiência da fotossíntese depende de diversas variáveis, tanto em termos de *design* dos sistemas de produção, como a profundidade e hidráulica das lagoas, quanto em relação a fatores bióticos, como as espécies utilizadas; e abióticos, como a temperatura, o aporte de CO₂, o pH, entre outros. Sendo assim, a produtividade pode apresentar grande variabilidade,

principalmente em função das diferentes localidades do globo onde se deseja realizar o cultivo da microalga com fim à produção de biodiesel.

De acordo com Weyer et al. (2010 apud Azeredo, 2012, p. 20) a eficiência máxima teórica da fotoconversão em qualquer organismo fotossintetizante é igual a 26,7% em relação à porcentagem da radiação solar utilizável pela fotossíntese (PAR) que, por sua vez, corresponde em média a 43% da radiação solar que chega à superfície do planeta.

Entretanto, a melhor eficiência de fotoconversão atingida experimentalmente por microalgas e reportada na literatura foi de 10%, sendo que os resultados mais comuns apresentam 6,3% de eficiência (AZEREDO, 2012, p. 20).

De acordo com Zemke et al. (2010 apud Azeredo, 2012, p. 21), a taxa de conversão de luz solar em biomassa, em termos de massa por área por tempo, considerando a disponibilidade plena de nutrientes, depende de quatro fatores gerais:

- i) densidade de energia fornecida pela luz (E_d);
- ii) eficiência na qual a luz solar é transmitida para as microalgas (σ);
- iii) eficiência na qual as microalgas convertem a energia luminosa em biomassa (E_f);
- iv) conteúdo energético das microalgas por unidade de biomassa (E_b).

Sendo assim, a taxa de produção de microalgas pode ser descrita conforme indicado na Equação 1:

$$P_a = \frac{E_d \cdot PAR \cdot \sigma \cdot E_f}{E_b}$$

(Equação 1)

onde:

P_a = taxa de produção de biomassa por área por tempo ($\text{Kg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$);

E_d = densidade de energia fornecida pela luz solar ($\text{MJ}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$);

PAR = porcentagem de radiação absorvida pelos organismos fotossintetizantes em relação a toda radiação solar que chega a superfície do planeta (%);

σ = eficiência na qual a luz solar é transmitida para as microalgas (%);

E_f = eficiência na qual as microalgas convertem a energia luminosa em biomassa (%);

E_b = conteúdo energético por unidade de biomassa (MJ/Kg).

4.3.1.3 Composição lipídica das microalgas

Segundo Ohse et al. (2007, p. 50), a concentração de cada componente bioquímico das microalgas é variável em função da natureza dos organismos, das condições empregadas no cultivo e do próprio estado fisiológico da cultura, o que possibilita a obtenção de diferentes composições químicas para uma mesma espécie em função da manipulação de alguns fatores.

Os lipídios compreendem um conjunto de substâncias químicas que são caracterizadas pela sua alta solubilidade em solventes orgânicos e baixa solubilidade em água. A natureza física dos lipídios e sua consequente nomenclatura são comandadas pelo comprimento da cadeia, pelo grau de insaturação e pela distribuição dos radicais (ARCEO, 2012, p. 24).

De acordo com Bobbio e Bobbio (1995 apud Arceo, 2012, p. 25) os lipídios podem ser classificados em três grupos, de acordo com a natureza do ácido e do álcool que os formam:

- a) Simples: ésteres de ácidos graxos com algum tipo de álcool, podendo ser glicerídeos (ésteres de glicerol, que são os óleos e as gorduras) ou cerídeos (ésteres de alcoóis acíclicos superiores, que são as ceras);
- b) Compostos: apresentam além dos elementos contidos nos lipídios simples (C, H e O), átomos de nitrogênio e fósforo. Dividem-se em fosfolipídios (ésteres de ácidos graxos, ácido fosfórico e álcool) e glicolipídeos (ésteres de ácidos graxos, carboidrato e álcool); e
- c) Derivados: obtidos por hidrólise de lipídios simples e compostos, incluindo substâncias como ácidos graxos, alcoóis, hidrocarbonetos, vitaminas lipossolúveis, pigmentos e compostos nitrogenados.

O óleo das microalgas é composto principalmente pela mistura de ácidos graxos insaturados, embora também estejam presentes os ácidos graxos saturados, porém em menor proporção (BJERK, 2012, p. 18). Segundo Arceo (2012, p. 25), em algumas espécies, os ácidos graxos polinsaturados representam entre 25 e 60% dos lipídios totais, como indicado na Tabela 7, a qual expõe a composição de ácidos graxos em algumas espécies de microalgas. Os dados apresentados representam generalidades, portanto desvios devem ser esperados. Esta considerável quantidade de ácidos graxos polinsaturados facilita a oxidação do biodiesel durante seu armazenamento, limitando assim sua utilização (BRENNAN; OWENDE, 2010, p. 571). Desta forma, torna-se preferível a escolha de uma espécie de microalga com uma proporção majoritária de ácidos graxos saturados, a fim de garantir um produto de melhor qualidade. Neste sentido, pela análise estrita da Tabela 7, verifica-se que as espécies mais promissoras são: *Trichodesmium erythraeum*, com 27 a 50% dos ácidos graxos totais presentes em cadeia saturada de 10 carbonos; *Chlorella sorokiniana*, com 40% presentes em cadeia de 16 carbonos; e *Emiliana huxleyi*, com 35% presentes em cadeia de 14 carbonos.

Segundo Borges (2010, p. 4), através de indução, muitas espécies de microalgas podem acumular quantidades substanciais de lipídios, o que permite uma produção significativa de biodiesel, por exemplo.

As microalgas produzem mais óleo do que algumas oleaginosas, como a palma, a mamona, o girassol, o dendê, o milho, a canola e a soja (CHISTI, 2007, p. 296). Comumente os níveis de lipídios nas microalgas estão entre 20 a 50% da biomassa seca (CHISTI, 2007, p. 296; HU et al., 2008, p. 622), podendo alcançar 75%, dependendo da espécie (MATA; MARTINS; CAETANO, 2010, p. 221). Autores mais otimistas como Arceo (2012, p. 23) e Spolaore et al. (2006, p. 88) chegam a afirmar que, se as microalgas forem cultivadas sob certas condições, podem atingir níveis lipídicos de 85% e 90%, respectivamente.

Entretanto, Chen (2011, p. 72) destaca que o teor de lipídios não é o único fator que determina a capacidade de produção de óleo de microalgas. Segundo o autor, o teor de lipídios e a produção de biomassa precisam ser considerados simultaneamente. Assim, a produtividade lipídica, que representa os efeitos combinados destes dois fatores mencionados, é o índice de desempenho mais adequado para indicar a capacidade de produtiva de lipídios por uma microalga.

A Tabela 8 apresenta a produtividade e teor lipídico de diversas espécies de microalgas submetidas a diferentes condições de cultivo, na qual pode ser constatado que as espécies *Chlorella sp.*, *Neochloris oleoabundans* e *Nannochloris sp.* são as que apresentam maiores produtividades lipídicas no cultivo fototrófico, com valores máximos de 178,8, 133,0 e 109,3 mg/L/d, respectivamente.

Contudo, a espécie que mais se destaca é a *Chlorella protothecoides* que, quando submetida às condições de cultivo heterotrófico, tem alta produtividade lipídica (entre 1840,0 e 1881,3 mg/L/d).

Tabela 7 - Composição dos ácidos graxos de algumas espécies de microalgas (percentual dos ácidos graxos totais).

Ácidos graxos	Bacillariophyceae		Eustigmatophyceae		Chlorophyceae			Haptophyceae		Pinguiphyceae		Cyanophyceae		Cryptophyceae		
	B.a	C.sp	N.sp	M.s	C.s	C.v	P.i	E.h	I.g	P.p	G.c	A.sp	T.e	H.b	R.I	
Saturados	C10:0												27 - 50			
	C11:0												2 - 5			
	C14:0	32,0	23,6	6,9	2,3			35,1	23,1	18,7	22,0	29 - 34	7,21	2,0	18,0	
	C14:2											9 - 13				
	C15:0							2,2	1,1				1,2			
	C16:0	5,0	9,2	19,9	20,2	40,0	18,0	9,1	5,1	14,0	3,7	4,4	11 - 17	13,3	13,1	
	C17:0		2,0													
	C18:0				0,6			2,1	1,0	1,1			1 - 2	2 - 6		2,2
Monoinsaturados	C16:1 ω5											5 - 7				
	C16:1 ω7	27,0	36,5	27,4	26,9	4,0	5,0	0,7		2,0	3,5	4,0	4,7	13,0	5,0	
	C16:1 ω9				3,6					1,0		36 - 39				
	C18:1ω7							5,9	1,0	1,0						
	C18:1ω9		3,0	1,7	4,5	5,0	9,2	9,2	14,3	13,0	1,3	6,6	1 - 2	3 - 7	2,0	10,1
	C18:1 ω13												1 - 4			
	C20:1														18,0	
Polinsaturados	C16:2 ω4		6,0					0,6						3,0	6,1	
	C16:2 ω7	2,0	0,9			11,0	12,0			1,0						
	C16:3	8,0	2,6			17,0	2,1									
	C18:2 ω6			3,5	2,0	36,0	43,0	9,3	2,1	5,0	1,8	3,9	1 - 2		2,2	
	C18:3 ω3		0,5	0,7		23,0	10,0	1,0	7,0				6 - 19	11,0	16,0	
	C18:3 ω6		0,9		1,0			0,6		7,0	1,1					
	C18:4 ω3		0,6	4,2				1,2	8,0	10,0				30,0	23,0	
	C18:5 ω3								10,0							
	C20:4 ω6		4,1					58,9			2,9	5,5				
	C20:5 ω3	26,0	8,0	34,9	37,1						56,0	39,2		11,0	13,0	
	C22:5 ω3								1,0			13,3	1,0			
	C22:6 ω3		1,0						11,0	14,0						

Fonte: Adaptado de Hu et al. (2008, p. 625). Abreviação das espécies de microalgas: B.a., *Biddulphia aurica* (ORCUTT; PATTERSON, 1975); C.sp. *Chaetoceros* sp. (RENAUD et al., 2002); N.sp., *Nannochloropsis* sp. (SUKENIK, 1999); M.s., *Monodus subterraneus* (COHEN, 1999); C.s., *Chlorella sorokiniana* (PATTERSON, 1970); C.v., *Chlorella vulgaris* (HARRIS; HARRIS; JAMES, 1965); P.i., *Parietochloris incise* (KNOZIN-GOLDBERG et al., 2002); E.h., *Emiliania huxleyi* (VOLKMAN et al., 1981); I.g., *Isochrysis galbana* (VOLKMAN et al., 1981); P.p., *Phaeomonas parva* (KAWACHI et al., 2002); G.c., *Glossomatrix chrysoplasta* (KAWACHI et al., 2002); A.sp., *Aphanocapsa* sp., (KENYON, 1972); S.p., *Spirulina platensis* (MÜHLING; BELAY; WHITTON, 2005); T.e., *Trichodesmium erythraeum* (PARKER et al., 1967); H.b., *Hemiselmis brunescens* (CHUECAS; RILEY, 1969); R.I., *Rhodomonas lens* (BEACH et al., 1970).

Tabela 8 - Produtividade e teor lipídico de diferentes espécies de microalgas sob diferentes condições de cultivo.

Espécies de microalgas	Condições de cultivo	Produtividade de biomassa (g/L/d)	Conteúdo lipídico (% em peso seco)	Produtividade lipídica (mg/L/d)	Referência
<i>Chaetoceros muelleri</i>	Fototrófico	0,07	33,6	21,8	Rodolfi et al. (2009)
<i>Chlorella emersonii</i>	Fototrófico	0,03 - 0,05	29,0 - 63,0	8,1 - 49,9	Illman et al. (2000)
<i>Chlorella protothecoides</i>	Heterotrófico	4,0 - 4,4	43,0 - 46,0	1840,0 – 1881,3	Cheng et al (2009)
<i>Chlorella sorokiniana</i>	Fototrófico	0,23	19,3	44,7	Rodolfi et al. (2009)
<i>Chlorella sp.</i>	Fototrófico	0,37 - 0,53	32,0 - 34,0	121,3 - 178,8	Chiu et al. (2008)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Fototrófico	0,03 - 0,04	18,0 - 40,0	5,4 - 14,9	Illman et al. (2000)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Heterotrófico	0,08 - 0,15	23,0 - 36,0	27,0 - 35,0	Liang et al. (2009)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Mixotrófico	0,09 - 0,25	21,0 - 34,0	22,0 - 54,0	Liang et al. (2009)
<i>Chlorococcum sp.</i>	Fototrófico	0,28	19,03	53,7	Rodolfi et al. (2009)
<i>Dunaliella tetriolecta</i>	Fototrófico	0,10	60,6 - 67,8	60,6 - 69,8	Takagi et al. (2006)
<i>Elipsoidion sp.</i>	Fototrófico	0,17	27,4	47,3	Rodolfi et al. (2009)
<i>Isochrysis sp.</i>	Fototrófico	0,14	27,4	37,8	Rodolfi et al. (2009)
<i>Monodus subterraneus</i>	Fototrófico	0,19	16,1	30,4	Rodolfi et al. (2009)
<i>Nannochloris sp.</i>	Fototrófico	0,04 - 0,35	29,9 - 40,3	15,6 - 109,3	Takagi, Karseno e Yoshida (2006)
<i>Nannochloropsis sp.</i>	Fototrófico	0,17	35,7	60,9	Rodolfi et al. (2009)
<i>Neochloris oleoabundans</i>	Fototrófico	0,31 - 0,63	7,0 - 40,3	38,0 - 133,0	Li et al. (2008)
<i>Pavlova lutheri</i>	Fototrófico	0,14	35,5	50,2	Rodolfi et al. (2009)
<i>Pavlova salina</i>	Fototrófico	0,16	30,9	49,4	Rodolfi et al. (2009)
<i>Phaedactylum tricornutum</i>	Fototrófico	0,24	18,7	44,8	Rodolfi et al. (2009)
<i>Porphyridium cruentum</i>	Fototrófico	0,37	9,5	34,8	Rodolfi et al. (2009)
<i>Scenedesmus obliquus</i>	Fototrófico	0,09	17,7	15,9	Gouveia e Oliveira (2009)
<i>Scenedesmus obliquus</i>	Mixotrófico	0,10 - 0,51	6,6 - 11,8	11,6 - 58,6	Mandal e Mallick (2009)
<i>Scenedesmus quadriculata</i>	Fototrófico	0,19	18,4	35,1	Rodolfi et al. (2009)
<i>Scenedesmus sp.</i>	Fototrófico	0,26	21,1	53,9	Rodolfi et al. (2009)
<i>Skeletonema costatum</i>	Fototrófico	0,08	21,1	17,4	Rodolfi et al. (2009)
<i>Skeletonema sp.</i>	Fototrófico	0,09	31,8	27,3	Rodolfi et al. (2009)
<i>Tetraselmis sp.</i>	Fototrófico	0,30	14,7	43,4	Rodolfi et al. (2009)
<i>Tetraselmis suecica</i>	Fototrófico	0,28	12,9	36,4	Rodolfi et al. (2009)

Fonte: Adaptado de Chen (2011, p. 73).

4.4 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE MICROALGAS

O processo de produção de biodiesel a partir de microalgas pode ser seccionado em várias etapas, como indicado na Figura 2.

Inicia-se com a seleção das espécies de microalgas e a implementação do sistema de cultivo microalgal. Em seguida, após o crescimento da cultura microalgal, a biomassa é colhida e processada para a extração do óleo que, após reação química, produz o biodiesel (CAROLINO, 2011, p. 6).

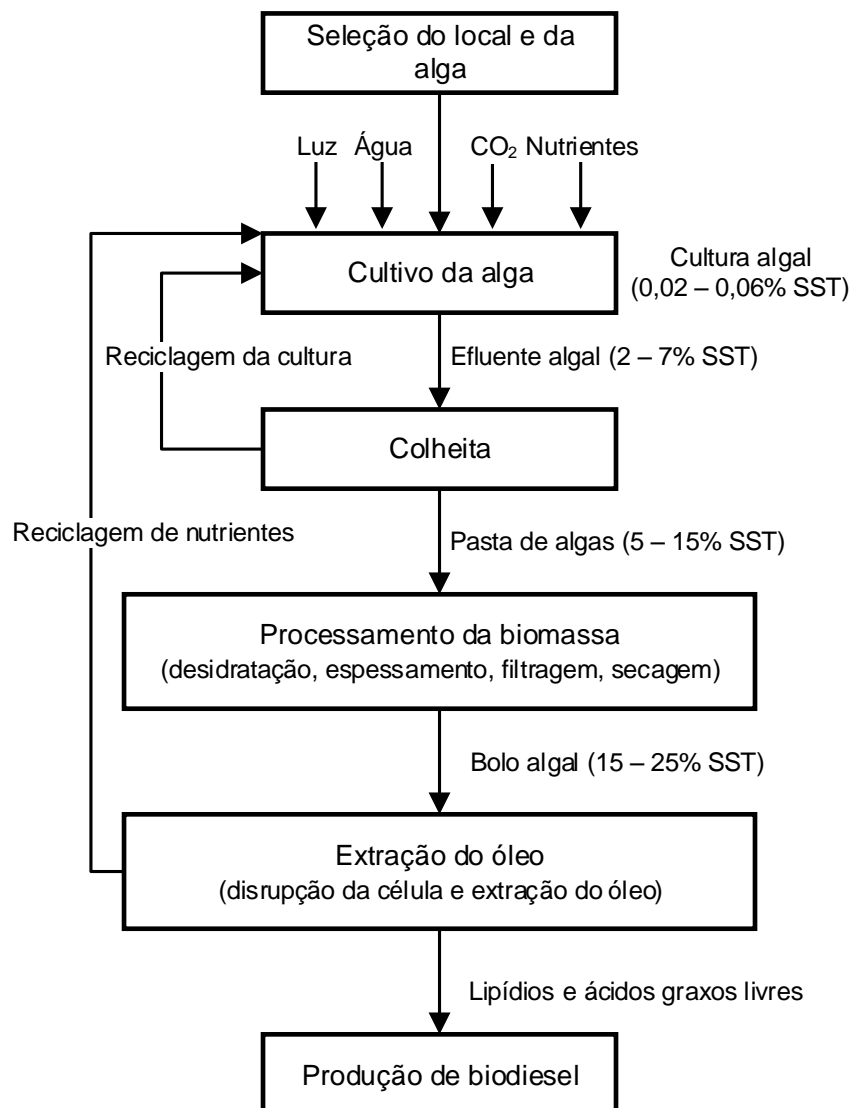


Figura 2 - Etapas do processo de produção de biodiesel a partir de microalgas.
 Fonte: Adaptado de Mata, Martins e Caetano (2010, p. 222).

Neste presente trabalho, o processo de produção de biodiesel a partir de microalgas foi didaticamente apresentado em cinco fases: cultivo de microalgas; recuperação da biomassa microalgal; conservação e secagem da biomassa; ruptura celular e extração de lipídios; e reação de produção de biodiesel.

Sendo assim, os tópicos subsequentes apresentam discussões relacionadas a cada etapa do processo produtivo de biodiesel a partir de microalgas.

4.4.1 Cultivo de Microalgas

4.4.1.1 Quanto às condições de cultivo

De acordo com Chen et al. (2011, p. 72) e Bjerk (2012, p. 17), o crescimento e a composição das microalgas são definidos pelas condições de cultivo. As características das principais formas de cultivo estão apresentadas na Tabela 9:

Tabela 9 - Características das condições de cultivo.

Condição de cultivo	Fonte de energia	Fonte de carbono
Fototrófico	Luz	Inorgânico
Heterotrófico	Composto orgânico	Orgânico
Mixotrófico	Luz ou composto orgânico	Inorgânico ou orgânico
Foto-heterotrófico	Luz	Orgânico

Fonte: Adaptado de Chen et al. (2011, p. 74).

O cultivo fototrófico é o mais comumente empregado no crescimento de microalgas. Esta condição ocorre quando as microalgas utilizam a luz (natural ou artificial) como fonte de energia e o carbono inorgânico (dióxido de carbono, por exemplo) como fonte de carbono para formar energia química através da fotossíntese (BORGES, 2010, p. 7).

O cultivo heterotrófico representa a utilização de composto orgânico tanto como fonte de energia quanto como fonte de carbono pelas microalgas (MATA;

MARTINS; CAETANO, 2010, p. 223). Neste tipo de cultivo não há necessidade de luz, uma vez que os compostos orgânicos, tais como glicose, acetato, glicerol, frutose, sacarose, lactose e galactose a substituem, atuando como fonte de energia (CHEN et al., 2011, p. 72).

Quando as microalgas utilizam tanto composto orgânico como carbono inorgânico como fonte de carbono para seu crescimento, tem-se o cultivo mixotrófico. Neste sistema, as microalgas são capazes de viver em condições fototróficas ou heterotróficas, ou ambas. O dióxido de carbono liberado na respiração das microalgas é reutilizado como fonte de carbono pelas fototróficas (CHEN et al., 2011, p. 72).

No cultivo foto-heterotrófico, as microalgas necessitam de luz como fonte de energia e de composto orgânico como fonte de carbono. A principal diferença entre o cultivo mixotrófico e o foto-heterotrófico é que o último necessita de luz como fonte de energia, enquanto que o cultivo mixotrófico pode utilizar apenas compostos orgânicos para este mesmo propósito (CHEN et al., 2011, p. 72).

Uma breve análise acerca dos sistemas de cultivo foi descrita por Chen et al. (2011, p. 72):

- a) Embora o cultivo heterotrófico resulte em uma elevada produtividade lipídica quando comparada a outras condições de cultivo, pode haver contaminação muito facilmente, principalmente em sistemas abertos, causando problemas de produção em larga escala. Além disso, do ponto de vista econômico, o custo de uma fonte de carbono orgânico também é maior.
- b) O cultivo fototrófico é promissor porque as microalgas podem fixar o gás carbônico originados em fábricas, por exemplo, e convertê-los em óleo. Mesmo que a produtividade de óleo neste tipo de cultivo seja significativamente inferior ao cultivo heterotrófico, o baixo custo para aumento da escala produtiva torna este método muito atraente.
- c) Há pouca informação na literatura sobre a utilização de cultivos mixotrófico e foto-heterotrófico para produção de óleo de microalgas, mas essas duas condições de cultivo também são limitadas por risco de

contaminação e exigências de luz, podendo exigir um projeto especial de fotobiorreator, aumentando assim o custo de operação.

4.4.1.2 Quanto às técnicas de cultivo

De acordo com Lavens e Sorgeloos (1996, p. 18), as microalgas podem ser cultivadas utilizando uma grande variedade de métodos, desde os mais estreitamente controlados, como os laboratoriais, até os menos previsíveis, como os tanques ao ar livre. Segundo os autores, as técnicas de cultivo podem ser descritas por meio das seguintes terminologias:

- **Interno / Externo:** o sistema de cultivo interno permite o controle de iluminação, temperatura, níveis de nutrientes e contaminação e competição com predadores, enquanto que no sistema de cultivo externo (tanques a céu aberto) é muito difícil realizar o crescimento de microalgas específicas por muito tempo;
- **Aberto / Fechado:** o cultivo aberto, como lagoa e tanque descoberto, é mais facilmente contaminado do que recipiente de cultura fechado, como tubos, frascos, sacos, etc;
- **Estéril / Contaminado:** culturas estéreis são livres de organismos estranhos e exigem uma esterilização mais rigorosa de todas as vidrarias, meios de cultura e recipientes, a fim de evitar contaminação. Para aplicações em grande escala (comerciais), o controle de contaminação se torna impraticável, tanto que, em alguns casos, são utilizadas águas de reúso ou efluentes na composição parcial ou total do meio de cultivo.
- **Batelada / Contínuo / Semicontínuo:** o cultivo em batelada consiste em promover o crescimento das células microalgais em pequenos volumes até atingirem a fase estacionária e então transferi-las para volumes cada vez maiores, de forma gradativa. O cultivo contínuo pode ocorrer de duas formas: diluindo ou concentrando as culturas (controle da densidade celular das microalgas no meio) ou mantendo o fornecimento de

quantidades predeterminadas de nutrientes (controle da taxa de crescimento das microalgas). O cultivo semicontínuo consiste em realizar a colheita periódica da cultura microalgal desenvolvida (em sistemas internos ou externos) e, posteriormente, reajustar a cultura remanescente para que as microalgas cresçam novamente e possam ser colhidas quando atingirem o nível de crescimento desejado.

Sendo assim, verifica-se que o cultivo de microalgas pode ser executado em diversos sistemas, com volumes e características diferentes. Dentre os sistemas abertos, destacam-se *raceway ponds* (tanques de recirculação a céu aberto), lagos e lagoas naturais ou artificiais e sistema *turf scrubber*³. O fotobiorreator se sobressai como principal sistema fechado de cultivo microalgal (BJERK, 2012, p. 18). A Figura 3 ilustra os dois tipos de sistemas mencionados (aberto e fechado).

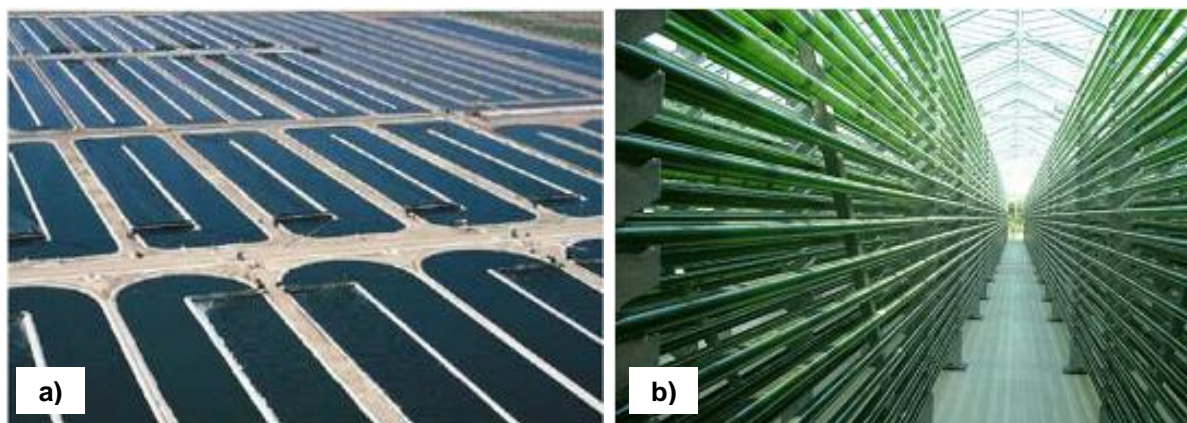


Figura 3 - Sistemas de cultivo de microalgas: (a) sistemas abertos, cultivo em tanques a céu aberto; e (b) sistemas fechados, cultivo em fotobiorreatores.
Fonte: OLIVEIRA, 2009, p. 29.

Do ponto de vista operacional, diversas literaturas apresentam comparações entre sistemas abertos e fechados para cultivo de microalgas. O Quadro 1 apresenta uma compilação delas:

³ “Consiste na utilização de uma comunidade de espécies de algas filamentosas, bactérias, fungos entre outras associadas, que se desenvolvem sobre uma tela por onde flui uma solução com excesso de nutrientes” (BJERK, 2012, p. 19).

Sistemas de cultivo de microalgas	Sistemas fechados (fotobiorreatores)	Sistemas abertos (tanques)
Start-up	2 a 4 semanas	6 a 8 semanas
Controle da contaminação	Fácil	Difícil
Risco de contaminação	Reduzido	Alto
Esterilidade	Possível	Nenhuma
Ação de chuvas	Insignificante	Afeta a produção
Controle do processo	Fácil	Difícil
Controle das espécies	Fácil	Difícil
Mistura	Uniforme	Muito baixa
Regime operacional	Batelada ou semicontínuo	Batelada ou semicontínuo
Espaço requerido	Depende da produtividade	Depende da produtividade
Razão área/volume	Alta (20 – 200 m ⁻¹)	Baixa (5 –10 m ⁻¹)
Densidade populacional (células algais)	Alta	Baixa
Investimento	Alto	Baixo
Custo operacional	3 a 10 vezes mais caro	Tanques < Fotobiorreatores
Reprodutividade dos parâmetros	Fácil	Difícil
Eficiência de utilização da luz	Alta	Baixa
Controle da temperatura	Temperatura mais uniforme	Difícil
Produtividade	3 a 5 vezes mais produtivo	Baixa
Perda de água	Depende da refrigeração	Depende da refrigeração
Tensão hidrodinâmica nas algas	Baixa a Alta	Muito baixa
Evaporação em crescimento médio	Baixo	Alto
Controle de transferência gasosa	Alto	Baixo
Perda de CO ₂	Depende do pH, alcalinidade, etc.	Depende do pH, alcalinidade, etc.
Inibição por O ₂	Possível	Tanques < Fotobiorreatores
Concentração da biomassa	3 a 5 vezes maior	Tanques < Fotobiorreatores
Qualidade da biomassa	Alta	Baixa
Ampliação da escala	Difícil	Difícil

Quadro 1 - Comparativo entre sistemas fechados e abertos para o cultivo de microalgas.
Fonte: Mata, Martins e Caetano (2010, p. 226); Arceo (2012, p. 37); Demirbas (2010, p. 2741).

Segundo Antunes e Silva (2010, p. 24), a engenharia genética configura-se como uma solução para ultrapassar a morosidade do processo de seleção das características mais favoráveis ao cultivo de microalgas destinadas à produção de biocombustíveis. Entretanto, apesar dos recentes progressos nas abordagens biotecnológicas, o potencial da engenharia genética só seria inteiramente alcançado se as técnicas de reprodução das espécies mais significativas estiverem solidamente estabelecidas a fim de possibilitar a combinação das características genéticas mais desejáveis. Além disso, Mata, Martins e Caetano (2010, p. 221)

salienta que estes avanços promissores devem ser vistos com cautela, pois as algas transgênicas podem ser consideradas como uma potencial ameaça ao ecossistema e, portanto, provavelmente serão vetadas em sistemas de cultivo a céu aberto.

4.4.2 Recuperação da Biomassa Microalgal

A recuperação da biomassa microalgal pode corresponder entre 20 e 30% do custo total da produção da biomassa. A fim de remover grande quantidade de água e obter grande volume de biomassa microalgal, ou seja, a desejada separação sólido-líquido, pode-se optar por diferentes métodos de colheita, sejam eles físicos, químicos ou biológicos (MATA; MARTINS; CAETANO, 2010, p. 224).

Os métodos mais habituais incluem sedimentação, centrifugação, filtração e ultrafiltração, por vezes otimizados com uma etapa preliminar de floculação e coagulação ou flotação (CHEN et al., 2011, p. 77).

Brennan e Owende (2010, p. 566) divide a colheita das microalgas em um processo de duas etapas:

- i) colheita de grandes quantidades, destinada a separação da biomassa a partir da suspensão, empregando técnicas de floculação, flotação ou sedimentação por gravidade; e
- ii) espessamento, cujo objetivo é concentrar a pasta de microalgas por meio de técnicas como centrifugação, filtração ou agregação ultrassônica.

Na comparação de diferentes técnicas de recuperação da biomassa microalgal realizada por Golueke e Oswald (1965 apud Chen et al., 2011, p. 79), na qual envolveu filtração, flotação, centrifugação, precipitação, troca iônica, eletroforese e ultrassom, foi concluído que apenas a centrifugação e a precipitação química são opções economicamente viáveis, tendo a centrifugação uma sutil preferência pela eficiência de separação.

A escolha da técnica de colheita é dependente dos recursos operacionais e financeiros disponíveis, bem como das propriedades das microalgas (densidade

celular, tamanho das partículas e qualidade dos produtos desejados) (BRENNAN; OWENDE, 2010, p. 566). Por exemplo, do ponto de vista operacional, tanques ou lagoas de sedimentação são recomendados em casos de recuperação da biomassa proveniente de estações de tratamento de esgoto, ou seja, em larga escala, quando o aproveitamento total da biomassa não se constitui como um dos principais objetivos do processo. Por outro lado, o uso de centrífugas também pode recuperar grandes volumes de biomassa se operado continuamente, apesar de seu custo mais elevado (MATA; MARTINS; CAETANO, 2010, p. 225).

Para Bjerk (2012, p. 26), devido à variabilidade das características da biomassa microalgal, como tamanho, forma e mobilidade, é difícil selecionar uma única técnica de recuperação de biomassa que possa vir a se tornar um método padrão para ser adotado em escala industrial. Azeredo (2012, p. 65) e Schenk et al. (2008, p.33) apontam que não há um método de recuperação de biomassa adequado a todos os sistemas de produção e, portanto, são necessárias avaliações tanto do ponto de vista econômico quanto do técnico-operacional para a seleção da tecnologia mais apropriada a cada caso. Contudo, Chen et al. (2011, p. 79) salienta que um método de colheita ideal deve requerer o mínimo de produtos químicos e energia, e, se possível, liberar materiais intracelulares para a coleta.

Nos subitens a seguir estão discutidas com detalhamento as técnicas de recuperação de biomassa supracitadas.

4.4.2.1 Sedimentação por gravidade

A sedimentação por gravidade é um processo natural de separação que resulta em um meio concentrado de sólido e um efluente substancialmente isento de partículas em suspensão (SCHENK et al., 2008, p. 31).

A sedimentação e a centrifugação podem ser descritas pela Lei de Stokes, que prediz que a velocidade de sedimentação é proporcional à diferença da densidade entre os objetos esféricos e o meio líquido, e ao quadrado do raio do objeto esférico (SCHENK et al., 2008, p. 33), conforme indicado na Equação 2:

$$V_s = \frac{(\rho_p - \rho_f) \cdot d^2 \cdot g}{18 \cdot \mu_f}$$

(Equação 2)

onde:

V_s = velocidade de sedimentação das partículas (m/s);

ρ_p = massa específica das partículas (Kg/m³);

ρ_f = massa específica do fluido (Kg/m³);

d = diâmetro das partículas (m);

g = aceleração da gravidade (m/s²);

μ_f = viscosidade do fluido (Pa.s = Kg/m.s).

Apesar de a sedimentação ser um método aplicável por não haver dispêndio de energia e de custos no processo de sedimentação, diversos autores salientam que o processo por si só não é viável quando se visa a produção de biodiesel, considerando a relação do tempo necessário de processamento versus a eficiência de remoção de biomassa microalgal (SCHENK et al. 2008, p.33).

De Godos et al. (2001) realizou um ensaio de sedimentação sem adição de flocculantes o qual indicou que, independente da espécie de microalga testada, a recuperação de biomassa foi insignificante quando comparada com os resultados considerando a utilização de flocculantes (orgânicos ou inorgânicos).

4.4.2.2 Floculação e Coagulação

Segundo Boonaert et al. (1999 apud Azeredo, 2012, p. 65) , a coagulação é a agregação das partículas em suspensão ou coloidais que ocorre por ajustes de pH e adição de eletrólitos e a floculação é o resultado da aglutinação de partículas neutralizadas a partir da adição de polímeros. No caso de recuperação de biomassa microalgal, a floculação é utilizada para agregar as células de microalgas entre si, aumentando o tamanho efetivo das partículas e, portanto, facilitando as etapas

subsequentes de recuperação da biomassa (sedimentação, centrifugação e filtração) (MATA; MARTINS; CAETANO, 2010, p. 224).

Geralmente, a floculação e a coagulação não ocorrem naturalmente, uma vez que as microalgas possuem carga negativa e, portanto, a agregação é inibida pelas forças repulsivas. Entretanto, a floculação pode ser impulsionada através da adição de coagulantes orgânicos (naturais) ou inorgânicos (químicos) que agem no sentido de neutralizar a carga negativa superficial das células microalgal (CHEN et al., 2011, p. 78).

O mecanismo de neutralização ocorre por meio da atração eletrostática entre as cargas positivas resultantes da ionização do coagulante e as cargas negativas das células das microalgas, formando os flocos que, por serem estruturas maiores e mais pesadas, tendem a precipitar quando submetidos a baixas velocidades de fluxo da água (SILVA, 2013, p. 30).

Como exemplo de coagulantes inorgânicos tem-se os sais metálicos multivalentes, como policloreto de alumínio, sulfato de alumínio, sulfato férrico ou cloreto férrico (GRIMA et al., 2003, p. 493). Quanto aos coagulantes orgânicos, estes podem ser à base de tanino, quitosana e sementes de moringa, por exemplo. Silva (2013, p. 31) aponta que os coagulantes orgânicos têm demonstrado vantagens sobre os coagulantes químicos, especificamente em relação à biodegradabilidade, baixa toxicidade e baixa produtividade de lodos residuais.

De acordo com Chen et al. (2011, p. 78) e Azeredo (2012, p. 68), a eficiência da floculação é função de diversos fatores, tais como:

- a) massa molar do floculante: quanto maior a massa molar maior o efeito de ponte induzido pelo floculante;
- b) densidade de carga do floculante: quanto maior a densidade de carga maior otimização da conformação celular, do efeito de ponte e da neutralização das cargas superficiais;
- c) concentração do floculante: quanto maior a dose maior é a estabilização da biomassa;
- d) concentração da biomassa: quanto maior a concentração da biomassa, maior a frequência de colisão e, conseqüentemente, maior a taxa de floculação;

- e) hidrodinâmica: a presença de um sistema de mistura lenta aumenta a eficiência da floculação. Entretanto, forças excessivas de cisalhamento podem romper os flocos já formados;
- f) meio de cultura: o pH e as forças iônicas comprometem a conformação das partículas e, portanto, o processo de floculação.

Silva (2003, p. 30) salienta que, apesar de apresentar elevada eficiência na remoção da biomassa, algumas características do processo de floculação podem ser apontadas como desvantagens:

- a) grandes concentrações de floculantes podem ser necessárias para promover a separação, o que acarreta em alta produção de lodo;
- b) o processo é altamente sensível às variações de pH;
- c) os floculantes podem não apresentar a mesma eficiência para todos os grupos de microalgas;
- d) a biomassa microalgal pode ser contaminada pela presença dos componentes químicos do floculante, como alumínio e ferro, por exemplo, comprometendo, desta forma, sua utilização.

A escolha do floculante ideal depende do tipo de uso ao qual a biomassa será submetida. Por exemplo, para extração de metabólitos de alto valor, o adequado é utilizar floculantes que não sejam tóxicos e que não contaminem o produto final; para produtos de baixo valor, sedimentação reforçada por floculação pode ser uma escolha adequada; já do ponto de vista econômico, o ideal é empregar floculantes baratos e eficientes em baixas concentrações (GRIMA et al., 2003, p.493; CHEN et al., 2011, p. 78; AZEREDO, 2012, p. 65).

Segundo Jiang et al. (1993 apud Azeredo, 2012, p. 66), os sais metálicos polimerizados possuem as seguintes vantagens sobre os não-polimerizados: melhor eficiência de tratamento, melhor separação dos flocos, trabalha em uma faixa maior de pH, baixa sensibilidade às baixas temperaturas e baixas concentrações residuais.

Na investigação da viabilidade de remoção de biomassa em sistemas de tratamento de efluentes com polieletrólitos catiônicos, aniônicos e não-aniônicos sintetizados organicamente, Tenney et al. (1969) observou que os polímeros catiônicos induzem a floculação, neutralizando as cargas negativas das superfícies

das células microalgais e formando pontes de agregação física de partículas. Entretanto, os ensaios com os polímeros aniônicos e não-iônicos não atingiram resultados satisfatórios.

De Godos et al. (2001) compararam dois flocculantes convencionais (cloreto férrico e sulfato férrico) com cinco flocculantes poliméricos (Drewfloc⁴, Flocludex⁴, Flocusol⁴, Chemifloc⁴ e Quitosana) quanto à capacidade de remoção de biomassa formada por um consórcio simbiótico de microalgas e bactérias em um efluente de suinocultura. Nesta análise foi verificado que, enquanto flocculantes convencionais à base de sais de ferro alcançaram elevadas eficiências de remoção (66-98%) em concentrações de 0,15-0,25 g/L, os flocculantes poliméricos atingiram a mesma faixa de eficiência de remoção requerendo concentrações bastante inferiores (0,025-0,050 g/L).

Entretanto, estes resultados apresentados por De Godos et al. (2001) para os flocculantes à base de sais de ferro não foram compatíveis com os revelados por Sukenic et al. (1988) e Jiang et al. (1993) que utilizaram os mesmos tipos de flocculantes. Sukenic et al. (1988) observaram remoção de biomassa de 90% em culturas de *Chlorella stigmatophora* usando 0,025 g/L de cloreto férrico e Jiang et al. (1993) relataram remoção de 63-74% para biomassa de *Anabaena flosaquae* e *Asterionella formosa* utilizando 0,058 g/L de cloreto férrico.

De Godos et al. (2011) justifica esta diferença salientando que o tipo de meio de cultivo influencia na taxa de remoção da biomassa. Os estudos de Jiang et al. (1993) e Sukenic et al. (1988) foram conduzidos em meios “limpos” como águas de reservatório ou material sintético, diferentemente do meio utilizado por De Godos et al. (2011), o qual constituía-se de efluente de suinocultura. As elevadas concentrações de matéria orgânica coloidal presente no efluente utilizado por De Godos et al. (2011) provavelmente reduziram a eficiência do flocculante. Este fato explica a necessidade de uma maior concentração de flocculante para atingir a eficiências de remoção equiparáveis às encontradas nos estudos realizados pelos demais autores supracitados.

De Godos et al. (2011) observaram também que, nas culturas de *S. obliquus* e *C. sorokiniana*, aplicações de uma mesma dosagem (0,15 g/L) de cloreto férrico e sulfato férrico apresentaram diferenças bastante significativas nos percentuais de

⁴ Flocculantes comerciais de composições não especificadas pelo autor De Godos et al. (2001).

remoção de biomassa. Para *S. obliquus* observou-se remoção de $14 \pm 9\%$ utilizando cloreto férrico, enquanto que, com a utilização de sulfato férrico, houve remoção de $98 \pm 1\%$. Para *C. sorokiniana* houve remoção de $5 \pm 2\%$ com cloreto férrico e remoção de $93 \pm 1\%$ com sulfato férrico.

Morcelli (2011) analisou os efeitos de três floculantes na remoção de biomassa da espécie microalgal *Dunaliella tetriolecta*: sulfato de alumínio, sulfato de zinco e cloreto férrico. A análise revelou que tanto o sulfato de alumínio quanto o cloreto férrico exibiram bons resultados de eficiência de remoção (97% de remoção de para concentração de sulfato de alumínio de 0,25 g/L; e 78% de remoção para concentração de cloreto de ferro de 0,5 g/L). Entretanto, a média do teor lipídico obtido para amostras sem adição de agente coagulante (apenas centrifugação) foi de 15,15%, enquanto que, com a adição de sulfato de alumínio, a média do teor lipídico foi menor, 10,21%. Essa discrepância entre os valores poderia ser atribuída à presença do próprio sal de alumínio na biomassa obtida ao final, não evidenciando, de fato, uma redução nas reais concentrações de lipídios. Contudo, a análise foi inconclusiva quanto ao efeito do agente floculante sobre o teor lipídico final, sendo que o autor recomendou que fossem realizadas réplicas do experimento para a confirmação de tal interferência.

Lemos (2012) realizou experimentos com dois floculantes para a remoção da biomassa das microalgas *Scenedesmus sp*: hidróxido de sódio (NaOH) e cloreto de ferro hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). As concentrações destes floculantes foram variadas até que se fosse encontrada a melhor floculação. Desta forma, Lemos (2012) obteve 93,5% de eficiência de remoção utilizando 8 mmol/L de hidróxido de sódio enquanto que, utilizando apenas 0,2 mmol/L de cloreto férrico hexahidratado foi possível obter remoção de 96,8%. A autora identificou que houve uma redução de teor de lipídios em 3,03% ao comparar a biomassa recuperada por cloreto de ferro hexahidratado com a recuperada por centrifugação. Entretanto, a biomassa recuperada com hidróxido de sódio apresentou 19,70% de redução de teor lipídico em comparação com a biomassa recuperada por centrifugação, indicando que o uso de hidróxido de sódio ocasiona o rompimento da parede celular das microalgas, acarretando em perdas dos conteúdos intracelulares.

Lemos (2012) concluiu que a floculação por cloreto férrico, além de ter melhor eficiência na recuperação da biomassa microalgal e não agredir as células, dispensa o ajuste de pH do meio, por não proporcionar alterações significativas

quanto a este parâmetro. Adicionalmente, o cloreto férrico também é um dos componentes do meio de cultivo, demandando menores adições deste flocculante em casos de reciclagem do material sobrenadante. Segundo Lemos (2012, p. 75), quando os lipídios são destinados à produção de biodiesel, o processo de sedimentação precedida de floculação é mais interessante que a centrifugação, pois o gasto energético será consideravelmente menor.

No estudo de De Godos et al. (2011), foi notado que a quitosana se caracterizou como o pior flocculante. Apesar do melhor desempenho deste flocculante ter sido registrado sempre a 25 mg/L para todas as microalgas avaliadas, as remoções obtidas foram inferiores a 60%, valores muito baixos quando se deseja uma elevada concentração microalgal. Sukenik, Bilanovi e Shelef (1988) observaram que este polímero apenas é eficiente como flocculante apenas quando a força iônica do meio é inferior a 0,1 M (para água doce ou salobra) e a dose ideal para a melhor remoção de microalgas à tal força iônica foi de 5-10 mg/L, com uma eficiência de aproximadamente 70%.

O estudo realizado por Sukenik, Bilanovi e Shelef (1988, p. 194) apontou também que a quitosana e demais polímeros orgânicos sintéticos são ineficientes para remoção de microalgas marinhas, embora em meios de baixa salinidade, como água salobra, é possível que estes polímeros sejam eficientes.

Ahmad et al. (2011b) conseguiu remover $99,0 \pm 0,4\%$ das células microalgais com utilização de quitosana como flocculante, nos seguintes parâmetros ótimos: concentração de quitosana de 10 ppm, tempo de mistura de 20 minutos, taxa de mistura de 150 rpm e tempo de sedimentação de 20 minutos. Neste estudo o autor verificou que o aumento da concentração de quitosana acima do valor ótimo resultou na reestabilização das culturas microalgais, reduzindo a eficiência do processo.

Morales, de La Noüe e Picard (1985) realizaram ensaios com utilização de quitosana em cinco espécies de microalgas de ambientes salinos (*Skeletonema costatum*, *Dunaliella tetriocleta*, *Thalassiosira nordenskoldii*, *Chlorella sp.* e *Thalassionema sp.*). O estudo revelou que, sem controle do pH, as concentrações de quitosana necessárias para se obter uma eficiência de 95-100% de recuperação de biomassa foram de 40 mg/L para *Chlorella sp.* e de 80 mg/L para *Skeletonema costatum*. Com controle de pH, para atingir esta mesma faixa de eficiência, foram necessárias concentrações de quitosana de 20 mg/L para *Chlorella sp.* e de 2 mg/L

para *Skeletonema costatum*., representando reduções de 50% e 97,5% da necessidade de aplicação deste polímero para *Chlorella sp.* e *Skeletonema costatum*, respectivamente. Estes últimos resultados se deram quando o pH foi ajustado a valores próximos de 8,0 após 3 minutos da adição de quitosana.

Nos experimentos de De Godos et al. (2011) o Chemifloc apresentou-se como o floculante mais adequado (73-99% de remoção em concentrações de floculante de 5-50 mg/L), levando em consideração, além da elevada eficiência de remoção de biomassa, o baixo custo do produto e a baixa sua interferência na biodegradação anaeróbia das frações sólidas removidas.

Segundo Benemann et al. (1996, p. 105), algumas espécies de microalgas floculam naturalmente com o aumento do conteúdo lipídico e, outras, em resposta a estímulos ambientais como alterações no pH do meio de cultura e nas concentrações de oxigênio dissolvido Este processo natural denominado floculação espontânea ocorre por autofloculação ou biofloculação.

A autofloculação está associada ao aumento do pH ocasionado pelo consumo de CO₂ durante a fotossíntese, acarretando na supersaturação de íons. A biofloculação, por sua vez, corresponde à agregação das células microalgais causada pela interação destas com metabólitos secretados por outras microalgas ou por bactérias (SILVA, 2013, p. 34).

A floculação espontânea requer um custo muito menor quando comparado à floculação química, principalmente porque dispensa a aplicação de floculantes químicos. Em contrapartida, ainda nesta comparação, o tempo demandado para que o processo de floculação espontânea ocorra é maior, o que pode ser considerado uma desvantagem em relação à floculação química.

Barnerjee et al. (2013) utilizaram como biopolímero a goma de guar, um metabólito obtido de sementes das plantas *Cyamopsis tetragonolobus* ou *Cyamopsis psoraloides*, para remoção da biomassa das microalgas *Chlorella sp.* e *Chlamidomonas sp.* Foi verificado que a dosagem ótima deste biopolímero para remoção de *Chlorella sp.* foi 40 mg/L, enquanto que, para remoção de *Chlamidomonas sp.*, foi necessário 100 mg/L. As eficiências de remoção foram 94,5% e 92,15%, respectivamente.

Zheng et al. (2012) avaliou a eficiência do ácido γ -poliglutâmico, biopolímero aniônico solúvel em água produzido por *Bacillus subtilis*, na colheita das microalgas

Chlorella vulgaris e *Chlorella protothecoides*. O estudo revelou as condições ideais que geraram resultados mais eficientes de colheita destas duas espécies:

- A remoção máxima da microalga marinha *Chlorella vulgaris* (91% de eficiência e fator de concentração de 20,5) foi atingida utilizando concentração de biopolímero de 22,03 mg/L, salinidade de 11,56 g/L e biomassa inicial de 0,57 g/L;
- A remoção máxima da microalga de água doce *Chlorella protothecoides* (98% de eficiência e fator de concentração de 29,8) foi atingida utilizando concentração de biopolímero de 19,82 mg/L e biomassa inicial de 0,60 mg/L.

4.4.2.3 Flotação

De acordo com Chen et al. (2011, p. 78), a flotação é um processo de separação por gravidade no qual o ar ou as bolhas de gás atacam as partículas sólidas e, em seguida, carrega-as para a superfície do líquido. Este processo é mais eficaz que a sedimentação no que diz respeito à remoção de microalgas. De acordo com o tamanho das bolhas de gás, as aplicações podem ser divididas em flotação por ar dissolvido, flotação dispersa e flotação eletrolítica.

A flotação por ar dissolvido consiste na injeção de água pré-saturada com bolhas de ar de tamanhos entre 10-100 μm aproximadamente em um tanque de flotação à pressão atmosférica (SILVA, 2013, p. 34). Fatores determinantes deste processo incluem a pressão do tanque, a taxa de reciclo, o tempo de retenção hidráulica e a taxa de flutuação das partículas. Edzwald (1993 apud Chen et al., 2011, p. 79) conseguiu remover microalgas mais eficientemente por esta técnica do que sedimentação e floculação, embora tenha sido necessário pré-tratamento.

A flotação dispersa envolve a formação de bolhas de ar a partir de um agitador mecânico de alta velocidade com um sistema de injeção de ar. O gás, introduzido na superfície se mistura completamente com o líquido e, após passar por um dispersor, forma múltiplas bolhas cujos tamanhos variam de 700-1500 μm de diâmetro (SILVA, 2013, p. 34).

A eletroflotação é uma reação eletroquímica que utiliza eletrodos para desestabilizar a matéria em suspensão. Nesta técnica, a diferença de potencial aplicada entre os eletrodos permite que sejam geradas microbolhas de oxigênio e hidrogênio de dimensões extremamente reduzidas ($< 0,01$ mm) que, por apresentarem massa específica diferente à do efluente, tendem a subir em direção à superfície arrastando os coloides formados (SILVA, 2013, p. 35).

Alfajara et al. (2002 apud Silva, 2013, p. 36) investigaram a eficiência da eletroflotação para remoção de microalgas em um lago eutrofizado e verificaram que este método sozinho atingiu uma eficiência máxima de 40-50%. Gao et al. (2010) estudaram a eficiência da eletroflotação na remoção de microalgas comparando reatores operados com eletrodos à base de alumínio e ferro. Os eletrodos de ferro se mostraram menos eficientes, alcançando remoção de 78,9% contra 100% de eficiência obtida com os eletrodos de alumínio. Segundo os autores, este resultado se atribui à maior eficiência da corrente elétrica gerada pelos eletrodos de alumínio, se comparada com a originada pelos eletrodos de ferro.

Com intuito de aperfeiçoar o processo de eletroflotação com eletrodo de ferro, Bjerk (2012, p. 55) testou a variação da concentração de cloreto de sódio (eletrólito) e a variação da densidade da corrente, a partir de um planejamento fatorial 3^2 . Os resultados mostraram que a maior eficiência (91,5%), representada pelo menor tempo de ensaio e menor turbidez final, ocorreu após 65 minutos, quando a densidade de corrente era máxima (5 mA/cm^2) e a concentração de eletrólito era mínima ($0,1 \text{ g/L}$).

Em outro teste, Bjerk (2012, p. 56) submeteu 6 placas de ferro confeccionadas especialmente com intuito de aumentar a área de contato entre os eletrodos e o meio. A partir dos resultados, foi constatado que aplicando uma densidade de corrente cerca de 6 vezes menor e sem adição de eletrólito, foi possível alcançar uma eficiência de 90,3% em um tempo muito menor (15 minutos). Sendo assim, verificou-se que a configuração dos eletrodos é um fator extremamente significativo na remoção de biomassa microalgal por eletroflotação, permitindo a redução da demanda de energia e de custos com eletrólitos, além de proporcionar ganho de tempo no processo.

4.4.2.4 Centrifugação

De acordo com Azeredo et al. (2012, p. 70), a centrifugação é uma extensão da sedimentação por gravidade na medida em que a aceleração gravitacional (g) é substituída pela aceleração centrífuga ($r\omega^2$), conforme indicado na Equação 3:

$$V_c = \frac{r \cdot \omega^2 \cdot (\rho_p - \rho_f) \cdot d^2}{18 \cdot \mu}$$

(Equação 3)

onde:

V_c = velocidade de centrifugação das partículas (m/s);

ω = velocidade angular (rad/s);

r = distância da partícula em relação a eixo rotacional (m);

ρ_p = massa específica das partículas (Kg/m³);

ρ_f = massa específica do fluido (Kg/m³);

d = diâmetro das partículas (m);

μ = viscosidade do fluido (Pa.s = Kg/m.s).

Segundo Silva (2013, p. 32), a centrifugação é um dos métodos mais rápidos para a remoção de biomassa algal. Nesta técnica, forças centrífugas promovem a separação sólido-líquido com base na diferença entre suas densidades. Entretanto, a eficiência da técnica é dependente das características das células microalgais, do tempo de aplicação da força e da profundidade do tubo da centrífuga.

Shelef, Sukenink e Green (1984, p. 40) dividiram os principais equipamentos de centrifugação em: dispositivos com parede fixa (hidrociclones) e dispositivos com parede rotativa (centrífugas de sedimentação).

Os principais tipos de centrífugas de sedimentação são: centrífugas de discos ou pratos (com descarregamento de sólidos manual ou automático), centrífuga parafuso decantadora, centrífuga multi-câmaras, centrífugas tubulares e centrífugas com tela perfurada (AZEREDO, 2012, p. 70).

De acordo com Grima (2003, p. 498), a recuperação de biomassa em centrífugas depende de três fatores: taxa de deposição da biomassa, tempo de

residência da biomassa no interior da centrífuga e a distância da deposição da biomassa. A distância de deposição é função do *design* do equipamento enquanto que o tempo de residência pode ser reduzido pelo controle da taxa de fluxo de processamento.

Segundo Zardo (2011, p. 10), a centrifugação é o método mais eficiente, capaz de separar cerca de 90 a 95% da biomassa presente no meio, apresentando-a com um baixo grau de umidade. Entretanto, apesar de alguns tipos de centrífugas apresentarem resultados bastante confiáveis e eficientes, este método requer elevados custos (de aquisição e operacionais), principalmente quando se deseja trabalhar em larga escala.

A centrifugação é bastante recomendada para recuperar biomassa microalgal por ser um método rápido e confiável, apresentando características ideais de aplicação em larga escala. Entretanto, do ponto de vista financeiro, quanto à aquisição e operação, este método somente é recomendado como uma etapa secundária para aumentar a concentração de uma biomassa já recuperada a partir de outra técnica, uma vez que, grandes volumes contendo baixas concentrações de biomassa torna a recuperação por centrifugação um método inviável para aplicação em larga escala (AZEREDO, 2012, p. 72).

4.4.2.5 Filtração

O princípio da técnica de filtração é forçar a passagem de um fluido através de um filtro, seja a partir da ação da gravidade ou pela aplicação de pressão, vácuo ou força centrífuga (SHELEF, SUKENIK, GREEN, 1984, p. 18; AZEREDO, 2012, p. 73).

Filtros à vácuo ou pressurizados podem ser utilizados para recuperar grandes quantidades de biomassa, mas, para algumas aplicações, pode ser relativamente lento, o que torna o processo insatisfatório. Além disso, este tipo de filtração é adequado para microalgas de maiores tamanhos (>70 μm) como *Coelastrum proboscideum* e *Spirulina platensis*, mas não pode recuperar organismos de menor dimensão (<30 μm) como *Scenedesmus*, *Dunaliella*, ou *Chlorella* (GRIMA et al., 2003, p. 498, BRENNAN; OWENDE, 2010, p. 567).

Mohn (1980 apud Azeredo, 2012, p. 73) analisou algumas técnicas de filtração (tanto à pressão como à vácuo) em duas culturas de microalgas de diferentes tamanhos. A câmara de filtro prensado e o cinturão prensado se mostraram mais eficientes, com destaque para o filtro prensado, que atingiu um fator de concentração de 250 e um lodo final contendo 27% de sólidos. Dentre as técnicas de filtragem, ambas são consideradas como as mais adequadas à recuperação de biomassa microalgal.

De acordo com Mohn (1980 apud Grima et al. 2003, p. 498), filtros prensa podem atingir fator de concentração de 245 e produzirem um bolo com 27% de sólidos.

Rossignol et al., (1999 apud Grima et al., p. 500), investigou a eficiência de oito tipos de membranas comerciais, apresentando a membrana de ultrafiltração (poliacrilonitrila, 40 kDa) como a mais eficiente. Sob condição de baixa pressão e baixa velocidade tangencial, estas membranas podem ser utilizadas por longos períodos. Apesar de as membranas de microfiltração fornecerem fluxos iniciais mais altos do que as de ultrafiltração, elas tendem a entupirem mais rapidamente.

Na filtração de fluxo tangencial (ou fluxo cruzado), o meio flui tangencialmente através de uma membrana, a qual pode ser de diferentes porosidades em função do tamanho de células que se deseja remover. Utilizando esta técnica, alguns autores obtiveram eficiências de remoção de biomassa equiparáveis aos resultados a partir da floculação (SILVA, 2013, p. 33).

Segundo Mata, Martins e Caetano (2010, p. 225) e Azeredo (2012, p. 75), a microfiltração e a ultrafiltração também são alternativas para a recuperação da biomassa microalgal, sendo mais adequadas para células frágeis de menores dimensões ($< 30 \mu\text{m}$) e para processos de produção em pequena escala.

Microfiltradores possuem diversas vantagens, como a simplicidade de funcionamento, a facilidade de construção e operação, o baixo custo e elevada taxa de filtração (CHEN et al., 2011, p. 78). Entretanto, estes processos de filtração encarecem de acordo com o bombeamento requerido e à necessidade de substituição ou limpeza das membranas. MacKay et al. (1988 apud Azeredo, 2012, p. 75) destacam que para operações em pequena escala (abaixo de $2 \text{ m}^3/\text{d}$), a aplicação de microfiltração com fluxo cruzado é mais vantajosa quando comparado à centrifugação. Por outro lado, para aplicação em larga escala (acima de $20 \text{ m}^3/\text{d}$), a centrifugação passa a ser mais atrativa economicamente.

4.4.3 Conservação e Secagem da Biomassa

Após a separação das fases, a biomassa recuperada deve ser rapidamente processada para que não perca sua qualidade. Para aumentar o tempo de conservação do material coletado, o processo de desidratação é comumente aplicado (ARCEO, 2012, p. 76), podendo constituir-se pelos métodos: secagem por nebulização (*spray-drying*), *tambor de secagem (drum-drying)*, liofilização (*freeze-drying*) e secagem ao sol (*sun-drying*).

4.4.3.1 Secagem por Nebulização (*Spray-Drying*)

Segundo Braga (2005, p. 4), a secagem por nebulização (*spray-drying*), por definição, consiste no “processo de obtenção de partículas esféricas e de escoamento livre através da atomização de uma solução e/ou suspensão, com formação de gotículas e uma corrente de ar quente”. De acordo com a autora, o processo pode ser descrito como o bombeamento do líquido até o atomizador, de onde é aspergido em forma de *spray* para a câmara de secagem, onde é seco pelo ar quente, transformando, desta forma, gotas líquidas em partículas sólidas, que são recolhidas em um sistema de coleta de pó. Entretanto, Mata, Martins e Caetano (2010, p. 225), aponta que a secagem por nebulização não é um método economicamente viável para produtos de baixo valor, como biocombustíveis.

4.4.3.2 Tambor de Secagem (*Drum-Drying*)

O método tambor de secagem (*drum-drying*) consiste no aquecimento à vapor de maneira uniforme sobre o interior um tambor cilíndrico que gira continuamente. O produto a ser seco é aplicado como uma fina película sobre o exterior deste tambor e então a secagem se inicia imediatamente. Após cada rotação, uma lâmina raspa o produto seco da superfície, como uma película em forma de flocos. Trata-se de um secador indireto, pois o ar quente não entra em contato com o produto, ficando confinado no interior do cilindro.

4.4.3.3 Liofilização (*Freeze-Drying*)

Segundo Arceo (2012, p. 76), a liofilização (*freeze-drying*) é um método eficiente e reduz qualquer tipo de degradação da matéria-prima. Brennan e Owende (2010, p. 567) afirmam que óleos de difícil extração a partir da biomassa úmida por solventes sem prévia ruptura celular podem ser mais facilmente extraíveis se liofilizados. Entretanto, este método é tão caro quanto à secagem por nebulização (*spray-drying*), sendo inviável para utilização em escala comercial de produção de derivados de microalgas (GRIMA et al., 2003, p. 500).

4.4.3.4 Secagem ao Sol (*Sun-Drying*)

Apesar de ser o método de desidratação mais barato, a secagem ao sol (*sun-drying*) possui como principais desvantagens a necessidade de longos tempos de secagem e de grandes superfícies, além do risco de perda de material, fatores que desfavorecem a eficácia desta técnica (BRENNAN; OWENDE, 2010, p. 567).

4.4.4 Ruptura Celular e Extração dos Lipídios

Após a secagem, segue-se a ruptura das células das microalgas para a liberação dos metabólitos de interesse (no caso da produção de biodiesel, os lipídios). Vários métodos podem ser aplicados dependendo da parede celular das microalgas e da natureza do produto a ser obtido. Segundo Mata, Martins e Caetano (2010, p. 225), a extração pode ocorrer de duas maneiras:

- a) Pela ação mecânica, como por exemplo, através de homogeneizadores, moinhos de bolas, ultrassons, autoclaves ou secagem por nebulização; ou
- b) Pela ação não mecânica, por meio de congelamento, utilização de solventes orgânicos, choque osmótico ou reações de ácidos, bases ou enzimas, por exemplo.

De acordo com Zardo (2011, p. 12) e Silva (2013, p. 38), os métodos mais utilizados para o rompimento das células são os mecânicos, uma vez que os métodos não mecânicos podem desnaturar enzimas e proteínas presentes nas células.

A homogeneização celular envolve a passagem forçada do fluido através de um orifício, criando uma rápida mudança da pressão, bem como um elevado cisalhamento, o que causa a ruptura celular das microalgas. O nível de ruptura depende da pressão aplicada, da resistência da parede celular e do tamanho das células. Organismos crescidos em condições subótimas geralmente são mais fisicamente resistentes, possuindo parede celular mais espessa (GREENWELL et al., 2010, p. 715).

No método de moinhos de bolas, as células de microalgas em suspensão são passadas por discos dentro de uma câmara fechada que promovem a agitação do material na presença de esferas de vidro ou de aço (geralmente com 0,2 – 1,0mm de diâmetro), com intuito de quebrar as células devido à força de cisalhamento. A eficiência deste processo depende do tamanho das partículas, da

agitação aplicada, do tempo de residência do material no sistema, bem como das dimensões do equipamento (GREENWELL et al., 2010, 715).

No banho de ultrassons, são utilizadas ondas para criação de bolhas de cavitação no conjunto microalgas-solvente. Quando essas bolhas estouram perto da parede da célula, ondas de choque são criadas e causam ruptura da parede celular, permitindo a liberação de lipídios (OLIVEIRA, 2009, p. 31). O método de ultrassom assistido por micro-ondas tem sido estudado por Cravotto et al. (2008) que analisou os tempos de extração e os rendimentos comparando este método com os demais métodos convencionais. Os resultados indicaram que o novo método pode melhorar eficientemente a extração do óleo, pois os tempos de extração foram reduzidos e os rendimentos aumentaram entre 50 e 500% em massa, mantendo custos baixos ou moderados e permitindo uma mínima adição de toxicidade.

Na técnica de micro-ondas, as células são rompidas devido à sua exposição a ondas de altas frequências que provoca movimentação das moléculas pela migração dos íons. Já o método de ultrassom rompe a parede e a membrana celular devido à cavitação e colisão de bolhas, fenômenos induzidos por uma elevada frequência e intensidade energética (SILVA, 2013, p. 40). Estas técnicas de rompimento da parede celular permitem uma melhor penetração do solvente no interior da célula e, por isso, o ultrassom se destaca como uma das técnicas mais comumente utilizadas (ARCEO, 2012, p. 76).

O rompimento celular das microalgas pode ocorrer também no interior das autoclaves, à alta pressão e temperatura, pela ação do calor úmido, embora seja um método de aplicação bastante ausente nas literaturas que tratam sobre produção de biodiesel.

Dentre os métodos não mecânicos para a obtenção dos lipídios, usualmente a extração com solventes é realizada a partir da biomassa liofilizada, configurando-se em um método rápido e eficiente. Neste procedimento, vários solventes podem ser utilizados, tais como benzeno, clorofórmio, éter etílico, n-hexano, metanol, etanol, mistura de hexano-etanol, mistura de clorifórmio-metanol, etc (MATA; MARTINS; CAETANO, 2010, p. 225). O aparelho mais utilizado neste método é o Soxhlet, pois além de ser muito eficiente, apresenta algumas vantagens em relação a outros métodos, como: estar em constante contato com a amostra, o solvente estar sempre sendo renovado, a metodologia é simples e não requer procedimentos posteriores para a obtenção do óleo (ARCEO, 2012, p. 74). A desvantagem em

utilizar solventes para extração de lipídios são os perigos inerentes em sua manipulação. Por exemplo, de acordo com Arceo (2012, p. 72), os solventes apresentam riscos de explosão e o benzeno é um produto químico carcinogênico.

Segundo Mata, Martins e Caetano (2010, p. 225), embora o etanol seja um bom solvente, ele é capaz de extrair também alguns contaminantes celulares, como açúcares, aminoácidos, sais, proteínas e pigmentos, o que não é desejável quando o objetivo da extração é apenas os lipídios. Em microalgas, a composição da fração lipídica extraída pode sofrer alterações de acordo com a polaridade do solvente utilizado. Lipídios polares como fosfolipídeos e glicolipídeos requerem solventes polares, tais como o etanol ou o metanol; lipídios apolares como triacilglicerídeos devem ser extraídos com solventes apolares, como o hexano, ou de média polaridade, como o clorofórmio.

A técnica do choque osmótico consiste na redução repentina da pressão osmótica, causando a ruptura da parede células das microalgas em solução, liberando componentes tais como lipídios e proteínas (OLIVEIRA, 2009, p. 31).

Na extração enzimática, a parede celular das microalgas é atacada por enzimas, permitindo que o óleo seja liberado para o meio aquoso. Entretanto, o custo deste processo é mais elevado do que a extração pelo solvente hexano (OLIVEIRA, 2009, p. 31; ARCEO, 2012, p. 72). A partir deste mesmo princípio de reação, ácidos ou bases podem realizar a hidrólise celular das microalgas.

Pérez (2007 apud Arceo, 2012, p. 72) apresenta mais dois métodos bastante conhecidos e que também podem ser aplicados para as microalgas: a prensagem e a extração por fluido supercrítico.

Na prensagem, uma prensa é utilizada para comprimir as microalgas contidas em um determinado volume, através da aplicação de uma pressão mecânica adequada. Muitos produtores comerciais fazem uma combinação desta técnica com a extração de lipídios por solventes químicos (OLIVEIRA, 2009, p.30).

De acordo com Arceo (2012, p. 72), a extração por fluido supercrítico pode extrair quase 100% dos lipídios, porém necessita de aparelhagem especial para confinamento e aplicação de pressão. Neste processo, o CO₂ é liquefeito sob pressão e aquecido até seu ponto supercrítico. Neste estado, este fluido líquido atua como um excelente solvente para extração do óleo das microalgas.

Segundo Greenwell et al. (2010, p. 715), existem muitas possibilidades de se estudar os processos de ruptura celular a fim de encontrar o melhor procedimento a

ser aplicado, especialmente no que diz respeito aos fatores biológicos que estão associados à este processo, por exemplo, a redução da resistência da parede celular e os possíveis pré-tratamentos para se alcançar isto.

Dentre os critérios para a seleção do(s) método(s) de extração a ser(em) utilizado(s), devem ser considerados a velocidade da extração, a eficiência, a complexidade operacional e os custos (de investimento e de funcionamento), com foco em reduzir a degradação dos lipídios e triacilglicerídeos. No caso de se optar pela extração com solventes, estes devem ser baratos, voláteis (para posterior remoção), de baixa toxicidade, puros, imiscíveis em água e seletivos (ARCEO, 2012, p. 73).

4.4.5 Reação de Produção do Biodiesel

O biodiesel constitui-se de uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de fontes renováveis, por conversão de triglicerídeos em ésteres, via transesterificação, pirólise, microemulsificação ou hidroesterificação. Entretanto, o processo mais comum para a produção de biodiesel é a transesterificação (ARCEO, 2012, p. 40).

Segundo Mata, Martins e Caetano (2010, p. 225), a transesterificação é uma reação química que inclui três passos reversíveis em série, em que triglicerídeos são convertidos em diglicerídeos, que por sua vez são convertidos em monoglicerídeos. Finalmente, estes monoglicerídeos são transformados em ésteres (biodiesel) e glicerol (subproduto).

A transesterificação requer que a reação ocorra via catálise ácida, básica ou enzimática (lipase), envolvendo um óleo e um álcool (CHISTI, 2007, p. 295). A Figura 4 representa a equação geral da transesterificação.

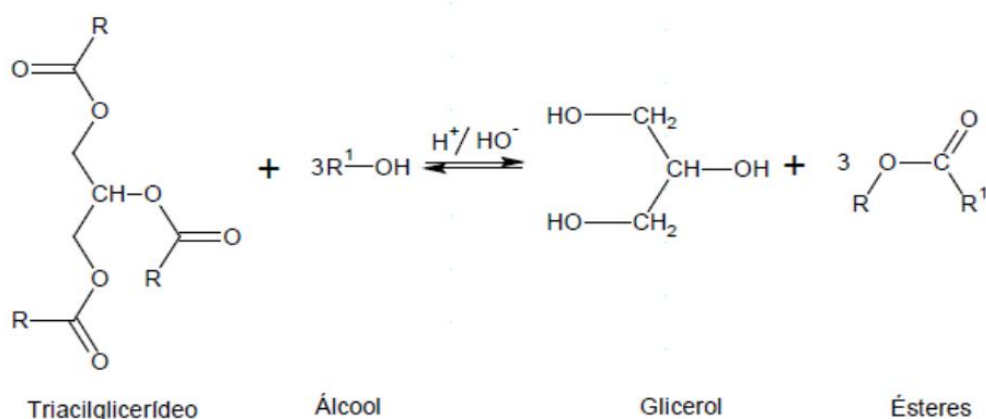


Figura 4 - Equação geral da reação de transesterificação, sendo que R representa a cadeia carbônica de ácidos graxos e R¹ a cadeia carbônica do álcool reagente.
 Fonte: Zardo (2011, p. 13).

Alguns aspectos podem influenciar de maneira relevante no processo de transesterificação, como por exemplo, o tempo reacional, o tipo de catalisador, a razão molar álcool:óleo, a temperatura da reação, a pureza dos reagentes e a quantidade de ácidos graxos livres presentes nas matérias-primas.

Segundo Bjerk (2012, p. 28), a reação via catálise básica ocorre cerca de 4000 vezes mais rápida que a ácida. Sendo assim, a catálise básica é mais comumente empregada, com a utilização de hidróxido de sódio ou potássio. Outras desvantagens na utilização de ácidos como catalisadores são apontados por Ramos et al. (2011, p. 392): as reações devem ser conduzidas com elevadas razões molares álcool:óleo (comumente 30:1) e em temperaturas próximas à da ebulição do álcool utilizado como agente da transesterificação. Além disso, a cinética de reação é menos favorecida, sendo necessário, pelo menos, de 3 horas de reação.

De acordo com Dias (2012, p. 17), o teor de ácidos graxos livres influencia na transesterificação, devendo ser considerado na escolha do catalisador. Um alto índice de acidez, juntamente com a presença de água em uma reação de catálise básica, podem formar produtos saponificados e emulsões, além de que dificultam a separação dos produtos e provocam a diminuição do rendimento. Portanto, se o óleo possui um alto teor de ácidos graxos livres, recomenda-se a utilização de catalisadores ácidos, uma vez que o uso dos catalisadores básicos provocaria desperdícios devido à neutralização.

A rota enzimática é uma das alternativas tecnológicas promissoras para produção de biodiesel (SOUZA et al., 2010, p. 93). A utilização de lipases isoladas e lipases imobilizadas como catalisadores enzimáticos vêm sendo uma das alternativas propostas na literatura para a obtenção de ésteres com altas conversões. Entretanto, o uso destes catalisadores tem sido inviabilizado pelo seu alto custo aliado à sua rápida desativação na presença de álcool, além de serem necessários tempos bastante grandes (18 horas) para que estes atuem como catalisador.

Os alcoóis mais utilizados na transesterificação são o metanol e o etanol, não apenas por seu mais baixo custo, mas também por suas vantagens físico-químicas, tais como a de ter uma cadeia mais curta e ser mais polar (ARCEO, 2012, p. 40). Segundo Dias (2012, p. 18), o metanol se sobressai por ser mais reativo, necessitando menor temperatura e tempo de reação, além de custar aproximadamente metade do preço do etanol. Entretanto, a rota etílica tem sido bastante estudada devido ao fato de que, no Brasil, há grande oferta deste álcool em seu território.

Sob o ponto de vista ambiental, o uso do etanol (obtido a partir de fontes renováveis) leva vantagem sobre o metanol (geralmente obtido a partir do petróleo). No entanto é importante considerar que o metanol também pode ser obtido a partir da biomassa.

A razão molar estequiométrica de álcool e óleo na transesterificação é de 3:1. Entretanto, segundo Ramos et al. (2011, p. 391), um grande excesso de álcool, usualmente 6:1 ou 12:1, deve ser utilizado a fim de maximizar a produção de ésteres graxos.

De modo geral, a relação entre a entrada de massa de matéria-prima e produção em massa de biodiesel é de cerca de 1:1, ou seja, teoricamente, 1 quilograma de óleo resulta aproximadamente em 1 quilograma de biodiesel (MATA; MARTINS; CAETANO, 2010, p. 225).

Após a reação de transesterificação, os ésteres resultantes devem ser separados da glicerina, dos reagentes em excesso e do catalisador. Isto pode ser realizado em dois passos. Primeiro, separa-se a glicerina via decantação ou centrifugação. Em seguida, eliminam-se os sabões, restos de catalisador e de metanol/etanol por um processo de lavagem com água e borbulhação ou pelo uso de silicato de magnésio, requerendo este último uma filtração, ou ainda por

destilação, que dispensa o uso de produtos químicos para promover a purificação. (HU et al., 2008). Depois de separado destes componentes, o biodiesel é purificado e tratado, estando pronto para uso, tanto puro como misturado ao óleo diesel.

Segundo Dias (2012, p. 13) pirólise (ou craqueamento térmico) é a conversão de uma substância em outra por meio da aplicação da energia térmica, na ausência de oxigênio, a temperaturas superiores a 450°C. Este processo também pode ser auxiliado por catalisadores a fim de gerar moléculas menores pela quebra das ligações químicas. O autor afirma ainda que a técnica de microemulsificação com solventes para a produção de biodiesel tem sido empregada para resolver os problemas relacionados com a alta viscosidade dos óleos.

De acordo com Arceo (2012, p. 82), a hidroesterificação se insere como uma alternativa ao processo convencional de biodiesel, pois resolve os problemas encontrados no método de transesterificação, como a restrição na escolha da matéria-prima, que deve ser de baixa acidez e de baixa umidade para evitar a formação de sabão quando submetidos à catálise básica e o alto custo de produção da biomassa e de extração dos lipídios. Segundo Bueno (2007, p. 12), o processo consiste na hidrólise ácida de qualquer matéria-prima, independente do teor de ácidos graxos livres e da umidade, seguida de esterificação. A reação de hidrólise converte triglicerídeos em ácidos graxos livres, mono e diglicerídeos, e glicerol, sendo que ao final deste processo, o glicerol é removido, evitando qualquer interação com o álcool ou com o biodiesel. Após a hidrólise, os ácidos graxos são esterificados com metanol ou etanol, gerando então biodiesel (produto) e água (subproduto). Essa água que pode ser reaproveitada no processo de hidrólise, fechando o ciclo.

Bueno (2007, p. 29) expõe que, embora o processo de hidroesterificação gere taxas muito elevadas de conversão podendo atingir valores superiores a 99%, a fase de reação de hidrólise requer a utilização de trocadores de calor e de bombas de alta pressão, além de catalisadores mais caros, o que eleva consideravelmente os custos de investimento em equipamentos e insumos para esta técnica, limitando sua aplicação em escalas menores.

Apesar da produção de biodiesel ser relativamente simples, o produto final deve atender rigorosos padrões de qualidade determinados pela ANP (ou outras normativas, dependendo do país onde o biodiesel for utilizado) a fim de que o combustível não prejudique o funcionamento dos motores em longo prazo. A

preocupação com a qualidade deve se estender desde a escolha da matéria-prima até o armazenamento após a fabricação (ZARDO, 2011, p. 13).

5 METODOLOGIA

5.1 ANÁLISE OPERACIONAL E FINANCEIRA A RESPEITO DOS MÉTODOS MAIS PROMISSORES DE COLHEITA DA BIOMASSA MICROALGAL

A partir dos melhores resultados apresentados em termos de eficiência e teor lipídico para três métodos de recuperação de biomassa (floculação, sedimentação e centrifugação), foram considerados os parâmetros de operação de cada um destes para a execução da avaliação teórica sobre os custos de cada operação.

Mesmo que a etapa de cultivo não tenha sido objeto da análise financeira, para a realização da análise de custos fez-se necessário especificar o tipo de microalga e as condições de cultivo, pois a produtividade de biomassa e o teor lipídico são extremamente dependentes destes parâmetros.

Neste sentido, nas análises das etapas de floculação e centrifugação, os dados utilizados basearam-se no cultivo da espécie *Scenedesmus sp.* nas condições empregadas por Lemos (2012), em que foi demonstrado que a maior quantidade de biomassa seca acumulada e a maior porcentagem de lipídios totais presente nesta biomassa ocorreram no 18^o dia de cultivo. Portanto, para os referidos balanços (de floculação e de centrifugação), foi considerado que 18 dias é o período ideal para o crescimento desta microalga visando à produção de biodiesel.

Para a sedimentação foi considerada a espécie de microalga *Chlorella vulgaris*, tendo em vista seu alto grau de esfericidade, atributo essencial para se estimar com melhor confiabilidade os efeitos da sedimentação.

Apesar de suas particularidades, ambas as microalgas selecionadas pertencem à mesma classe, dentro da classificação taxonômica (Tabela 10).

Tabela 10 - Classificação taxonômica das espécies selecionadas para o balanço financeiro.

Classificação taxonômica	Scenedesmus sp.	Chlorella sp.
<i>Reino</i>	<i>Protista</i>	Protista
<i>Filo</i>	Chlorophyta	Chlorophyta
<i>Classe</i>	<i>Chlorophyceae</i>	<i>Chlorophyceae</i>
<i>Ordem</i>	<i>Spharopleales</i>	Chlorococcales
<i>Família</i>	<i>Scenedesmaceae</i>	Oocystaceae
<i>Gênero</i>	<i>Scenedesmus</i>	Chlorella

Fonte: elaboração própria.

5.1.1 Sedimentação

A sedimentação é uma etapa que depende apenas da atuação da gravidade, portanto, praticamente não apresenta dispêndio energético nem requer grande investimento operacional, sendo possível dispensar a realização do balanço de custos deste processo.

No entanto, foi realizado o cálculo da velocidade de sedimentação a fim de analisar o tempo necessário para que as microalgas da espécie *Chlorella vulgaris* sedimentem em um tanque tipo *raceway* de 0,50 m de altura de lâmina d'água, comparando dois comportamentos diferentes da matéria: quando as microalgas estão desagregadas entre si (na forma unicelular) e quando elas estão agrupadas (na forma multicelular).

Segundo Silva (2011, p. 29), o diâmetro da microalga *Chlorella vulgaris* é de aproximadamente 5 µm em condições normais de cultura. Entretanto, em condições de deficiências nutritivas, esta microalga pode formar pequenas colônias estáveis a partir da agregação com mais sete células, adquirindo um diâmetro de cerca de 17 µm.

Sendo assim, para o cálculo das velocidades de sedimentação considerando os dois estados comportamentais das microalgas, foi aplicada a Lei de Stokes, conforme indicado nas Equações 4 e 5:

$$V_u = \frac{(\rho_p - \rho_a) \cdot d_u^2 \cdot g}{18 \cdot \mu_a}$$

(Equação 4)

onde:

V_u = velocidade de sedimentação das partículas na forma unicelular (m/s);

ρ_p = massa específica da microalga *Chlorella vulgaris* (0,0305 kg/m³), segundo Russo (2011, p. 33);

ρ_a = massa específica da água (1000 kg/m³);

d_u = diâmetro da partícula na forma unicelular (5.10⁻⁶ m);

g = aceleração da gravidade (9,81 m/s²);

μ_a = viscosidade da água (1,003.10⁻³ Pa.s = 1,003.10⁻³ Kg/m.s).

$$V_m = \frac{(\rho_p - \rho_a) \cdot d_m^2 \cdot g}{18 \cdot \mu_a}$$

(Equação 5)

onde:

V_m = velocidade de sedimentação das partículas na forma multicelular (m/s);

ρ_p = massa específica da microalga *Chlorella vulgaris* (0,0305 kg/m³), segundo Russo (2011, p. 33);

ρ_a = massa específica da água (1000 kg/m³);

d_m = diâmetro da partícula na forma multicelular (17.10⁻⁶ m);

g = aceleração da gravidade (9,81 m/s²);

μ_a = viscosidade da água (1,003.10⁻³ Pa.s = 1,003.10⁻³ Kg/m.s).

O tempo de sedimentação para cada caso foi calculado a partir da altura da lâmina d'água no tanque e da velocidade de sedimentação, conforme mostrado nas Equações 6 e 7:

$$t_s = \frac{H}{V_s}$$

(Equação 6)

onde:

t_u = tempo de sedimentação das partículas na forma unicelular (s);

H = altura da lâmina d'água (0,5 m);

V_u = velocidade de sedimentação das partículas na forma unicelular (m/s).

$$t_m = \frac{H}{V_m}$$

(Equação 7)

onde:

t_m = tempo de sedimentação das partículas na forma multicelular (s);

H = altura da lâmina d'água (0,5 m);

V_m = velocidade de sedimentação das partículas na forma multicelular (m/s).

5.1.2 Floculação

O floculante utilizado neste balanço foi o cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), pois dentre os resultados apresentados por diversos autores que utilizaram diferentes coagulantes na remoção de biomassa microalgal, Lemos (2012) revelou que este floculante apresenta maior eficiência de remoção de biomassa com a utilização de menor dosagem.

Os parâmetros considerados na análise financeira da etapa de floculação estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Dados utilizados nos cálculos do balanço financeiro da etapa de floculação.

Parâmetros	Fonte
CULTIVO:	
Microalga selecionada:	<i>Scenedesmus sp.</i> Lemos (2012)
Produtividade de biomassa¹ (P_B):	0,029 g/L/d Lemos (2012)
Tempo de cultivo até a colheita (t):	18 dias Lemos (2012)
Teor lipídico em relação à biomassa seca² (T_L):	36% Lemos (2012)
FLOCULAÇÃO:	
Tipo de floculante:	Cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Lemos (2012)
Concentração ideal do floculante (Conc_F):	0,0541 g/L Lemos (2012)
Eficiência de remoção de biomassa (E_R):	96,80% Lemos (2012)
Custo do floculante (C_F):	R\$ 0,09752 / g SPLABOR (2013)
Base de cálculo – Volume (V):	1000 L = 1 m ³ próprio autor

¹ Valor médio.

² Determinado após a floculação da biomassa.

Fonte: elaboração própria.

Para determinação da quantidade de biomassa removível a partir da utilização do floculante cloreto férrico hexahidratado (considerando o melhor resultado encontrado em literatura em termos de dosagem de floculante e eficiência de remoção), aplicou-se o produtório da produtividade de biomassa da microalga em questão (*Scenedesmus sp.*) com o volume de cultivo, o tempo de cultivo até a colheita e a eficiência de remoção de biomassa obtida a partir da utilização do floculante cloreto férrico hexahidratado (melhor resultado encontrado em literatura), conforme indicado na Equação 8.

$$B_R = \frac{P_B \cdot V \cdot t \cdot E_R}{100}$$

(Equação 8)

onde:

B_R = massa removível de biomassa (g);

P_B = produtividade de biomassa (g/L/d);

V = volume (L);

t = tempo de cultivo até a colheita (d);

E_R = eficiência de remoção de biomassa (%).

A massa removível de lipídios foi determinada pelo produto da massa removível de biomassa com o teor lipídico determinado após o processo de floculação, conforme a Equação 9:

$$L_R = \frac{B_R \cdot T_L}{100}$$

(Equação 9)

onde:

L_R = massa removível de lipídios (g);

B_R = massa removível de biomassa (g);

T_L = teor de lipídios presente na biomassa seca (%).

O custo total do processo de floculação por unidade de massa removível de lipídios foi determinado considerando o custo do floculante, a dosagem necessária de floculante para se atingir a máxima eficiência, o volume (base de cálculo), bem como a quantidade removível de lipídios por este processo, conforme indicado na Equação 10:

$$C = \frac{C_F \cdot Conc_F \cdot V}{L_R}$$

(Equação 10)

onde:

C = custo total por unidade de massa removível de lipídios (R\$/Kg de lipídios removíveis);

C_F = custo do floculante (R\$/g);

$Conc_F$ = concentração do floculante (g/L);

V = volume (L);

L_R = massa removível de lipídios (Kg);

Não foram considerados valores adicionais de implantação da operação de floculação pela sua simplicidade operacional e o mínimo gasto energético requerido para agitação lenta após a adição do agente floculante.

5.1.3 Centrifugação

Foi selecionada a centrífuga decantadora para a realização deste balanço financeiro, pois, segundo Grima et al. (2003), dentre quatro tipos de centrífuga apresentados (centrífuga de discos, centrífuga com bicos de descarga, centrífuga decantadora e hidrociclone), este é capaz de reter maior percentagem de sólidos, além de possuir confiabilidade muito alta.

As condições de operação da centrífuga foram obtidas do ensaio realizado por Lemos (2012), que, dentre outras técnicas, utilizou centrifugação para a colheita da biomassa de *Scenedesmus sp.*

Quanto aos custos, foi aplicado o valor atual cobrado pela Companhia Paranaense de Energia (COPEL) pelo consumo e uso do sistema de transmissão de energia por KWh para indústria convencional.

Os parâmetros considerados na análise financeira estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Dados utilizados nos cálculos do balanço financeiro da etapa de centrifugação.

Parâmetros		Fonte
CULTIVO:		
Microalga selecionada:	<i>Scenedesmus sp.</i>	Lemos (2012)
Produtividade de biomassa¹ (P_B):	0,029 g/L/d	Lemos (2012)
Tempo de cultivo até a colheita (t):	18 dias	Lemos (2012)
Teor lipídico em relação à biomassa seca² (T_L):	39%	Lemos (2012)
CENTRIFUGAÇÃO:		
Tipo de equipamento:	Centrífuga decantadora	Grima et al. (2003)
Energia consumida (E):	8 KWh/m ³	Grima et al. (2003)
- Rotação:	7000 RPM	Lemos (2012)
- Tempo de centrifugação (t _c):	15min = 0,25h	Lemos (2012)
- Temperatura:	4 °C	Lemos (2012)
Eficiência de remoção de biomassa (E_R):	91,70%	Lemos (2012)
Custo de 1KWh (C_E):	R\$ 0,39631	COPEL (2013)
Base de cálculo – Volume (V):	1000 L = 1 m ³	próprio autor

¹ Valor médio.

² Determinado após a centrifugação da biomassa.

Fonte: elaboração própria.

Para o cálculo da massa removível de biomassa e da massa removível de lipídios foram utilizadas as mesmas equações do balanço do processo de floculação (Equações 8 e 9).

Para a determinação do custo total do processo de centrifugação por unidade de massa removível de lipídios, foram considerados o custo pelo fornecimento e consumo de energia, a energia requerida e a quantidade removível de lipídios por este processo, como indicado na Equação 11:

$$C = \frac{C_E \cdot E \cdot V}{L_R}$$

(Equação 11)

onde:

C = custo total por unidade de massa removível de lipídios (R\$/Kg de lipídios removíveis);

C_E = custo de 1 KWh;

E = energia requerida (KWh/m³);

V = volume (m₃);

L_R = massa removível de lipídios (Kg);

5.2 ESTIMATIVA DA PRODUTIVIDADE DE BIOMASSA EM FUNÇÃO DA CAPACIDADE FOTOSSINTÉTICA DAS MICROALGAS SOBRE A INCIDÊNCIA DE ENERGIA SOLAR EM LONDRINA - PR

Foi estimada a taxa de produção de biomassa considerando como se o cultivo de *Scenedesmus obliquus* e *Chlorella vulgaris* fosse realizado no município de Londrina - PR, para três cenários diferentes:

i) para a eficiência máxima teórica de conversão de energia luminosa em biomassa ($E_f = 26,7\%$);

ii) para a melhor eficiência de conversão de energia luminosa em biomassa microalgal reportada na literatura ($E_f = 10,0\%$);

iii) para a eficiência de conversão de energia luminosa em biomassa microalgal comumente encontrada empiricamente ($E_f = 6,0\%$).

A média de incidência solar diária em Londrina - PR, entre 21 de dezembro de 2011 e 20 de março de 2012, período correspondente ao verão, foi de 160,29 W/m² (SIMEPAR, 2012). Para obter a densidade de energia fornecida pela luz solar incidente sobre o município de Londrina – PR durante o verão (em MJ/m²) foi necessário multiplicar a média diária da potência incidida por metro quadrado neste período pela quantidade de horas correspondente a um dia, seguido da conversão de unidades, conforme explicitado na Equação 12:

$$E_d = P_s \cdot t \cdot f_c$$

(Equação 12)

onde:

E_d = densidade de energia fornecida pela luz solar ($\text{MJ}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$);

P_s = média da potência incidida sobre a superfície do município de Londrina – PR ($160,29 \text{ W}/\text{m}^2$);

t = tempo de incidência ($t = 1 \text{ dia} = 24 \text{ h}$);

f_c = fator de conversão de unidades ($f_c = 1\text{Wh} = 0,0036 \text{ MJ}$)

Desta forma, substituindo os valores, obteve-se:

$$E_d = 160,29 \cdot 24 \cdot 0,0036 = 13,85 \text{ MJ} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$$

O conteúdo energético por unidade de biomassa (E_b) foi calculado a partir da composição celular e seus respectivos valores de poder calorífico (PCI). Dentre os constituintes da biomassa foram considerados apenas os lipídios, as proteínas e os carboidratos, pois são os mais abundantes, compondo quase a totalidade da matéria algal. Desta forma, foram consideradas as composições microalgais das duas espécies em estudo, conforme mostra a Tabela 13:

Tabela 13 - Composição das microalgas em estudo (*).

Espécie de microalga	Lipídios (%)	Proteínas (%)	Carboidratos (%)
<i>Scenedesmus obliquus</i>	16%	67%	17%
<i>Chlorella vulgaris</i>	21%	63%	17%

(*) Média aritmética da faixa de valores apresentados pelo autor.

Fonte: Adaptado de Becker (1994 apud Azeredo, 2012, p. 24).

Segundo Azeredo (2012, p. 24), os lipídios possuem 37 MJ/kg de PCI, enquanto as proteínas apresentam 23 MJ/kg e os carboidratos 16 MJ/kg.

Sendo assim, calculou-se o conteúdo energético de cada espécie, de acordo com a Equação 13:

$$E_b = (L \cdot PCI_L) + (P \cdot PCI_P) + (C \cdot PCI_C)$$

(Equação 13)

onde:

E_b = poder calorífico total (MJ/kg);

L = porcentagem de lipídios presentes na biomassa (%);

PCI_L = poder calorífico dos lipídios (MJ/kg);

P = porcentagem de proteínas presentes na biomassa (%);

PCI_P = poder calorífico das proteínas (MJ/kg);

C = porcentagem de carboidratos presentes na biomassa (%);

PCI_C = poder calorífico dos carboidratos (MJ/kg).

Os demais dados utilizados no cálculo da taxa de produção de biomassa e suas respectivas justificativas se baseiam nas considerações já mencionadas no item 4.3.1.2 deste trabalho. As Tabelas 14 e 15 expõem uma síntese geral desses dados:

Tabela 14 - Dados para cálculo da produtividade da microalga *Scenedesmus obliquus* em três diferentes cenários.

Parâmetros	Máximo teórico	Melhor caso	Caso convencional
E_d (MJ/m ² .d)	13,85	13,85	13,85
PAR	43%	43%	43%
σ	98%	98%	98%
E_f	26,7%	10%	6%
E_b (MJ/Kg)	24,1	24,1	24,1

Fonte: elaboração própria.

Tabela 15 - Dados para cálculo das produtividades da microalga *Chlorella vulgaris* em três diferentes cenários.

Parâmetros	Máximo teórico	Melhor caso	Caso convencional
E_d (MJ/m ² .d)	13,85	13,85	13,85
PAR	43%	43%	43%
σ	98%	98%	98%
E_f	26,7%	10%	6%
E_b (MJ/Kg)	24,7	24,7	24,7

Fonte: elaboração própria.

Finalmente, a estimativa da taxa de produção de biomassa por área por tempo para as duas espécies de microalgas selecionadas foi calculada a partir da Equação 1 (vide item 4.3.1.2).

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 ANÁLISE OPERACIONAL E FINANCEIRA A RESPEITO DOS MÉTODOS MAIS PROMISSORES DE COLHEITA DA BIOMASSA MICROALGAL

6.1.1 Sedimentação

Considerando a substituição dos dados nas Equações 4 e 5, obteve-se as velocidades de sedimentação para os dois estados comportamentais das microalgas (na forma unicelular e na forma multicelular):

$$V_u = \frac{(\rho_p - \rho_a) \cdot d_u^2 \cdot g}{18 \cdot \mu_a} = \frac{(1000 - 0,0305) \cdot (5 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 9,81}{18 \cdot 1,003 \cdot 10^{-3}} = 1,357 \cdot 10^{-5} \frac{m}{s}$$

$$V_m = \frac{(\rho_p - \rho_a) \cdot d_m^2 \cdot g}{18 \cdot \mu} = \frac{(1000 - 0,0305) \cdot (17 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 9,81}{18 \cdot 1,003 \cdot 10^{-3}} = 1,569 \cdot 10^{-4} \frac{m}{s}$$

Substituindo os valores encontrados nas Equações 6 e 7, obteve-se os tempos de sedimentação relacionados a cada estado comportamental estudado:

$$t_u = \frac{H}{V_u} = \frac{0,5}{1,357 \cdot 10^{-5}} = 36845,93s \cong 10 \text{ horas e } 14 \text{ minutos}$$

$$t_m = \frac{H}{V_m} = \frac{0,5}{1,569 \cdot 10^{-4}} = 3186,74s \cong 53 \text{ min}$$

A partir dos resultados supracitados, verificou-se que o comportamento físico da matéria interfere substancialmente no processo de sedimentação, de forma que, quando as microalgas se agrupam, mesmo que não seja em resposta à adição de

agente floculante, o tempo de sedimentação se reduz em 91,36% quando comparado ao tempo demandado de sedimentação pelas microalgas na forma unicelular.

Entretanto, comprovou-se que a sedimentação por gravidade por si só é um método ineficiente quando se deseja recuperar de biomassa microalgal visando à produção de biodiesel, uma vez que este processo demanda muito tempo e espaço.

Tais observações evidenciam a necessidade de se adicionar realizar floculação como etapa prévia à sedimentação. Desta maneira, a adição de floculantes contribui para o aumento das partículas devido à agregação, o que reduz o tempo necessário para do posterior processo de sedimentação.

Além disso, quando se visa à produção de biodiesel a partir de microalgas, a execução deste procedimento (floculação procedida de sedimentação) é recomendada, pois, neste caso, durante o cultivo é interessante que o meio esteja submetido constantemente à agitação lenta, a fim de homogeneizá-lo para proporcionar um melhor desenvolvimento microalgal. Portanto, somente quando a cultura tiver alcançado a fase estável de crescimento ou os limites máximos de produtividade de biomassa e de lipídios, é que se deve realizar a colheita, preferencialmente da maneira mais rápida possível.

6.1.2 Floculação e Centrifugação

Os dados utilizados na análise financeira da etapa de floculação estão apresentados na Tabela 11 e os resultados estão dispostos a seguir:

$$B_R = \frac{P_B \cdot V \cdot t \cdot E_R}{100} = \frac{0,029 \cdot 1000 \cdot 18 \cdot 96,8}{100} = 505,30 \text{ g}$$

$$L_R = \frac{B_R \cdot T_L}{100} = \frac{505,30 \cdot 36}{100} = 181,91 \text{ g}$$

$$C = \frac{C_F \cdot Conc_F \cdot V}{L_R} = \frac{0,09752 \cdot 0,0541 \cdot 1000}{0,18191} = R\$ 29,00 / \text{kg de lipídios removíveis}$$

Quanto à análise financeira da etapa de centrifugação, os dados utilizados estão apresentados na Tabela 12 e os resultados estão dispostos a seguir:

$$B_R = \frac{P_B \cdot V \cdot t \cdot E_R}{100} = \frac{0,029 \cdot 1000 \cdot 18 \cdot 91,7}{100} = 478,67 \text{ g}$$

$$L_R = \frac{B_R \cdot T_L}{100} = \frac{478,67 \cdot 39}{100} = 186,68 \text{ g}$$

$$C = \frac{C_E \cdot E \cdot V}{L_R} = \frac{0,39631 \cdot 8 \cdot 1}{0,18668} = R\$ 16,98 / \text{kg de lipídios removíveis}$$

Primeiramente, é imprescindível enfatizar que, apesar de o balanço financeiro ter sido realizado sobre os melhores resultados de floculação e centrifugação encontrados em literatura, a produtividade de biomassa atingida pelo autor do trabalho tido como referência (Lemos, 2012) é bastante inferior à atingida por outros autores. Rodolfi et al. (2009), por exemplo, relatou produtividade de 0,26 g/L/d para este mesmo gênero de microalga, ou seja, 9 vezes a mais do que a conseguida por Lemos (2012).

Neste sentido, caso fosse considerada a produtividade relatada por Rodolfi et al (2009), o custo por quilograma de lipídios removível reduziria cerca de 89%, chegando a um valor de R\$ 3,22. Desta forma, esta breve comparação entre as diferentes produtividades de biomassa contribui para apontar o quanto a otimização do cultivo microalgal é essencial para que sejam obtidas elevadas reduções de custos.

A partir dos resultados apresentados, verificou-se que, apesar da estimativa de colheita da biomassa microalgal por centrifugação ter apresentado um custo menor quando comparado ao processo de floculação (cerca de 41,5% a menos), este valor ainda é extremamente alto, levando em consideração que o produto final (biodiesel) deve ser inserido no mercado a preços competitivos com o diesel convencional.

Outro fator importante a ser enfatizando é que nas referidas análises de custos não foi considerada a eficiência de extração dos lipídios, ou seja, assumiu-se

que os lipídios presentes na biomassa microalgal pudessem ser extraídos em sua totalidade. Também foram desconsiderados os custos de manutenção do equipamento. Sendo assim, os resultados encontrados por meio destas análises financeiras estão subestimados, o que significa que, efetivamente, o custo operacional por unidade de massa de lipídios removíveis pode ser ainda maior do que os demonstrados.

Quanto à análise isolada da centrifugação, levando em conta que o tempo ideal para crescimento desta espécie de microalga analisada (*Scenedesmus sp.*) é de 18 dias visando à produção de biodiesel, portanto 20 ciclos por ano e, considerando o valor aproximado de R\$ 250.000,00 para a centrífuga Alfa laval ou Westfalia SSD, específicas para processo de separação biomassa, amortizado em 5 anos, tem-se o adicional de R\$ 13.391,90/Kg de lipídios removíveis, o que resulta em um aumento significativo no custo total por este processo.

Para uma capacidade de 5 m³/h e tempo de centrifugação de 15 minutos, este método de separação começa a ser viável economicamente quando se aumenta a frequência de operação diária concomitantemente ao aumento do volume processado por ciclo. Estes dois fatores acarretam na exigência de maiores quantidades de tanques e maiores tempos de funcionamento da centrífuga para que o investimento inicial possa ser diluído.

Por exemplo, teoricamente, se o processamento de centrifugação fosse de 1 m³ a cada 18 dias, seria necessário apenas 1 tanque de 1 m³. Portanto, considerando 0,50 m como altura da lâmina d'água, a área requerida seria de 2 m². Em contrapartida, se o processamento fosse de 5 m³/h (capacidade total de operação da centrífuga) e se ocorresse durante o dia todo (24h), seriam necessários 18 tanques de 120 m³, sendo processado um tanque por dia. Considerando 0,50 m como altura da lâmina d'água, a área superficial total requerida seria de 4.320 m².

Ao considerar os mesmos valores de investimento e amortização, para um volume diário de processamento de 120 m³ por centrífuga, o custo adicional do processo de centrifugação cairia para R\$ 6,12/Kg de lipídios removíveis. Portanto, este é o valor mínimo atribuído a cada quilograma de lipídio extraído da biomassa recuperada e pode ser alcançado quando aplicadas as condições de operação supracitadas.

Vale ressaltar que nestes cálculos foram desconsiderados os gastos com a instalação do equipamento e com a execução de obras (escavação dos tanques).

Portanto, para uma tomada de decisão, recomenda-se a realização de uma análise detalhada de custos que envolva estes fatores, a fim de investigar com melhor nível de precisão a relação custo-benefício.

Contudo, mesmo considerando o menor custo estimado para cada quilograma de lipídios removíveis, ou seja, R\$ 6,12/Kg de lipídios removíveis, notou-se que, este valor por si só já é substancialmente superior ao custo de diesel convencional, atualmente R\$ 2,51/Kg de diesel, segundo a ANP⁵, (AGÊNCIA..., 2013b), evidenciando que o biodiesel produzido a partir de microalgas ainda não apresenta valores competitivos no mercado. Este argumento se corrobora, principalmente ao considerar que, para a obtenção de biodiesel, este lipídio ainda precisaria ser beneficiado por meio de outras etapas (reação de transesterificação, de pirólise ou de microemulsificação, por exemplo, além da purificação do biodiesel produzido).

Considerando ainda que estas etapas posteriores certamente estão submetidas à mais perdas de eficiência, o custo do produto final (biodiesel) sofre ainda mais aumento, o que comprova a necessidade de se aperfeiçoar cada operação unitária inerente a todo processo de produção de biodiesel a partir de microalgas, na tentativa de transformá-lo em um processo economicamente viável.

Neste sentido, o ideal seria otimizar o cultivo das microalgas em larga escala a fim de atingir uma produtividade de biomassa maior, equiparável aos valores de produtividade alcançados em cultivos fechados (fotobiorreatores). Sendo assim, seria recomendável o cultivo em fotobiorreatores em grandes plantas instaladas em locais que forneçam condições ambientais mais favoráveis ao desenvolvimento das microalgas a custo reduzido como, por exemplo, nas regiões onde a incidência de luz solar é intensa (próximas à linha do Equador) e/ou onde a demanda nutricional pode ser suprida parcial ou totalmente por subprodutos de outras atividades, como águas residuárias industriais, efluentes sanitários ou gás carbônico proveniente de fábricas.

A biomassa requerida para obtenção de uma dada quantidade de lipídios é função do teor lipídico presente na biomassa, ao passo que o volume requerido de cultivo para obtenção desta mesma quantidade de lipídios depende da produtividade de biomassa. Sendo assim, para efeito de demonstração, foram realizados cálculos

⁵ Custo de venda (R\$ 2,14/L) convertido considerando a densidade do diesel como sendo 0,853 kg/L.

a fim de expressar a quantidade de biomassa e o volume de cultivo requeridos para a obtenção de 1 quilograma de lipídios por dia, considerando três diferentes eficiências de recuperação de biomassa microalgal: a máxima possível (100%), a melhor eficiência de recuperação via floculação encontrada em literatura (96,8%) e a melhor eficiência de recuperação via centrifugação encontrada em literatura (91,7%). Para tanto, foram levados em consideração os dados apresentados na Tabela 8 (vide p. 37) sendo que, para os dados apresentados em faixas de valores, foi calculada previamente a média aritmética. Os resultados desta demonstração estão expressos na Tabela 16.

Correlacionando os dados da Tabela 8 com a Tabela 16 é possível observar que para a obtenção de uma mesma quantidade de lipídios, quanto maior for a produtividade de biomassa, menor volume de cultivo será requerido; e que quanto maior for o teor lipídico da microalga, menor será a quantidade de biomassa requerida para o processo de colheita.

Tabela 16 – Biomassa e volume de cultivo requeridos para a produção diária de 1 quilograma de lipídios sob diferentes eficiências de recuperação de biomassa.

(continua)

Espécies de microalgas	Condições de cultivo	Biomassa requerida (Kg/d)			Volume requerido de cultivo (m ³)		
		Eficiência máxima de recuperação (100%)	Eficiência de Floculação (96,8%)	Eficiência de Centrifugação (91,7%)	Eficiência máxima de recuperação (100%)	Eficiência de Floculação (96,8%)	Eficiência de Centrifugação (91,7%)
<i>Botryococcus braunii</i>	Fototrófico	4,81	4,97	5,24	160,26	165,55	174,76
<i>Chaetoceros muelleri</i>	Fototrófico	2,98	3,07	3,25	42,52	43,92	46,37
<i>Chlorella emersonii</i>	Fototrófico	2,17	2,25	2,37	54,35	56,14	59,27
<i>Chlorella protothecoides</i>	Heterotrófico	2,25	2,32	2,45	0,54	0,55	0,58
<i>Chlorella sorokiniana</i>	Fototrófico	5,18	5,35	5,65	22,53	23,27	24,57
<i>Chlorella sp.</i>	Fototrófico	3,03	3,13	3,30	6,73	6,96	7,34
<i>Chlorella vulgaris</i>	Fototrófico	3,45	3,56	3,76	98,52	101,78	107,44
<i>Chlorella vulgaris</i>	Heterotrófico	3,39	3,50	3,70	29,48	30,45	32,14
<i>Chlorella vulgaris</i>	Mixotrófico	3,64	3,76	3,97	21,39	22,10	23,33
<i>Chlorococcum sp.</i>	Fototrófico	5,25	5,43	5,73	18,77	19,39	20,47
<i>Dunaliella tetriolecta</i>	Fototrófico	1,56	1,61	1,70	15,58	16,09	16,99
<i>Elipsoidion sp.</i>	Fototrófico	3,65	3,77	3,98	21,47	22,18	23,41
<i>Isochrysis sp.</i>	Fototrófico	3,65	3,77	3,98	26,07	26,93	28,43
<i>Monodus subterraneus</i>	Fototrófico	6,21	6,42	6,77	32,69	33,77	35,65
<i>Nannochloris sp.</i>	Fototrófico	2,85	2,94	3,11	8,63	8,92	9,41
<i>Nannochloropsis sp.</i>	Fototrófico	2,80	2,89	3,05	16,48	17,02	17,97
<i>Neochloris oleoabundans</i>	Fototrófico	4,23	4,37	4,61	4,50	4,65	4,91
<i>Pavlova lutheri</i>	Fototrófico	2,82	2,91	3,07	20,12	20,79	21,94
<i>Pavlova salina</i>	Fototrófico	3,24	3,34	3,53	20,23	20,90	22,06
<i>Phaedactylum tricornutum</i>	Fototrófico	5,35	5,52	5,83	22,28	23,02	24,30
<i>Porphyridium cruentum</i>	Fototrófico	10,53	10,87	11,48	28,45	29,39	31,02
<i>Scenedesmus obliquus</i>	Fototrófico	5,65	5,84	6,16	62,77	64,85	68,46
<i>Scenedesmus obliquus</i>	Mixotrófico	11,24	11,61	12,25	36,84	38,06	40,17

Tabela 17 – Biomassa e volume de cultivo requeridos para a produção diária de 1 quilograma de lipídios sob diferentes eficiências de recuperação de biomassa.

(continuação)

Espécies de microalgas	Condições de cultivo	Biomassa requerida (Kg/d)			Volume requerido de cultivo (m ³)		
		Eficiência máxima de recuperação (100%)	Eficiência de Floculação (96,8%)	Eficiência de Centrifugação (91,7%)	Eficiência máxima de recuperação (100%)	Eficiência de Floculação (96,8%)	Eficiência de Centrifugação (91,7%)
<i>Scenedesmus quadriculata</i>	Fototrófico	5,43	5,61	5,93	28,60	29,55	31,19
<i>Scenedesmus sp.</i>	Fototrófico	4,74	4,90	5,17	18,23	18,83	19,88
<i>Skeletonema costatum</i>	Fototrófico	4,74	4,90	5,17	59,24	61,20	64,60
<i>Skeletonema sp.</i>	Fototrófico	3,14	3,25	3,43	34,94	36,10	38,10
<i>Spirulina maxima</i>	Fototrófico	24,39	25,20	26,60	116,14	119,98	126,66
<i>Tetraselmis sp.</i>	Fototrófico	6,80	7,03	7,42	22,68	23,43	24,73
<i>Tetraselmis suecica</i>	Fototrófico	7,75	8,01	8,45	27,69	28,60	30,19
<i>Thalassiosira pseudonana</i>	Fototrófico	4,85	5,01	5,29	60,68	62,69	66,17

Fonte: elaboração própria.

6.2 ESTIMATIVA DA PRODUTIVIDADE DE BIOMASSA EM FUNÇÃO DA CAPACIDADE FOTOSSINTÉTICA DAS MICROALGAS SOBRE A INCIDÊNCIA DE ENERGIA SOLAR EM LONDRINA – PR

Os resultados dos cálculos da taxa de produção de biomassa para os três cenários diferentes das duas espécies selecionadas estão expressos na Tabela 17:

Tabela 18 - Cálculo das produtividades das microalgas *Scenedesmus obliquus* e *Chorella vulgaris* em três diferentes cenários.

Espécie de microalga	Produtividade (P_a) (g/m ² .d)		
	Máximo teórico	Melhor caso	Caso convencional
<i>Scenedesmus obliquus</i>	64,66	24,21	14,53
<i>Chlorella vulgaris</i>	63,09	23,63	14,18

Fonte: elaboração própria.

Considerando como base de cálculo um tanque de 1 m³ de 50 cm de profundidade (área superficial de 2 m²), obteve-se a produtividade de biomassa por dia, para o três diferentes cenários, conforme indicado na Tabela 18:

Tabela 19 - Estimativa da produção das microalgas *Scenedesmus obliquus* e *Chorella vulgaris* em três diferentes cenários.

Espécie de microalga	Produtividade (P_a) (g/d)		
	Máximo teórico	Melhor caso	Caso convencional
<i>Scenedesmus obliquus</i>	129,32	48,23	29,06
<i>Chlorella vulgaris</i>	126,18	47,25	28,35

Fonte: elaboração própria.

Ambas as espécies de microalgas analisadas possuem produtividades de biomassa semelhantes, devido a suas composições que também são semelhantes (vide Tabela 13), o que acarreta ainda na semelhança de valores de poder calorífico (vide Tabelas 14 e 15).

Contudo, verificou-se a partir da Tabela 17 que, para o cultivo destas espécies em Londrina – PR, a máxima produtividade teórica que se pode alcançar é de aproximadamente 65 g/m²/d, sendo que comumente podem ser encontrados valores de produtividade de biomassa na ordem de 15 g/m²/d.

Considerando um tanque de 1 m³, Gouveia e Oliveira (2009) atingiria produção de biomassa de 90 g/d para a espécie *Scenedesmus obliquus* e Illman et al. (2000) atingiria produção média de 35 g/d para a espécie *Chlorella vulgaris*. Entretanto, nada se pode afirmar quanto à possibilidade de os autores terem conseguido se aproximar do valor máximo teórico de produtividade, uma vez que não se conhece a incidência solar na região onde os cultivos foram realizados.

Portanto, recomenda-se o monitoramento do cultivo e da incidência solar em tanques de produção de microalgas com intuito de avaliar a eficiência na qual as microalgas estão convertendo a energia luminosa em biomassa. Tal parâmetro pode servir de indicador da necessidade de otimização do cultivo, uma vez que se conhece a eficiência máxima teórica de conversão (26,7%).

7 CONCLUSÃO

A análise do tempo de sedimentação em relação ao comportamento físico das microalgas demonstrou que quando as microalgas se apresentam na forma unicelular, o tempo demandado para que as mesmas sedimentem é muito mais elevado se comparado com quando elas se encontram na forma multicelular ou agrupadas entre si. Entretanto, comprovou-se que o processo de sedimentação por si é desvantajoso quando se deseja recuperar grandes quantidades de biomassa em um tempo relativamente curto, principalmente quando se trata de produção em larga escala. Sendo assim, foi possível identificar a importância de se promover previamente a agregação das partículas por outros mecanismos, tornando a sedimentação uma operação secundária deste processo de colheita, a fim de aumentar a eficiência global do processo de recuperação de biomassa microalgal.

De maneira geral, as análises financeiras dos processos mais promissores de colheita microalgal (floculação e centrifugação) indicaram que o custo do processo de produção de biodiesel a partir de microalgas ainda é muito alto, sendo que esta etapa do processo produtivo agrega altos custos ao produto final desejado (biodiesel), tornando-o pouco competitivo com o diesel convencional disponível a no mercado a preços menores. Desta forma, verificou-se que o processo de produção de biodiesel a partir de microalgas tem sua viabilidade econômica pautada em dois pontos principais: no aumento da escala produtiva, a fim de diluir os custos de investimento; e na otimização do cultivo microalgal com intuito de se obter maiores produtividades de biomassa, a fim de favorecer a minimização do custo operacional na etapa de colheita.

Concluiu-se ainda que a eficiência de conversão de energia luminosa em biomassa pelas microalgas em dado cultivo em relação à eficiência máxima teórica de conversão se mostra como um indicador da necessidade de otimização do cultivo de microalgas para a produção de biodiesel.

REFERÊNCIAS

AHMAD, A. L. et al. Microalgae as sustainable energy source for biodiesel production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. [s.l.], v. 15, n. 1, p. 584-593, jan. 2011a.

AHMAD, A. L. et al. Optimization of microalgae coagulation process using chitosan. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 173, n. 3, p. 879–882, out. 2011b.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (BRASIL). Fatores de conversão. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. 3. ed. Brasília: ANEEL, 2008. 236 p.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (BRASIL). Boletim Mensal do Biodiesel - Abril 2013. **Boletins ANP**, p. 13, abr. 2013a.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (BRASIL). **Sistema de levantamento de preços (SLP)**. 2013b. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/preco/index.asp>>. Acesso em: 28 nov. 2013.

ALFAFARA, C. G. et al. Operating and scale-up factors for the electrolytic removal of algae from eutrophied lakewater. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, [s.l.], v. 77, p. 6, ago. 2002.

ANTUNES, R.; SILVA, I. C. Utilização de algas para a produção de biocombustíveis. Instituto Nacional da Propriedade Industrial. **Cluster do Conhecimento Energias Renováveis**. [s.l.]: dez. 2010, 35 p.

ARCEO, Á. A. **Produção de biodiesel mediante o processo de Hidroesterificação da biomassa das microalgas *Scenedesmus dimorphus* e *Nannochloropsis oculata***. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

AZEREDO, V. B. S. **Produção de biodiesel a partir do cultivo de microalgas: estimativa de custos e perspectivas para o Brasil**. 2008. 171 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) - Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

BANERJEE, C. et al. Study of algal biomass harvesting using cationic guar gum from the natural plant source as flocculant. **Carbohydrate polymers**, [s.l.], v. 92, n. 1, p. 675–81, 30 jan. 2013.

BEACH, D. H.; HARRINGTON, G.W.; HOLZ, G.G.(1970) The polyunsaturated fatty acids of marine and freshwater *Cryptomonads*. **Journal of Eukaryotic Microbiology**. [s.l.], v. 17, n. 3, p. 501–510, ago. 1970.

BECKER, E. W. **Microalgae: biotechnology and microbiology**. Cambridge University Press: 1994, 293 p.

BENEMANN, J. R. Systems and economic analysis of microalgae ponds for conversion of CO(sub 2) to biomass. In: 4TH QUARTERLY TECHNICAL PROGRESS REPORT. CONFERENCE: US/JAPAN MEETING ON COAL ENERGY RESEARCH, 1994. Albuquerque, NM: Medium ED, 1996, 9 p

BJERK, T. R. **Cultivo de microalgas em fotobiorreator e reator misto visando a biorremediação e produção de biocombustíveis**. 2012. 105 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2012.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à química de alimentos**. 2. ed. São Paulo: Livraria Varela, 1995, 223 p.

BOLD, H. C. The morphology of *Chlamydomonas chlamydogma* sp. **Bull. Torrey Bot. Club.**, [s.l.], v. 76, p. 101-108.

BOONAERT, C. J. P. et al. Cell Separation, Flocculation. **Encyclopedia of Bioprocess Technology**, [s.l.], 2002.

BORGES, C. B. **Modelagem da produção de lipídios em microalgas**. 2010. 37 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.

BORGES, J. L. B.; ÁVILA, M. T.; RALISCH, R. Emissão de Material Particulado por Misturas Ternárias contendo biodiesel, óleo vegetal e etanol: uma comparação com diesel convencional. In: JORNADA ACADÊMICA DA EMBRAPA SOJA, 4., 2009, Londrina. **Documentos 312**. Embrapa Soja, 2009, p. 45-50.

BRAGA, G. K. **Determinação das especificações do processo *spray drying* na obtenção de micropartículas biodegradáveis para a liberação sustentada de princípios ativos com aplicação odontológica.** 2005. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2005.

BRASIL. Lei Federal nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Diário Oficial da União.** Brasília, DF, 14 jan. 2005. Seção 1 p. 8.

_____. Lei Federal nº 12.490, de 16 de setembro de 2011. **Diário Oficial da União.** Brasília, DF, 19 set. 2011. Seção 1 p. 1.

_____. Resolução ANP nº 42, de 24 de novembro de 2004. **Diário Oficial da União.** Brasília, DF, 9 dez. 2004. Seção 1 p. 1.

BRASIL. Resolução CNPE nº 6, de 16 de setembro de 2009. **Diário Oficial da União.** Brasília, DF, 26 out. 2009. Seção 1 p. 16.

BRENNAN, L.; OWENDE, P. Biofuels from microalgae — A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 2, p. 557–577, fev. 2010.

BUENO, A. H. D. **Análise preliminar comparativa técnica e econômica na cadeia de produção de biodiesel.** 2007. 51 f. Monografia (obtenção do título de Engenheiro Mecânico) – Graduação em Engenharia Mecânica, Centro Universidade Positivo, Curitiba, 2007.

CÂMARA, G. M. S., HEIFFIG, L. S. (Coord.). **Agronegócio de Plantas Oleaginosas: Matérias-Primas para Biodiesel.** Piracicaba: ESALQ/USP, 2006. 256 p.

CARVALHO, E. Nordeste terá 1ª indústria do Brasil de combustível feito com algas. G1 Natureza, São Paulo, 09 jul. 2012. Disponível em: <<http://g1.globo.com/natureza/noticia/2012/07/nordeste-tera-1-industria-do-brasil-de-combustivel-feito-com-algas-marinhas.html>>. Acesso em: 15 mai. 2013.

CAROLINO, L. R. V. **Cultivo de microalgas unicelulares para determinação da produção lipídica e sequestro de carbono.** 2011. Dissertação (Mestrado em Biologia Celular e Biotecnologia) - Universidade de Lisboa, Lisboa, 2011.

CHEN, C. et al. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. **Bioresource Technology**. [s.l.], v. 102, n. 1, p. 71–81, 2011.

CHENG, Y. et al. Biodiesel production from Jerusalem artichoke (*Helianthus Tuberosus L.*) tuber by heterotrophic microalgae *Chlorella protothecoides*. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. [s.l.], v. 84, n. 5, p. 777–781, mai. 2009.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. **Biotechnology Advances**. Palmerston North, v. 25, n. 3, p. 294-306, mai. 2007.

CHIU, S. Y. et al. Reduction of CO₂ by a high-density culture of *Chlorella sp.* in a semicontinuous photobioreactor. **Bioresource Technology**. Chiao Tung, v. 99, n. 9, p. 3389–3396, jun. 2008.

CHUECAS, L.; RILEY, J. P. Component fatty acids of the total lipid of some marine phytoplankton. **Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom**. Liverpool, v. 49, n. 1, p. 97–116, fev. 1969.

COHEN, Z. *Monodus subterraneus*. In: COHEN, Z (Ed.). **Chemicals From Microalgae**. London: Taylor & Francis, 1999, p. 25–40.

COPEL. COMPANHIA PARANAENSE DE ENERGIA. Custo de uso e fornecimento de energia elétrica. Disponível em: <<http://www.copel.com/hpcopel/root/nivel2.jsp?endereco=%2Fhpcopel%2Froot%2Fpagcopel2.nsf%2F5d546c6fdeabc9a1032571000064b22e%2F8c04fbf11f00cc5703257488005939be>>. Acesso em: 08 dez. 2013.

CRAVOTTO, G. et al. Improved extraction of vegetable oils under high-intensity ultrasound and/or microwaves. **Ultrasonics sonochemistry**. [s.l.], v. 15, n. 5, p. 898–902, jul. 2008.

DABDOUB, M. J; BRONZEL, J. L; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**. [s.l.], v. 32, n. 3, p. 776-792, mai. 2009. Disponível em: <<http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2009/vol32n3/index.htm>>. Acesso em: 11 mar. 2013.

DE GODOS, I. et al. Coagulation/flocculation-based removal of algal-bacterial biomass from piggery wastewater treatment. **Bioresource technology**, [s.l.], v. 102, n. 2, p. 923–7, jan. 2011.

DEFANTI, L. S.; SIQUEIRA, N. S.; LINHARES, P. C. Produção de Bicombustíveis a partir de algas fotossintetizantes. **Bolsista de Valor - Revista de Divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**. [s.l.], v.1, p. 11-21, 2010.

Disponível em:

<<http://essentiaeditora.iff.edu.br/index.php/BolsistaDeValor/issue/view/91/showToc>>.

Acesso em: 06 fev. 2013.

DEMIRBAS, A. Use of algae as biofuel sources. **Energy Conversion and Management**. Sirnak, v. 51, n. 12, p. 2738-2749, jun. 2010.

DERNER, R. B. et al. Microalgas, produtos e aplicações. **Ciência Rural**. Santa Maria, v. 36, n. 6, p. 1959–1967, nov-dez. 2006.

DIAS, G. H. **Otimização das condições de obtenção de biodiesel de óleo de girassol utilizando o delineamento experimental de mistura**. 2012. 56 f.

Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

DIESEL, E. Diesel – Der Mensch – Das Werk – Das Schicksal. **Hanseatische Verlagsgesellschaft**. Hamburgo, 1937.

DISMUKES, G. C. et al. Aquatic phototrophs: efficient alternatives to land-based crops for biofuels. **Current opinion in biotechnology**. [s.l.], v. 19, n. 3, p. 235–240, jun. 2008.

DUARTE, D. R. da S. **Alimentos funcionais com microalgas: nova fonte de pigmentos, antioxidantes e ácidos gordos ômega 3**. 2010. 76 f. Dissertação (Mestrado em Biologia Humana e Ambiente) - Universidade de Lisboa, Lisboa, 2010.

EDZWALD, J.K. Algae, bubbles, coagulants, and dissolved air flotation. **Water Science and Technology**. [s.l.], v. 27, p. 67–81, 1993.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (BRASIL). **Balço Energético Nacional 2012**: Ano Base 2011 – Relatório Final. Rio de Janeiro: EPE, 2012a. 282 p.

_____. **Plano Decenal de Expansão de Energia 2021**. Brasília: MME/EPE, 2012b. 387 p.

EUROSERV'ER. Biofuels barometer. Systèmes Solaires. **Le Journal des énergies renouvelables**. [s.l.], v.1, n. 216, p. 48-63, jul. 2013.

FERRERO, I. **Produção de Biodiesel a partir de microalgas como alternativa aos cultivos clássicos**. 2011. 19 f. Monografia (Licenciatura em Biotecnologia) – Instituto IDEAL da Universidade Nacional Del Litoral, Santa Fé, Argentina.

FRANCO, A. L. C. et al. Biodiesel de microalgas: avanços e desafios. **Química Nova**. [s.l.], v. 36, n. 3, p. 437–448, fev. 2013.

GAO, S. et al. Electro-coagulation-flotation process for algae removal. **Journal of hazardous materials**, [s.l.], v. 177, n. 1-3, p. 336–343, mai. 2010.

GOLUEKE, C. G.; OSWALD, W., Harvesting and processing sewage-grown planktonic algae. **Journal (Water Pollution Control Federation)**. [s.l.], v. 37, n. 4, p. 471–498, abr. 1965.

GOUVEIA, L.; OLIVEIRA, A. C. Microalgae as a raw material for biofuels production. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**. Lisboa, v. 36, n. 2, p. 269–274, fev. 2009.

GREENWELL, H. C. et al. Placing microalgae on the biofuels priority list: a review of the technological challenges. **Journal of the Royal Society, Interface**. [s.l.], v. 7, n. 46, p. 703–26, mai. 2010.

GRIMA, E. M. et al. Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. **Biotechnology advances**. [s.l.], v. 20, n. 7-8, p. 491–515, jan. 2003.

GRIS, L. R. S. **Produção da microalga *Nannochloropsis oculata* em fotobiorreator Airlift**. 2011. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

HARRIS, R. V., HARRIS, P.; JAMES, A. T. The fatty acid metabolism of *Chlorella vulgaris*. **Biochimica et Biophysica Acta**. Bedford, v. 106, n. 3, p. 465–473, dez. 1965.

HU, Q. et al. Microalgal triacylglycerols as feedstocks for biofuel production: perspectives and advances. **The Plant journal**. [s.l.], v. 54, n. 4, p. 621–39, mai. 2008.

ILLMAN, A. M.; SCRAGG, A. H.; SHALES, S. W. Increase in *Chlorella* strains calorific values when grown in low nitrogen medium. **Enzyme and Microbial Technology**. Bristol, v. 27, n. 8, p. 631–635, nov. 2000.

JARDINE, J. G.; DISPATO, I.; PERES, M. R. Considerações sobre biodiesel como biocombustível alternativo ao diesel. **Documentos / Embrapa Informática Agropecuária**. Campinas, v. 93, n. 1, p. 25, 2009.

JIANG, J.-Q., N. J. D. GRAHAM, et al. Comparison of polyferric sulphate with other coagulants for the removal of algae and algae-derived organic matter. **Water Science and Technology**. [s.l.], v. 27, n. 11, , p. 221-230, 1993.

KAWACHI, M. et al. The pinguiphyceae *classis nova*, a new class of photosynthetic stramenopiles whose members produce large amounts of omega-3 fatty acids. **Phycology Research**. Hyogo, v. 50, n. 1, p. 31–47, mar. 2002.

KENYON, C. N. Fatty acid composition of unicellular strains of blue-green algae. **Journal of Bacteriology**. [s.l.], v. 109, n. 2, 827–834, fev. 1972.

KHOZIN-GOLDBERG, L.; COHEN, Z. The effect of phosphate starvation on the lipid and fatty acid composition of the fresh water cistigmatophyte *Monodus subterraneus*. **Phytochemical**, [s.l.], v. 67, p. 696-701, fev. 2006.

KHOZIN-GOLDBERG, L. et al. Nitrogen starvation induces the accumulation of arachidonic acid in the freshwater green alga *Parietochloris incisa* (*Trebuxiophyceae*). **Journal of Phycology**. [s.l.], v. 38, n. 5, p. 991–994, out. 2002.

KNOTHE, G. et al. **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. 352 p.

LAVENS, P.; SORGELOOS, P. Manual on the production and use of live food for aquaculture. **FAO Fisheries Technical Paper**. Rome, n. 361, 295 p., 1996.

LEMOS, J. de S. **Desenvolvimento de sistema de tratamento e reciclagem de meio de cultivo de microalgas para produção de biodiesel**. 2012. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

LI, Y. Q. et al. Effects of nitrogen sources on cell growth and lipid accumulation of green alga *Neochloris oleoabundans*. **Applied Microbiology and Biotechnology**. Ottawa, v. 81, n. 4, p. 629–636, set. 2008.

LIANG, Y. N.; SARKANY, N.; CUI, Y. Biomass and lipid productivities of *Chlorella vulgaris* under autotrophic, heterotrophic and mixotrophic growth conditions. **Biotechnology Letters**. [s.l.], v. 31, n. 7, p. 1043–1049, jul. 2009.

LIMA, P. C. R. O biodiesel e a inclusão social. **Biblioteca Digital da Câmara dos Deputados**. Brasília: Câmara dos Deputados, mar. 2004. Disponível em: <<http://bd.camara.gov.br/bd/handle/bdcamara/1142>>. Acesso em: 30 jun. 2013.

MACKAY, D. et al. Choosing between centrifugation and crossflow microfiltration. **Chem. Eng.**, [s.l.], v. 477, 45–50, 1988.

MANDAL, S.; MALLICK, N. Microalga *Scenedes musobliquus* as a potential source for biodiesel production. **Applied Microbiology Biotechnology**. Kharagpur, v. 84, n. 2, p. 281–291, ago. 2009.

MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. [s.l.], v. 14, n. 1, p. 217–232, jan. 2010.

MELO, R. de S. **Avaliação da utilização de exopolissacarídeos de cianobactérias como fonte de inibidores na formação do biofilme bacteriano**. 2008. 89 f. Tese (Mestrado em Ciências – Bioquímica) – Programa de Pós-Graduação em Bioquímica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

MIYAMOTO, K. Renewable biological systems for alternative sustainable energy production. Oil production. **FAO Agricultural Services Bulletin**. [s.l.], v. 128. Osaka, Japão: FAO, 1997. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/W7241E/W7241E00.htm>>. Acesso em: 13 mar. 2013.

MOHN, H. F. Improved Technologies for Harvesting and Processing of Microalgae and their impact on production costs. **Arch. Hydrobiol. Bech. Ergebn.** Lemnol. v. 11, p. 228, 1978.

MORALES, J.; DE LA NOÛE, J.; PICARD, G. Harvesting Marine Microalgae Species by Chitosan Flocculation. **Aquacultural Engineering**, [s.l.], v. 4, p. 257–270, 1985.

OHSE, S. et al. Revisão: sequestro de carbono realizado por microalgas e florestas e a capacidade de produção de lipídios pelas microalgas. **INSULA**. Florianópolis, n. 36, p. 39–73, 2007.

OLIVEIRA, O. SIMEÃO B. C. de. **Optimização da produtividade lipídica da microalga *Arthrospira platensis* como matéria-prima para biocombustíveis**. 2009. 114 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Grupo de Disciplinas de Ecologia da Hidrosfera, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2009.

ORCUTT, D. M.; PATTERSON, G. W. Effect of light intensity upon *Nitzschia closterium* (*Cylindrotheca fusiformis*). **Lipids**. [s.l.], v. 9, n. 12, p. 1000–1003, dez. 1974.

PARKER, P. L.; VAN BAALEN, C.; MAURER, L. Fatty acids in eleven species of blue-green algae: geochemical significance. **Science**. [s.l.], v. 155, n. 3763, p. 707–708, fev. 1967.

PATTERSON, G. Effect of temperature on fatty acid composition of *Chlorella sorokiniana*. **Lipids**. [s.l.], v. 5, n. 7, p. 597–600, jul. 1970.

PÉREZ, HOMERO E. B. **Biodiesel de Microalgas**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, 2007. p. 1-19

PUPO, M. M. de S. et al. **Produção de biodiesel via hidroesterificação utilizando catalisadores ácidos**. 2007. 12 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2007.

RAMOS, L. P. et al. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**. [s.l.], v. 3, n. 5, p. 385–405, out. 2011.

RENAUD, S. M. et al. Effect of temperature on growth, chemical composition and fatty acid composition of tropical Australian microalgae grown in batch cultures. **Aquaculture**, Darwin, v. 211, n. 1-4, p. 195–214, ago. 2002.

RODOLFI, L. et al. Microalgae for oil: strain selection, induction of lipid synthesis and outdoor mass cultivation in a low-cost photobioreactor. **Biotechnology and Bioengineering**. [s.l.], v. 102, n. 1, p. 100–112, jan. 2009.

ROSSIGNOL, N.; VANDANJON, L.; JAOUEN, P.; QUEMENEUR, F. Membrane technology for the continuous separation microalgae/culture medium: compared performances of cross-flow microfiltration and ultrafiltration. **Aquacult Eng.**, [s.l.], v.20, p. 191 – 208, 1999.

SAHA, S. K.; UMA, L.; SUBRAMANIAN, G. Nitrogen stress induced changes in the marine cyanobacterium *Oscillatoria willei* BDU 120511. **FEMS Microbiology Ecology**, [s.l.], v. 45, p. 263-272, ago. 2003.

SCHENK, P. M. et al. Second Generation Biofuels: High-Efficiency Microalgae for Biodiesel Production. **BioEnergy Research**, [s.l.], v. 1, n. 1, p. 20–43, mar. 2008.

SCRAGG, A. H.; ILLMAN, A. M.; SHALES, S. W. Growth of microalgae with increased calorific values in a tubular bioreactor. **Biomass and Bioenergy**. Reino Unido, v. 23, n. 1, p, 67-73, jul. 2002.

SHELEF, G.; SUKENIK, A.; GREEN, M. **Microalgae harvesting and processing: a literature review**. Golden, U.S. Department of Energy, 1984, 66 p.

SILVA, A. P. F. DE S. **Eletroflotação não-convencional aplicada à separação e ruptura celular de microalgas: um avanço na viabilidade da geração de biodiesel**. 2013. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Pós-Graduação em Engenharia Civil, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

SIMEPAR. Tabela de incidência solar no município de Londrina – PR. 2012.

SOUZA, M. P. et al. Métodos biocatalíticos na produção de biodiesel de óleo de girassol empregando lipase de *Candida antarctica*. **Tecno-Lógica**. Santa Cruz do Sul, v. 14, n. 2, p. 93–97, jul-dez. 2010.

SPLABOR. Orçamento de floculantes poliméricos. 2013.

SPOLAORE, P. et al. Commercial applications of microalgae. **Journal of bioscience and bioengineering**. [s.l.], v. 101, n. 2, p. 87–96, fev. 2006.

STCP ENGENHARIA DE PROJETOS LTDA. **Relatório Final do Projeto “Estudo Referente aos Impactos Ambientais na Cadeia Produtiva, Distribuição e Uso do Biodiesel”**. v.1, [s.l.], 2006, p. 4.1. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/governanca-ambiental/portal-nacional-de-licenciamento-ambiental/licenciamento-ambiental/estudos-ambientais>>. Acesso em: 20 mai. 2013.

SUKENIK, A. Production of eicosapentaenoic acid by the marine eustigmatophyte *Nannochloropsis*. In: COHEN, Z (Ed.). **Chemicals From Microalgae**. London: Taylor & Francis, 1999, p. 41–56.

SUKENIK, A.; BILANOVIC, D.; SHELEF, G. Flocculation of microalgae in brackish and sea waters. **Biomass**, [s.l.], v. 15, n. 3, p. 187–199, jan. 1988.

TAKAGI, M.; KARSENKO; YOSHIDA, T. Effect of salt concentration on intracellular accumulation of lipids and triacylglyceride in marine microalgae *Dunaliella* cells. **Journal of Bioscience and Bioengineering**. Osaka, v. 101, n. 3, p. 223–226, mar. 2006.

TEIXEIRA, C. M. L. L., MORALES, E. Microalga como matéria-prima para a produção de biodiesel. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL. 1, 2006. Brasília: MCT/ABIPTI, 2006, p. 91-96.

TENNEY, M. W. et al. Algal flocculation with synthetic organic polyelectrolytes. **Applied microbiology**, [s.l.], v. 18, n. 6, p. 965–971, dez. 1969.

TOMASELLI, L., The microalgal cell. In: RICHMOND, A. (Ed.). **Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology**, 1. ed., Oxford, Ed. Blackwell Science Ltd., 2004, p. 2- 19.

VERMA, N. M. et al. Prospective of biodiesel production utilizing microalgae as the cell factories: A comprehensive discussion. **African Journal of Biotechnology**, [s.l.], v. 9, n. 10, p. 1402-1411, mar. 2010.

VOLKMAN, J. K. et al. Sterol and fatty acid composition of four marine haptophycean algae. **Journal of Marine Biological Association of the United Kingdom**. [s.l.], v. 61, n. 2, p. 509–527, mai. 1981.

WEYER, K. et al. Theoretical Maximum Algal Oil Production. **BioEnergy Research**, [s.l.], v.3, n. 2, p. 204-213, jun. 2010.

ZARDO, I. **Análise de viabilidade econômica da produção de biodiesel a partir de microalgas**. 2011. 34 f. Monografia (Trabalho de Diplomação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

ZEMKE, P. E.; WOOD, B. D.; DYE, D. J. Considerations for the maximum production rates of triacylglycerol from microalgae. **Biomass and Bioenergy**, [s.l.], v. 34, n. 1, p. 145 – 151, jan. 2010

ZHENG, H. et al. Harvesting of microalgae by flocculation with poly (γ -glutamic acid). **Bioresource technology**, [s.l.], v. 112, n. 2012, p. 212–20, mai. 2012.