UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ROSANA COELHO DA CONCEIÇÃO

Análise Técnica e Ambiental de Processo de Produção de Biodiesel de Microalga

RIO DE JANEIRO

2014

Rosana Coelho da Conceição

ANÁLISE TÉCNICA E AMBIENTAL DE PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE MICROALGA

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

Orientadoras:
Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.
Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ
Janeiro de 2014

Rosana Coelho da Conceição

ANÁLISE TÉCNICA E AMBIENTAL DE PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE MICROALGA

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

Aprovado por:

_____

Profª Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D. - Orientadora

_____

Profª Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc. - Orientadora

_____

Profº Fernando Luiz Pellegrini Pessoa - D.Sc.

_____

Prof ª Márcia Monteiro Machado Gonçalves – D.Sc.

_____

Profº Marcos Aurélio Vasconcelos Freitas - D. Sc.

Conceição, Rosana Coelho da
Análise Técnica e Ambiental de Processo de Produção de Biodiesel de Microalga/ Rosana Coelho da Conceição. – 2014.
f.119 : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2014.

Orientadoras: Silvia Maria Cruzeiro da Silva e Ofélia Queiroz Fernandes de Araújo

1. Sustentabilidade. 2. Microalga. 3. Simulação de Processos. 4. Biodiesel. I. Silvia, Silvia Maria Cruzeiro da. II. Araújo, Ofélia Queiroz Fernandes de. III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. IV. Título.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por estar sempre presente na minha jornada acadêmica, por me ajudar a conquistar objetivos profissionais e, principalmente, por me dar saúde e energia.

Agradeço ao meu amado marido, por me amar, por me incentivar desde sempre e que a cada dia me surpreende com palavras de sabedoria e com atitudes de paciência.

Sou infinitamente grata aos meus maravilhosos pais, que sempre depositaram confiança no meu potencial e investiram na minha carreira, de modo que tudo que tenho hoje é graça aos esforços deles em buscar sempre o melhor para minha vida.

Não poderia esquecer dos meus irmãos Leandro, Rodrigo e Bia, que também me ajudaram em momentos difíceis e me apoiaram ao longo desta trajetória.

À minha orientadora Sílvia, que foi excepcional em todo o período do mestrado. Agradeço por compartilhar seus conhecimentos na área e por ser uma pessoa tão generosa e incentivadora.

À minha orientadora Ofélia, que apostou no meu potencial e me deu ensinamentos para a vida, tanto profissional como pessoal.

Por fim, agradeço a minha chefe e amiga Érica Bandeira, que sempre incentivou a realização do mestrado.

Resumo

CONCEIÇÃO, Rosana Coelho da. **Análise Técnica e Ambiental de Processo de Produção de Biodiesel de Microalga. Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo e Silvia Maria Cruzeiro da Silva**. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ/TPQB, 2014. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

A constante elevação no preço de petróleo, crescentes preocupações com os impactos ambientais provocados pelos combustíveis fósseis, assim como incentivos governamentais para intensificar a utilização de fontes renováveis promovem crescente interesse por energias renováveis. Em especial, os biocombustíveis apresentam-se como alternativa aos combustíveis de transporte de origem fóssil, principalmente gasolina e diesel. Com este foco, as microalgas têm sido investigadas para produção de diferentes biocombustíveis, como o biodiesel, bioóleo, biogás, bio-syngas e bio-hidrogênio. Dentre as vantagens desta matéria prima, destaca-se, no contexto de biocombustíveis, o seu crescimento rápido (massa duplica a cada dia) em suspensão aquosa. O crescimento em suspensão permite cultivo em reatores abertos (lagoas) ou fechados (fotobiorreatores), o que possibilita injeção de gases exaustos de processos industriais, contribuindo para abatimento de emissões. Contudo, vários desafios tecnológicos apresentam-se no desenvolvimento da cadeia de produção, desde a colheita até o biodiesel. Este estudo concentra-se na fase de transformação química do óleo em biodiesel, empregando o simulador comercial ASPEN HYSYS (Aspentech Inc.) para levantamento de correntes de produtos e emissões ambientais (*gate-to-gate*). A abordagem requer caracterização composicional do óleo, para o qual apresenta-se metodologia baseada em pseudocomponentes e técnica de reconciliação de dados. O processo de produção de biodiesel proposto mostrou-se tecnicamente viável. A avaliação do impacto ambiental foi realizada utilizando o algoritmo WAR, que indicou desempenho superior quando utilizado o processo de produção de biodiesel de microalga frente ao desempenho do processo proposto por Zhang *et al.* (2003).

Abstract

CONCEIÇÃO, Rosana Coelho da. **Análise Técnica e Ambiental do Processo de Produção de Biodiesel de Microalga. Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo e Silvia Maria Cruzeiro da Silva**. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ/TPQB, 2014. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

The constant rise in the crude oil price, growing concerns about the environmental impacts caused by fossil fuels, as well as government incentives to increase the use of renewable sources have promoted growing interest for renewable energy. In particular, the biofuels are shown as an alternative to fossil fuels of transportation, mainly gasoline and diesel fuels. With this focus, the microalgae have been investigated to produce different biofuels, such as biodiesel, bio-oil, biogas, bio-sygas and bio-hydrogen. Among the advantages of this raw material, contrasts on the biofuel context its rapid growth (mass doubles daily) in aqueous suspension. The growth in suspension allows cultivation in open reactors (ponds) or closed (photobioreactors), enabling the injection of exhaust gases from industrial process, contributing to reduction of emissions. However, many technological challenges appear in the production chain development, since harvesting until the biodiesel. This study focuses on the chemical transformation process of oil into biodiesel, employing the commercial simulator ASPEN HYSYS (Aspentech Inc.) to survey of product flows and environmental emissions (gate-to-gate). The approach requires compositional characterization of the oil with a methodology based on pseudo-components and technical of data reconciliation. The proposed process of biodiesel production proved to be technically feasible. The environmental impact assessment was executed using the WAR algorithm that indicates superior performance when is used the process of biodiesel production from microalga against performance of proposed process by Zhang *et al.* (2003).

Índice

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO 1

1.1 Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel 3

1.2 Motivação 6

1.3 Objetivos da Dissertação 7

1.4 Organização do trabalho 8

CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 10

2.1 Panorama mundial do uso de biodiesel 10

2.2 Panorama brasileiro do uso de biodiesel 12

2.3 Especificação do Biodiesel 14

2.4 Matéria Prima para Produção de Biodiesel: Óleos Vegetais 15

2.4.1 Óleo de Soja 19

2.4.2 Óleo de Palma 20

2.4.3 Óleo de Canola 21

2.5 Matéria Prima para Produção de Biodiesel: Óleo de Microalgas 22

2.6 Caracterização Química de Biodiesel 29

2.7 Análise Ambiental de Processos 31

CAPÍTULO 3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE ÓLEOS E BIODIESEL 36

3.1.1 Densidade 36

3.1.2 Viscosidade 38

3.1.3 Propriedades Críticas, Ponto de Fusão e Ponto de Ebulição 40

3.1.4 Pressão de vapor 41

3.1.5 Calor de Combustão 43

3.2 Propriedades dos óleos de microalgas 44

3.3 Propriedades de biodiesel 44

3.3.1 Viscosidade 45
3.3.2 Ponto de Fulgor 47
3.3.3 Número de Cetano 48
3.3.4 Ponto de Névoa 49
3.3.5 Ponto de entupimento de filtro a frio 49
3.3.6 Calor de Combustão 50
3.3.7 Índice de Iodo 51
CAPÍTULO 4 CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL DE ÓLEOS 52
4.1 Definições do Elenco de TAG's e FAME's 52
4.2 Cálculo das propriedades de TAG's e FAME's 53
4.3 Inicialização da composição em TAG's 53
4.4 Transesterificação do óleo (TAG's) 54
4.5 Otimização 56
4.5.1 Função Objetivo 57
4.5.2 Correlações para cálculo das propriedades do biodiesel 57
4.6 Validação do Método de Caracterização Composicional 59
CAPÍTULO 5 Resultados da Caracterização Composicional 60
5.1 Definição do Elenco de TAG's e FAME's 60
5.1.2 Propriedades dos TAG's e FAME's 62
5.1.3 Inicialização da composição em TAG's 65
5.1.4 Otimização 65
CAPÍTULO 6 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL 70
6.1 Transesterificação 72
6.2 Recuperação do Metanol 73
6.3 Lavagem com água 74
6.4 Purificação de biodiesel 74

6.5 Remoção do catalisador básico 75
6.6 Purificação da Glicerina 76
6.7 Módulo Eficiência Energética 76
6.8 Produção de vapor 77
CAPÍTULO 7 RESULTADOS DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL 80
CAPÍTULO 8 ANÁLISE AMBIENTAL 91
8.1 Metodologia 91
8.2 Resultados 92
CAPÍTULO 9 CONCLUSÕES E SUGESTÕES 95
CAPÍTULO 10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 98

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Matérias-primas utilizadas no Brasil 3
Figura 1.2 - Distribuição territorial no Brasil (milhões de hectares) 4
Figura 2.1 - Produção de biodiesel no mundo 10
Figura 2.2 - Capacidade nominal, produção e demanda compulsória de biodiesel. 13
Figura 2.4 - Fórmula Estrutural do TAG 16
Figura 2.5 - Exemplos de ácidos graxos polinsaturados 18
Figura 2.6 - Classes de Lipídios em Óleos de Microalgas. 24
Figura 2.7 - Composição de Ácidos Graxos: Lipídios Totais e Lipídios Neutros 24
Figura 2.8 - Reação de transesterificação de triglicerídeos. 30
Figura 2.9 - Balanço de Massa e Energia Total de impacto ambiental 32
Figura 4.1 - Representação das etapas de caracterização composicional 52
Figura 4.2 – Fluxograma de Transesterificação do óleo de microalga 54
Figura 4.3 – Otimização da composição dos TAG's 56
Figura 6.1– Fluxograma de Processo da Produção de Biodiesel de Microalga 71
Figura 6.2 – Etapa de Transesterificação 72
Figura 6.3 – Etapa de Recuperação do Metanol 73
Figura 6.4 – Etapa de Lavagem com água 74
Figura 6.5 – Etapa de Purificação de biodiesel 74
Figura 6.6 – Etapa de Remoção do catalisador básico 75
Figura 6.7 – Etapa de Purificação da Glicerina 76
Figura 6.8 – Etapa de Eficiência Energética 76
Figura 6.9 – Condensador para cálculo da massa de vapor 77
Figura 6.10 – Processo de geração de vapor 78
Figura 6.11– Dependência da pressão de vácuo no ejetor com massa de vapor 79
Figura 7.1 - Fábrica de Biodiesel Grand Valle Bioenergia 80
Figura 7.2 – Fluxograma de processamento de mistura de óleos vegetais e de microalga 89

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Potenciais no sequestro de CO_2.....5
Tabela 1.2 - Produtividade em óleo de culturas de oleaginosas e microalgas 6
Tabela 2.1- Produção mundial de biocombustíveis 11
Tabela 2.2 – Especificação do biodiesel no Brasil, nos EUA e na Europa.....14
Tabela 2.3 - Típicos ácidos graxos encontrados (principais destacados).....17
Tabela 2.4 - Composição do óleo de soja bruto e óleo de soja refinado. 19
Tabela 2.5 - Distribuição de ácidos graxos típicas de determinados óleos e gorduras 20
Tabela 2.6 - Composição dos Triglicerídeos no óleo de soja. Fonte: NEFF e BYRDWELL, 1995 20
Tabela 2.7 - Composição dos Triglicerídeos no óleo de palma. Fonte: GUNSTONE, 2002 21
Tabela 2.8 - Composição do óleo de canola refinado e bruto 21
Tabela 2.9 - Composição dos Triglicerídeos no óleo de canola. Fonte: GUNSTONE, 2002.....22
Tabela 2.10 - Composição de lipídeos de diferentes espécies de microalgas (% em peso seco) 23
Tabela 2.11 - Composição do Meio de Cultura para *Isochrysis galbana* 26
Tabela 2.12 - Composição de Ácidos Graxos. Fonte: SANCHEZ *et al.*, 2000 26
Tabela 2.13 - Perfil de ácidos graxos de 6 microalgas.....27
Tabela 2.14 – Categorias avaliadas no Algoritmo WAR 34
Tabela 3.1 - Dados da equação do método de Contribuição de Grupos CG.....38
Tabela 3.2 - Parâmetros ajustados para as equações de 3.6 a 3.8 40
Tabela 3.3 - Dados da equação do Método de Contribuição de Grupos CG. 41
Tabela 3.4 - Dados da equação do Método de Contribuição de Grupos CG 41
Tabela 3.5 - Parâmetros ajustáveis das Equações de 3.10 a 3.12.....43
Tabela 3.6 – Comparação entre propriedades do óleo vegetal e óleo de microalga 44
Tabela 3.7 – Parâmetros ajustados para cálculo da viscosidade 46
Tabela 3.8 - Índices Topológicos da cálculo do Ponto de Fulgor.....48
Tabela 4.1 - Propriedades calculadas para TAG's e FAME's e o respectivo método utilizado 53

Tabela 4.2 – Propriedades de biodiesel do óleo de soja, canola e palma para validação das correlações 58
Tabela 4.3 – Correlações para cálculo de propriedades 58
Tabela 5.1 - Elenco de TAG's dos óleos vegetais 60
Tabela 5.2 - Elenco de FAME's 61
Tabela 5.3 - Comparação de propriedades do crescimento de diferentes espécies 61
Tabela 5.4 - Composição de FAME's da I. Galbana e óleo de soja 62
Tabela 5.5 - Propriedades físico-químicas dos TAG's e FAME's 63
Tabela 5.6 – Dados de entrada na otimização para o biodiesel de óleo de soja 65
Tabela 5.7 – Principais TAG's encontrados a partir da simulação 65
Tabela 5.8 – Dados de entrada na otimização para o biodiesel de óleo de canola 66
Tabela 5.9 – Principais TAG's encontrados a partir da simulação 66
Tabela 5.10 – Dados de entrada na otimização para o biodiesel de óleo de palma 66
Tabela 5.11 – Principais TAG's encontrados a partir da simulação 67
Tabela 5.12 – Elenco e composição dos TAG's da microalga I. Galbana 68
Tabela 5.13 – Resultado da otimização para o óleo de microalga 69
Tabela 6.1 – Comparação entre composição e propriedades físico-químicas utilizadas na simulação do Zhang *et al.* (2003) e na simulação do presente trabalho 70
Tabela 6.2 – Relação da pressão com o vapor necessário para realizar vácuo em ejetores 78
Tabela 7.1 - Comparações da Etapa de Transesterificação 81
Tabela 7.2 – Comparação entre as correntes da Transesterificação. 81
Tabela 7.3 - Comparações na etapa de Recuperação do Metanol 82
Tabela 7.4 - Comparação entre as correntes da etapa de Recuperação do Metanol 82
Tabela 7.5 - Comparações na etapa de Lavagem com água 83
Tabela 7.6 - Comparação entre correntes da etapa de Lavagem com água. 84
Tabela 7.7 - Comparações na etapa de Purificação do Biodiesel 84
Tabela 7.8 - Comparações entre correntes na etapa de Purificação do Biodiesel 85
Tabela 7.9 - Comparações para Etapa de Remoção do Catalisador Básico 86
Tabela 7.10 - Comparações na Etapa de Purificação da glicerina 86
Tabela 7.11 - Comparação entre correntes da etapa de Purificação da glicerina 87
Tabela 7.12 – Energia Térmica total do processo 88

Tabela 7.13 – Composição do Gás Natural.....88
Tabela 7.14 – Resultado da otimização para a mistura de óleos.....90
Tabela 7.15 - Fração Mássica da mistura dos óleos para produção de biodiesel ANP.....90
Tabela 8.1 – Índices de Impacto Ambiental sem considerar energia térmica.....93
Tabela 8.2 - Índices de Impacto Ambiental Total.....93
Tabela 8.3 – Scores Normalizados.....94
Tabela 8.4 – Potencial de Impacto Ambiental do processo (PEI/h).....94

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

Em virtude da alta no preço do petróleo, da crescente preocupação com os impactos ambientais provocados pelos combustíveis fósseis, assim como incentivos governamentais para intensificar a utilização de fontes renováveis, existe uma grande demanda de biocombustíveis, em substituição principalmente ao diesel e a gasolina. Desde 1970, quando ocorreu a crise mundial do petróleo, o preço dos combustíveis de base mineral vem aumentando constantemente devido ao esgotamento de suas reservas e pelo intenso consumo desses combustíveis (CRUZ *et al.*, 2013; LEUNG, *et al.*, 2010). Segundo LAM *et al* (2010) o elevado consumo dessa fonte energética é explicado pelo excessivo crescimento populacional e industrial dos países.

Torna-se, portanto, imprescindível a busca por fontes alternativas de energia para manutenção do desenvolvimento econômico e social dos países. Existem três argumentos principais que justificam uma modificação na distribuição das fontes de energia, com acréscimo na parcela renovável: (1) o desejo de novas fontes de energia renováveis, (2) preocupação com as emissões globais de gases de efeito estufa (GEE) e mudanças climáticas, e (3) interesse em desenvolver fontes de combustíveis mais seguras e domésticas (HOEKMAN *et al.*, 2012; CLARK e MACQUARRIE, 2002).

Segundo o IEA (*International Energy Agency*), um aumento de 70% no consumo de petróleo está diretamente relacionado a um acréscimo de 6ºC na temperatura média da terra. Quanto ao critério de sustentabilidade, o European Renewable Energy Council (EREC) sugeriu dois cenários futuros possíveis, baseados nas políticas estabelecidas e no comportamento da sociedade. Tais previsões apontam que a biomassa continuará sendo a fonte de energia renovável primária de maior importância e também a única viável na produção de combustíveis líquidos para transporte (CGEE, 2010).

As indústrias vêm buscando meios de sequestrar o CO_2 liberado para a atmosfera, a fim de reduzir o impacto deste no aquecimento global. As estratégias de sequestro de CO_2 são divididas em física e biológica. Meios físicos envolvem altos custos associados, assim como a necessidade de desenvolvimento de tecnologias apropriadas. A captura, o transporte e o armazenamento de CO_2 também são processos caros. O método biológico de sequestro de

CO_2 é uma alternativa aos métodos físicos. Segundo o IEA (2007), o biodiesel obtido por transesterificação de óleos vegetais tem potencial para reduzir as emissões de CO_2 em 40 a 60%, em relação ao diesel convencional (MONTEIRO, 2009).

Dentre os tipos de sequestros biológicos de CO_2, destaca-se a utilização de microalgas por mitigar o CO_2 atmosférico, produzir biocombustíveis (bioetanol e biodiesel) e outros metabólitos secundários de interesse (KUMAR *et al.*, 2011; CONCEIÇÃO *et al.*, 2012; MONTEIRO, 2009; BORGES *et al.*, 2007).

Neste cenário, os biocombustíveis se distinguem pelo potencial de redução de impactos ambientais, uma vez que o uso de oxigenados em motores reduz emissões de GEE, particulados, hidrocarbonetos, aromáticos e SO_X (LAM *et al.*, 2010). A expectativa é que desempenhem papel cada vez mais importante no cenário energético mundial (GHAYAL e PANDYA, 2013).

Os principais biocombustíveis líquidos utilizados no Brasil são o etanol derivado de cana-de-açúcar e, em escala crescente, o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais, de gorduras animais e óleos residuais (*waste vegetable oil*, WVO), entre outras fontes, e adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis. Em torno de 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos no Brasil são de origem renovável, enquanto no resto do mundo, 86% da energia é oriunda de fontes energéticas não-renováveis (ANP, 2013).

O biodiesel destaca-se no Brasil, principalmente pela presença de grande variedade de fontes possíveis para produção deste combustível, entre elas, soja, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso (ANP, 2013). Ressalta-se, contudo, que a diferença de custos de produção do diesel, sem impostos, e custos de oportunidade (valores pagos no mercado internacional para os óleos vegetais) indicam a importância do subsídio a este biocombustível e é um fator relevante na decisão por alternativas econômicas ao diesel de petróleo. O valor do subsídio pode ser pago diretamente ou por meio de renúncia fiscal. Considerando o óleo de soja, que necessita de um subsídio mínimo, somente a renúncia fiscal não é o suficiente para atingir o valor ideal para incorporação do biodiesel como alternativa econômica ao óleo diesel. Outro exemplo é o óleo de dendê que, apesar do custo de produção ser equivalente ao do diesel mineral, sem impostos, o maior custo de

oportunidade do óleo de dendê torna necessário um subsídio direto, mais elevado que o da soja (CADERNOS NAE, 2005).

1.1 Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel

As principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no mundo são a soja e canola. Outras fontes comerciais incluem a gordura vegetal, óleo de palma, óleo de milho, óleo de cozinha usado, óleo de pinhão-manso, entre outros. No Brasil, a soja se destaca como matéria-prima para produção de biodiesel, seguido da gordura vegetal, conforme Figura 1.1.

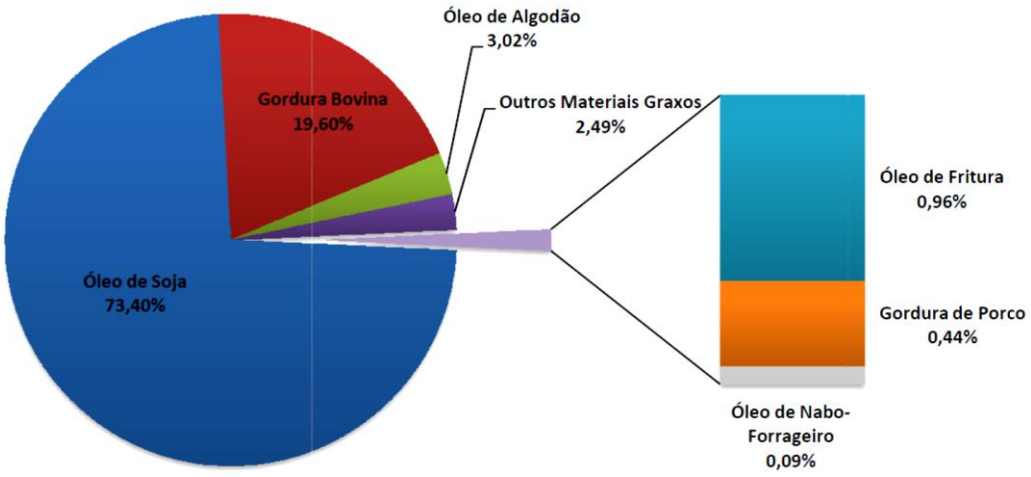


Figura 1.1 - Matérias-primas utilizadas no Brasil
Fonte: ANP, 2013

No entanto, existe uma grande controvérsia na utilização de óleos vegetais, pois exigem recursos como terras aráveis que podem não estar disponíveis em quantidades suficientes para atender à demanda de combustíveis. A Figura 1.2 apresenta a distribuição territorial existente no Brasil. Observa-se que a fração de terra disponível para a agricultura é pequena em comparação às terras existentes no país. Com isso, o uso dessas terras para produção de biodiesel poderá comprometer a segurança alimentar. Aproximadamente 1% (14 milhões de hectares) da terra arável disponível mundialmente é utilizada para produção de matéria prima para os biocombustíveis (RAWAT *et al.*, 2013). A produção deste, por sua vez, é suficiente para atender somente 1% da demanda global de combustíveis.

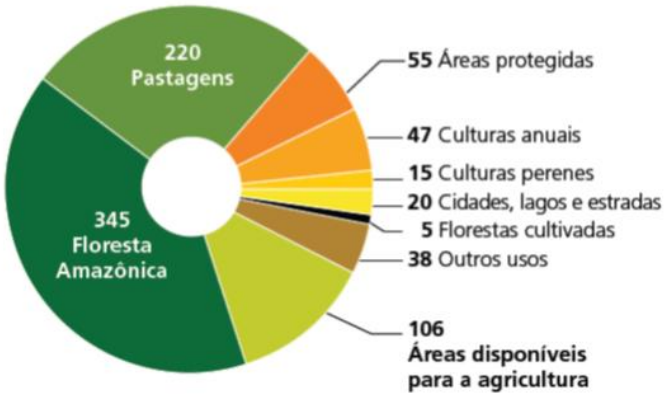


Figura 1.2 - Distribuição territorial no Brasil (milhões de hectares)
Fonte: FGV e UBRABIO, 2010

Outras limitações ao uso de biodiesel oriundo de óleo vegetal incluem restrições regionais e estruturais de mercado, grande consumo de água, uso de fertilizantes e o impacto na preservação da biodiversidade. Por fim, a relação entre a energia consumida no processo de produção e a energia disponibilizada pelo combustível produzido deve ser favorável: enquanto que para o álcool brasileiro esta relação é de 8,3, para o biodiesel de soja é estimada em 1,4 (CONCEIÇÃO *et al.*, 2012). Ou seja, há uma maior produtividade e disponibilidade de resíduos de valor energético na produção do biodiesel.

Neste cenário, surgem as microalgas como alternativa para mitigar os entraves dos biocombustíveis referentes à disponibilidade de terras aráveis, à competitividade de mercado e à exigência de mínimo uso de água.

WANG *et al*. (2008) estimam que, na agricultura, o potencial de captura de CO_2 por cultivo de vegetais superiores corresponde a apenas 3 a 6% das emissões fósseis. Ressalta-se que o potencial de sequestro por microalgas, segundo BORGES *et al.* (2007), pode atingir 36,5 tC/ha/a devido a, enquanto por reflorestamento o potencial é de 3 a 4 tC/ha/a, conforme indicado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Potenciais no sequestro de CO_2

	Sequestro de CO_2 (t C . ha^{-1} . a^{-1})
Oceanos	1 – 4
Lagoas	5 – 8
Reflorestamento	3 – 4
Microalgas	11 - 36,5

Fonte: BORGES *et al*., 2007

O significativo potencial de sequestro da microalga é proveniente da sua alta taxa de crescimento e alta produção de biomassa, o que oferece vantagens frente ao cultivo de plantas oleaginosas. As características intrínsecas do cultivo de microalgas, juntamente com a possibilidade de cultivo em reatores, produzem um reduzido *footprint* na cadeia de produção das microalgas (MONTEIRO, 2009). Entende-se por *footprint* as reservas naturais utilizadas para viabilizar certo produto. O *footprint* de carbono é uma medida da quantidade de carbono liberada na produção e uso de um certo volume de material (ZAMBONI *et al.*, 2011). Segundo Chisti (2013), o *footprint* de carbono aceitável de um biocombustível deve ser menor que o *footprint* de petróleo, determinando que as tecnologias de produção de óleo de algas precisam ser projetadas para minimizar o *footprint* de carbono do óleo produzido.

As microalgas têm sido investigadas para produção de diferentes biocombustíveis, como o biodiesel, bio-óleo, biogás, bio-*syngas* e bio-H_2. A produção desses biocombustíveis pode ser acoplada com a mitigação de CO_2 produzido na queima de combustíveis fósseis, com o tratamento de águas residuais e com a produção de produtos químicos de alto valor agregado.

O desenvolvimento do cultivo de microalgas e o seu processamento *downstream* (colheita, secagem, processamento termoquímicos, etc) devem aumentar ainda mais a relação custo-benefício do biocombustível a partir de microalgas. A Tabela 1.2 apresenta a produtividade de microalgas, observando-se que esta excede a produtividade de oleaginosas (GHAYAL e PANDYA, 2013).

Tabela 1.2 - Produtividade em óleo de culturas de oleaginosas e microalgas

Cultura	Produtividade (galão de óleo/acre)
Milho	18
Algodão	35
Soja	48
Semente de Mostarda	61
Girassol	102
Canola	127
Pinhão-Manso	202
Palma	635
Microalga	
10g/m^3/d com 15% TAG	1200
50g/m^3/d com 15% TAG	10000

TAG: triglicerídeos; 1 acre=4046,86 m^2

Fonte: GHAYAL e PANDYA, 2013

Os combustíveis derivados de microalga são potencialmente superiores aos combustíveis derivados de sementes de plantas oleaginosas (CHISTI, 2013). Porém, é questionável se podem ser produzidos com preço acessível e em quantidade suficiente para substituir os derivados de petróleo utilizados no transporte. Chisti (2013) aponta que o maior impedimento para uma significativa produção de microalga para geração de biodiesel está no fornecimento de dióxido de carbono concentrado para seu cultivo.

Diferentes tecnologias para cultivo de microalgas em larga escala têm sido desenvolvidas. As lagoas, que são comumente utilizadas, possuem baixa produtividade quando comparadas com o potencial biológico das microalgas. Os sistemas fechados, como os fotobiorreatores, são mais produtivos e podem alcançar alta concentração celular de algas. Apesar de caros e exigirem alta quantidade de energia para operação (CHISTI, 2013), por serem fechados, permitem que CO_2 injetado não seja reemitido para a atmosfera.

1.2 Motivação

O biodiesel pode substituir total ou parcialmente (como mistura) o óleo diesel fóssil em motores de ciclo diesel automotivos (de caminhões, tratores, camionetas, automóveis, etc.) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor, etc.). A adição de biodiesel ao diesel mineral gera misturas chamadas de “BX” em que “X” representa o teor do biocombustível,

assim o B5 corresponde a uma mistura de 5% de biodiesel ao diesel e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100 (FGV e UBRABIO, 2010). Essa adição aliada à expansão do consumo de combustíveis de transporte definem um cenário de crescimento da demanda dos biocombustíveis.

Por outro lado, essa expansão conflita com a escalada de demanda por alimentos, estabelecendo disputa pelo uso da terra. Neste cenário de objetivos conflitantes de expansão de oferta de energia e expansão da produção de alimentos, matérias primas alternativas que possam se desenvolver em áreas não aráveis apresentam vantagem estratégica. As microalgas têm o potencial de conciliar os dois objetivos, além de, por apresentarem maior taxa de crescimento, serem mais produtivas (biomassa por hectare).

Contudo vários desafios se apresentam na cadeia de produção, com colheita e secagem representando os maiores gargalos tecnológicos. Adicionalmente, os impactos ambientais ao longo do ciclo de vida do produto, *cradle-to-grave*, requerem métricas de impacto ambiental para avaliação de sustentabilidade. Neste contexto, torna-se importante quantificar as correntes de matérias primas e de emissões ambientais, encontrando-se na simulação de processos uma ferramenta valiosa para a contabilidade ambiental necessária. Especificamente no domínio *gate-to-gate*, é possível avaliar por simulação computacional o efeito de arranjos produtivos e de condições operacionais no desempenho ambiental do processo. Dessa forma, a Dissertação é motivada pela necessidade de análise técnica e ambiental de produção de biodiesel para fins comparativos, focando em soja, canola e palma, como fontes convencionais, e microalgas. Igualmente motivador é o desafio de representar de forma precisa a composição química dessas matérias primas em plataforma computacional.

1.3 Objetivos da Dissertação

O objetivo geral da Dissertação é de avaliar técnica e ambientalmente o processo de produção de biodiesel a partir de óleo da microalga, no domínio *gate-to-gate*. Especificamente, o estudo foca no emprego de óleo de biomassa *Isochrysis galbana*, uma espécie salina que apresenta como vantagens não utilizar água de uso humano ou industrial.

Os objetivos específicos são:

1) Desenvolvimento de procedimento de caracterização composicional de óleo de microalga, com base nos principais triglicerídeos (TAG's) reportados na literatura, introduzidos em ambiente de simulador comercial por método de contribuição de grupos no ambiente de simulação ASPEN HYSYS (Aspentech Inc.);
2) Levantamento de modelos e correlações para cálculo de propriedades de óleo de microalgas (TAG´s) e de biodiesel (metil-ésteres) de microalgas no ambiente de simulação ASPEN HYSYS (Aspentech Inc.), com a finalidade de avaliar a conformidade de um biodiesel quanto às características físico-químicas definidas pela ANP (Agência Nacional de Petróleo);
3) Adequação do processo proposto por Zhang *et al.* (2003) para a produção de biodiesel de óleo de microalga;
4) Avaliar ambientalmente o processo utilizando o algoritmo WAR da EPA (*Environmental Protection Agency*) (CABEZAS et al., 1999).

1.4 Organização do trabalho

O Capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica dos assuntos relacionados com a motivação e os objetivos da Dissertação, tais como as principais matérias primas utilizadas para produção de biodiesel, as principais características do produto biodiesel e ferramentas para análise dos impactos ambientais no processo.

O Capítulo 3 apresenta as correlações encontradas na literatura para cálculo das propriedades físico-químicas de compostos graxos, entre eles os triglicerídeos e os metil-ésteres.

O Capítulo 4 descreve a metodologia desenvolvida para caracterização do óleo de microalga. As cinco etapas descritas nesse capítulo que compõem a metodologia são: (1) definição do elenco de TAG's (triglicerídeos – óleo) e FAME's (metil ésteres – biodiesel); (2) Cálculo das propriedades do elenco de TAG's e FAME's; (3) Inicialização da composição em TAG's; (4) Transesterificação do óleo (TAG's); (5) Otimização.

O Capítulo 5 apresenta os resultados da Caracterização Composicional do óleo de microalga.

O Capítulo 6 aborda o processo de produção de biodiesel a partir do óleo de microalga, representado e simulado em ambiente ASPEN HYSYS (Aspentech Inc.). As etapas do processo são descritas neste capítulo, assim como as suas condições operacionais.

O Capítulo 7 apresenta os resultados do processo de produção de biodiesel de microalgas.

O Capítulo 8 apresenta os resultados da análise ambiental para o processo de produção de biodiesel.

No Capítulo 9 as conclusões finais do trabalho e as recomendações para trabalhos futuros são apresentadas.

CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Panorama mundial do uso de biodiesel

O biodiesel vem constituindo um mercado crescente em diversos países, como Estados Unidos, Brasil e na União Europeia (MATA *et al.*, 2009; CGEE, 2010). O declínio no custo de produção está tornando o biodiesel mais competitivo, principalmente quando o preço do petróleo aumenta. Porém, ainda necessitam de subsídio para competir efetivamente com os derivados do petróleo (TIMILSINA e SHRESTHA, 2011).

A Tabela 2.1 apresenta a produção de biodiesel de alguns países entre 2004 e 2009. Embora a produção mundial de biodiesel encontra-se em menor escala quando comparada com a produção mundial de etanol, o seu crescimento apresenta-se significativamente maior, com uma taxa média anual de crescimento de aproximadamente 50 % entre 2004 e 2009. Esse crescimento de 2,3 bilhões de litros em 2004 para 17 bilhões de litros em 2009 é ilustrado na Figura 2.1. A Alemanha, a França e a Itália são os maiores produtores na União Europeia, mas os Estados Unidos ultrapassou a França em 2006, se tornando o segundo maior produtor de biodiesel, depois da Alemanha.

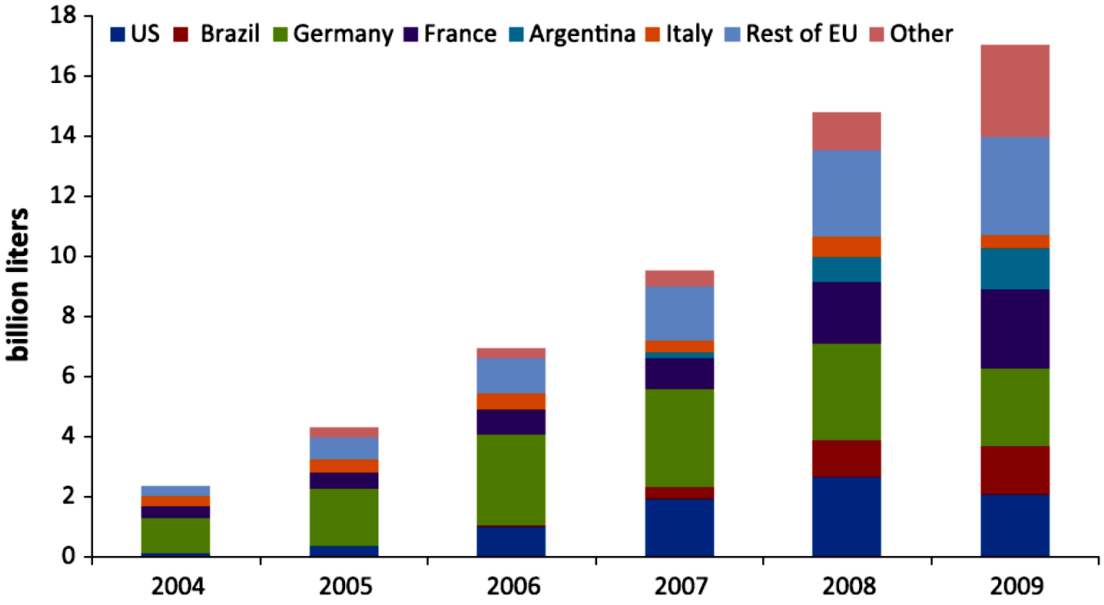


Figura 2.1 - Produção de biodiesel no mundo
Fonte: TIMILSINA e SHRESTHA, 2011

Tabela 2.1- Produção mundial de biocombustíveis

	Biodiesel							Etanol						
País	**Principal matéria prima**	**Produção (bilhões de litros)**						**Principal matéria prima**	**Produção (bilhões de litros)**					
		2004	**2005**	**2006**	**2007**	**2008**	**2009**		**2004**	**2005**	**2006**	**2007**	**2008**	**2009**
EUA	Soja	0,11	0,36	0,99	1,93	2,69	2,1	Milho	13	15	18,3	24,6	34	41
Brasil	Soja			0,07	0,4	1,2	1,6	Açúcar	15	15	17,5	19	27	26
Alemanha	Canola	1,18	1,9	3,02	3,28	3,2	2,6	Trigo	0,02	0,2	0,5		0,5	0,8
França	Canola	0,4	0,56	0,84	0,99	2,06	2,6	Beterraba, trigo	0,1	0,15	0,25		1,2	0,9
China	Soja, Canola			0,07		0,1	0,4	Milho, açúcar	2	1	1	1,8	1,9	2,1
Argentina	Soja				0,21	0,85	1,4	Açúcar	-	-	-	0,02	-	-
Itália	Oleaginosas	0,36	0,45	0,51	0,41	0,68	0,4	Cereais	-	-	0,13		0,13	0,1
Espanha	Oleaginosas	0,01	0,08	0,11	0,19	0,24	0,6	Cevada, Trigo	0,2	0,3	0.4		0,4	0,4
Índia	Soja, Canola			0,03		0,02	0,1	Açúcar, Trigo	-	0,3	0,3	0,2	0,3	0,2
Canadá	Oleaginosas		0,1	0,05		0,1	0,1	Trigo	0,2	0,2	0,2	0,2	0,9	1,1
Polônia	Canola		0,11	0,13	0,09	0,31		Centeio	-	0,05	0,12		0,12	
República Checa	Canola	0,07	0,15	0,12	0,07	0,12		Beterraba	-	0,15	0,02		-	
Colômbia	Palma	-	-	-	-	0,1	0,2	Açúcar	-	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3
Suiça	Canola	0,002	0,001	0,01	0,07	0,11		Trigo	-	0,2	0,14		0,14	
Malásia	Palma		0,19	0,14	0,45	0,48		-	-	-	-		-	
Reino Unido	Canola	0,01	0,06	0,22	0,17	0,22	0,5	-	-	-	-		-	0,2
Dinamarca	Oleaginosas	0,08	0,08	0,09	0,1	0,15		Trigo	-	0,1	-		-	
Áustria	Oleaginosas	0,06	0,1	0,14	0,3	0,24	0,2	Trigo	-	0,1	-		-	0,1
Eslováquia	Oleaginosas	0,02	0,09	0,09	0,05	0,17		Milho	-	0,1	-		-	
Tailândia	Palma					0,4	0,6	Açúcar, Mandioca	0,2	-	-	0,3	0,3	0,4
Austrália	-	-	-	-	-	-	-	Açúcar	0,07	-	-	0,1	-	
Bélgica	Canola						0,3	Beterraba						0,2
União Europeia	-	-	-	-	-	-	-	Vários	-	-	-	2,16	-	
Total no Mundo		**2,3**	4,3	6,9	9,5	14,7	**17**		**31**	33	39	49,6	67	**76**

Fonte: TIMILSINA e SHRESTHA, 2011

A produção de biodiesel mundial cresceu somente 43% entre 2005 e 2007 devido ao lento crescimento da União Europeia (UE), principal produtor. Além disso, o crescimento nos países como Brasil, Malásia, Indonésia, Argentina e especialmente nos EUA, causou um declínio na fatia de produção de biodiesel da UE (TIMILSINA e SHRESTHA, 2011).

O mercado global de biocombustíveis apresenta-se fraco: apenas um décimo do volume total da produção é comercializado internacionalmente (TIMILSINA e SHRESTHA, 2011). A União Europeia é a maior importadora, enquanto Indonésia e Malásia são os principais exportadores. Juntos, esses dois países exportam aproximadamente 800 milhões de litros por ano (MASAMI *et al.*, 2007). Os EUA se tornaram os maiores comerciantes devido ao fato de acrescentarem, mesmo em pequena quantidade, o biodiesel ao diesel convencional com a finalidade de exportar para Europa visando às vantagens das taxas de crédito (EIA, 2009).

Existe certa expectativa de crescimento do mercado global de biocombustíveis devido às vantagens oferecidas por alguns países em relação a outros países produtores. Dentre essas vantagens, tem-se o clima favorável, baixo custo com mão de obra e melhor disponibilidade de terra. Philippe e Abigail (2006) mostraram que os países tropicais têm de duas a três vezes maior produtividade, quando escassez de água não é um fator.

2.2 Panorama brasileiro do uso de biodiesel

Segundo a ANP (2013), o diesel fóssil correspondeu a 49% da Matriz de Consumo Veicular do Brasil em 2012. A obrigatoriedade da mistura de biodiesel ao diesel fóssil veio em 2008, com a adição de 2%. O sucesso desta operação definiu novos percentuais intermediários B3 e B4, e a mistura B5, prevista para vigorar em 2013, mas que foi antecipada para 2010.

Atualmente existem 67 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no país, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 21.397,06 m^3/dia. Há ainda 5 novas plantas de biodiesel autorizadas para construção e 11 plantas de biodiesel autorizadas para ampliação. (ANP, 2013). A Figura 2.2 apresenta a distribuição da produção de biodiesel nas regiões do Brasil.

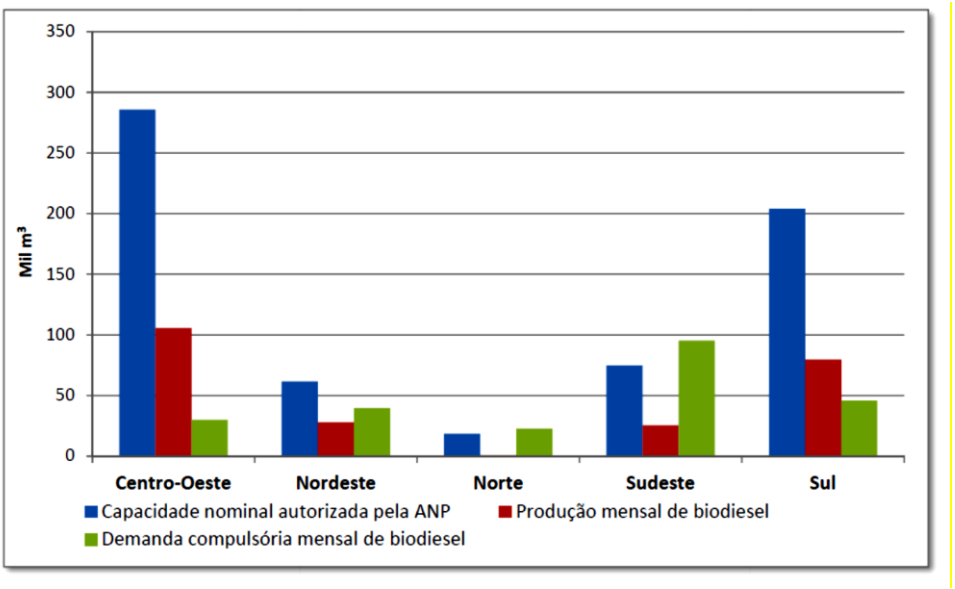


Figura 2.2 - Capacidade nominal, produção e demanda compulsória de biodiesel.
Fonte: ANP, 2013

Em 2012, a importação do diesel custou US$ 6,6 bilhões ao Brasil, ou seja, 34% da balança, que fechou o ano no total de US$ 19,4 bi. Com a utilização do biodiesel, foi evitado o gasto de importação de diesel de 2,3 bilhões em 2012. De 2007 a 2012, o biodiesel economizou US$ 7,8 bilhões aos cofres públicos, que gastaram quase US$ 30 bilhões no mesmo período com a importação do diesel (ANP, 2013).

A indústria brasileira de biodiesel tem uma capacidade média ociosa de 60%, traduzindo-se num dos maiores gargalos do setor. A capacidade instalada autorizada atualmente é de aproximadamente 5,1 milhões de m^3, superior à necessidade da demanda gerada pelo B5 e muito próxima à demanda projetada para um possível B10 em 2014. A ampliação do uso de um combustível limpo em substituição ao fóssil no Brasil poderá ser realizada quando surgir um novo marco regulatório, o que potencializará os benefícios trazidos pelo Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), criado em 2005 para fomentar a produção e uso desse combustível no país.

A indústria de biodiesel impulsionada pelo PNPB tem atuado fortemente em várias regiões do país no desenvolvimento de novas cadeias produtivas de oleaginosas. Estimulada pelo programa do governo federal "Selo Combustível Social", a indústria do biodiesel vem incentivando a agricultura familiar a diversificar a produção de oleaginosas, tais como soja,

palma, mamona, girassol, algodão, o babaçu, o amendoim, o pinhão manso, a canola, o crambe e o gergelim, dentre outras (FGV e UBRABIO, 2010).

2.3 Especificação do Biodiesel

Uma das principais formas de assegurar satisfatoriamente o uso de um biodiesel de qualidade é estabelecer um rigoroso conjunto de especificações do combustível, como a ASTM D6751 (nos EUA) e a EN 14214 (na União Europeia). Inúmeros países têm definido seus próprios padrões, que em muitos casos derivam da ASTM D6751 ou EN 14214, como é o caso do Brasil. Alguns países vêm trabalhando em conjunto para definir diretrizes para padrões regionais de biodiesel. Por exemplo, um grupo chamado Asia Pacific Economic Cooperation (APEC) produziu um relatório em 2007 que aborda as diretrizes para padronização das especificações do biodiesel para a região da APEC. A Tabela 2.2 mostra os valores limites das propriedades monitoradas no biodiesel nos países como Brasil e EUA e na Europa.

Tabela 2.2 – Especificação do biodiesel no Brasil, nos EUA e na Europa

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE		
		Resolução ANP nº 7	EUA (ASTM D6751-08)	Europa (EN 14214)
Massa específica a 20º C	kg/m^3	850-900	-	860-900
Viscosidade Cinemática a 40ºC	mm^2/s	3,0-6,0	1,9-6,0	3,5-5,0
Teor de Água, máx.	mg/kg	500	500	500
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	24
Ponto de fulgor, mín.	ºC	100	93	101
Teor de éster, mín	% massa	96,5	-	120
Resíduo de carbono	% massa	0,05	0,05	0,3
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	15	10
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	5	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	5	5
Fósforo, máx.	mg/kg	10	10	4
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 ºC, máx.	-	1	3	1
Número de Cetano, min	-	Anotar	47	51
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	ºC	19 (9)	-	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	0,5	0,5
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	0,24	0,25
Mono, di, triacilglicerol	% massa	Anotar	-	-
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,2	0,2	0,2
Índice de Iodo, max	g/100g	Anotar	-	120
Estabilidade à oxidação a 110ºC, mín.	H	6	3	6

Fonte: ANP, 2013; HOEKMAN *et al.*, 2012

Outra maneira de assegurar a qualidade do biodiesel é estabelecer e aplicar programas de controle de qualidade/garantia de qualidade (QC/QA). Como exemplo, a Alemanha em 1999 criou o AGQM (German Association for Quality Management of Biodiesel), estabelecido para gerenciar a qualidade dos combustíveis utilizados neste país. Em 2005, a ANP pela Lei nº 11.097 assumiu atribuições de especificar e fiscalizar a qualidade dos biocombustíveis, além de garantir o abastecimento do mercado. A ANP realiza avaliação de conformidade e certificação do biodiesel.

Um aspecto importante para assegurar integralmente a qualidade do biodiesel é a aplicação de pesquisas na produção. O primeiro levantamento de campo sistemático nos EUA foi conduzido pela NREL (National Renewable Energy Laboratory) em 2004, que coletou e analisou 27 amostras de B100 e 50 amostras de B20. Os resultados apresentaram que 85% das amostras de B100 obedeciam todas as especificações da ASTM D6751-03. No entanto, notou-se que 4 das 27 amostras não apresentavam o mínimo do período de inibição de três horas medido pelo teste de Oxidação Rancimat (esse teste não estava incluído na ASTM D6751 na época do estudo). Problema similar foi encontrado para amostras de B20 (HOEKMAN *et al.*, 2012). Essa pesquisa também apontou problemas de mistura na produção de B20, sendo que 18 das 50 amostras testadas tinham concentração de biodiesel fora do range de aceitação (B18 a B22), com 7 acima e 11 abaixo da faixa aceitável. O resultado desta pesquisa evidencia a importância da avaliação da qualidade do biodiesel para uso como combustível.

2.4 Matéria Prima para Produção de Biodiesel: Óleos Vegetais

Os óleos e gorduras vegetais são potenciais fontes de energia renovável (CERIANI *et al.*, 2008). Os óleos são constituídos de 90 a 98% de acilgliceróis, uma classe de lipídios saponificáveis e neutros. Os acilgliceróis são caracterizados pelo grupo acil e são divididos em monoacilgliceróis, diacilgliceróis e triacilgliceróis, também chamados de mono, di ou triglicerídeos, respectivamente. Eles são formados pela reação de 1 glicerol [$C_3H_5(OH)_3$] com um, dois ou três ácidos graxos (R–COOH), respectivamente (SANTORI *et al.*, 2012). A Figura 2.3 apresenta a molécula de triglicerídeo.

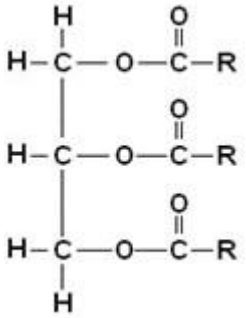


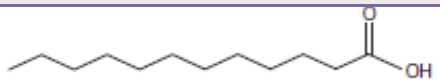
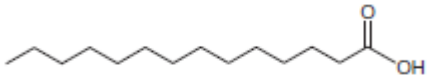
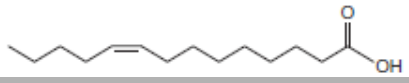
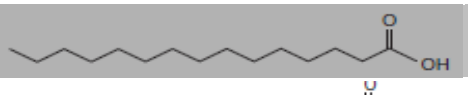
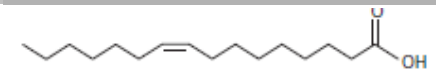
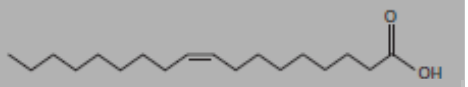
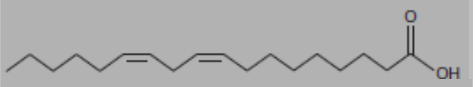
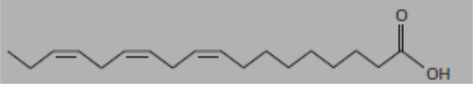
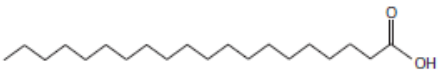
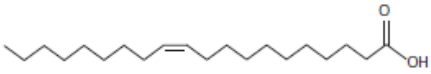
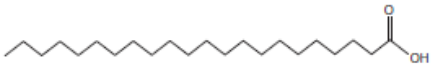
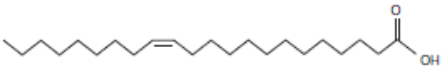
Figura 2.3 - Fórmula Estrutural do TAG
Fonte: BUCHGRABER, 2004

Os óleos apresentam quantidades apreciáveis de ácidos graxos livres (originados no processo de extração dos óleos vegetais), fosfolipídeos, esteróis e tocoferóis. O óleo vegetal é classificado quanto ao seu comportamento à temperatura ambiente: quando encontrado no estado líquido são denominados **óleos**; quando no estado sólido ou pastoso são conhecidos como **gorduras**. Neste último, há maior predominância de ácidos graxos saturados (RINALDI *et al.*, 2007; MATA *et al.*, 2008).

Os óleos vegetais possuem características favoráveis ao emprego no segmento energético, devido ao elevado poder calorífico, ausência de enxofre em suas composições e proveniência de fontes renováveis (RINALDI *et al.*, 2007). As características físico-químicas dos óleos dependem da identidade composicional dos triglicerídeos. O grau de insaturação dos ácidos graxos que compõem o triglicerídeo exerce influência principalmente sobre o ponto de fusão da mistura, sendo esta propriedade de grande interesse para uso como combustíveis.

Existem mais de 4.000 espécies vegetais a partir das quais pode ser extraído o óleo vegetal (SANTORI *et al.*, 2012). Os ácidos graxos mais comumente observados nos triglicerídeos são aqueles com cadeias compostas de 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono, conforme destacado na Tabela 2.3. Entretanto, outras configurações também podem ser encontradas, inclusive com a presença de outras funções orgânicas.

Tabela 2.3 - Típicos ácidos graxos encontrados (principais destacados)

Nome usual	Abreviação	Massa Molecular	Estrutura Molecular
Ácido Láurico	12:0	200,32	
Ácido Mirístico	14:0	228,38	
Ácido Miristoléico	14:1	226,26	
Ácido Palmítico	16:0	256,43	
Ácido Palmitoléico	16:1	254,42	
Ácido Esteárico	18:0	284,48	
Ácido Oléico	18:1	282,47	
Ácido Linoléico	18:2	280,46	
Ácido Linolênico	18:3	278,44	
Ácido Araquidônico	20:0	312,54	
Ácido Gondóico	20:1	310,53	
Ácido Beénico	22:0	340,60	
Ácido Erúcico	22:1	338,58	

Fonte: HOEKMAN *et al.*, 2012

Os ácidos poli-insaturados contêm duas ou mais ligações duplas. Baseando-se no número de ligações duplas, os ácidos graxos individuais são nomeados de ácidos dienóico, trienóico, tetraenóico, pentaenóico e hexaenóico. Além disso, dependendo da posição da primeira ligação dupla, os ácidos graxos podem ser n-3 (ligações duplas começam no terceiro carbono contando a partir do metil no início da cadeia) ou n-6 (ligações duplas começam no sexto carbono contando a partir do metil no início da cadeia). Exemplos desses ácidos graxos podem ser encontrados na Figura 2.4.

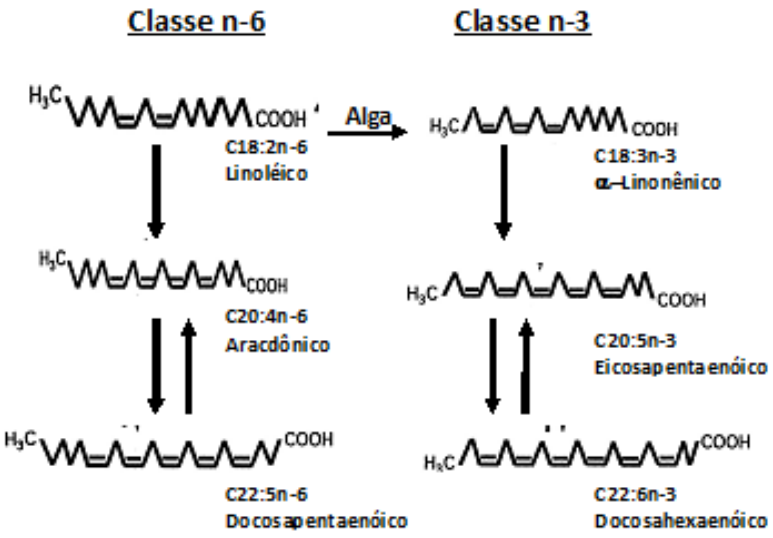


Figura 2.4 - Exemplos de ácidos graxos polinsaturados
Fonte: ALASWAD, 2002

Os ácidos graxos saturados fornecem uma boa estabilidade à oxidação e propriedades de ignição para o biodiesel, enquanto os ácidos poli-insaturados fornecem ao biodiesel características adequadas de fluxo a frio e melhor lubrificação (ALCAINE, 2010).

A maioria dos óleos vegetais é obtida de grãos ou sementes que normalmente fornecem dois valiosos produtos: o óleo e subprodutos ricos em proteínas. A extração de óleo a partir de sementes é realizada por prensagem ou por extração via solventes (GUNSTONE, 2002).

Segundo o FAS (Foreign Agricultural Service), do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, a produção de óleos vegetais para o ano de 2013 foi estimada em 166,4 milhões de toneladas, sendo o óleo de palma o mais produzido (representa 35% da produção anual). Foram considerados neste cálculo nove tipos de óleos de diferentes culturas. Dentre as fontes de óleos vegetais existentes, é possível classificá-las em três tipos:

- Subprodutos: algodão e milho são cultivados principalmente para produção de fibras e cereais, respectivamente, e o óleo é um subproduto. A soja pode ser incluída nesta categoria, pois ela rende dois produtos – óleo e farelo;
- Culturas arbóreas: óleos de palma, palmiste, coco e azeites são obtidos de árvores que precisam ser plantadas e amadurecidas antes de fornecer uma cultura útil. Uma vez que esse estágio é alcançado, as árvores podem fornecer culturas por 25-30 anos;

- Culturas anuais: a terceira categoria engloba culturas como a colza, girassol e linhaça. As decisões adequadas sobre qual semente produzir são realizadas anualmente pelo agricultor.

Em seguida serão apresentados os principais óleos utilizados mundialmente na produção de biodiesel: óleo de soja, óleo de palma e óleo de canola, de acordo com Tabela 2.1.

2.4.1 Óleo de Soja

Os EUA são os maiores produtores de soja, seguidos do Brasil, Argentina, China e União Europeia. A produção de grãos de soja é motivada para a alimentação como proteína de soja, sendo comercialmente utilizada para rações avícolas, suínas e bovinas ou pela extração do óleo de soja para fins alimentícios ou para uso como combustível (GUNSTONE, 2002).

O óleo extraído por solvente ou prensagem mecânica é denominado óleo de soja bruto e contém diferentes classes de lipídeos. A Tabela 2.4 apresenta a composição típica do óleo de soja bruto e refinado.

Tabela 2.4 - Composição do óleo de soja bruto e óleo de soja refinado.

Componentes	Óleo Bruto	Óleo Refinado
Trglicerídeos (%)	95-97	>99
Fosfolipídeos (%)	1,5-2,5	0,003-0,045
Insaponificáveis (%)	1,6	0,3
Fitosteróis	0,33	0,13
Tocoferóis	0,15-0,21	0,11-0,18
Hidrocarbonetos	0,014	0,01
Ácidos graxos livres	0,3-0,7	<0,05
Metais-Traço		
Ferro (ppm)	1-3	0,1-03
Cobre (ppm)	0,03-0,05	0,02-0,06

Fonte: GUNSTONE, 2002

O óleo de soja é constituído principalmente por lipídios neutros, que incluem os monos, di e triglicerídeos, por ácidos graxos livres e por lipídios polares, que incluem os fosfolipídios. Os triglicerídeos (TAG's) são os lipídios neutros mais encontrados no óleo de soja, a maioria contendo pelo menos dois ácidos graxos insaturados. Os di-saturados e tri-saturados são praticamente ausentes nesse óleo. Há também uma pequena porcentagem de

insaponificáveis, que incluem os fitosteróis, tocoferóis e hidrocarbonetos como o esqualeno. Os metais são encontrados no óleo de soja em baixíssimas concentrações, na ordem de ppm. Quando o óleo é refinado, a concentração de todos os componentes minoritários diminuem. De acordo com os dados da Tabela 2.5 o óleo de soja é caracterizado pelo alto teor de ácido linoleico e baixo teor de ácido linolênico, ambos provocam instabilidade quanto à oxidação do óleo.

Tabela 2.5 - Distribuição de ácidos graxos típicas de determinados óleos e gorduras

Óleo ou Gordura	Composição em ácidos graxos (% em massa)						
	Láurico	Mirístico	Palmítico	Esteárico	Oleico	Linoleico	Linolênico
Algodão	-	1,5	22	5	19	50	-
Amendoim	-	0,5	6,0 - 11,4	3,0 - 6,0	42,3 - 61	13 - 33,5	-
Babaçu	44 - 45	15 - 16,5	5,8 - 8,5	2,5 - 5,5	12 - 16	1,4 - 2,8	-
Canola	-	0,1	3,6	1,5	61,6	21,7	9,6
Coco	44 - 51	13 - 18,5	7,5 - 11	1 - 3	5 - 8,2	1,0 - 2,6	-
Dendê (Palma)	-	0,6 - 2,4	32 - 45	4,0 - 6,3	38 - 53	06 - 12	-
Girassol	-	-	3,6 - 6,5	1,3 - 3	14 - 43	44 - 68	-
Linhaça	-	-	6	4	13 - 37	05 - 23	26 - 58
Milho	-	-	7	3	43	39	-
Oliva	-	1,3	07 - 16	1,4 - 3,3	64 - 84	04 - 15	-
Soja	-	-	2,3 - 11	2,6 - 6	23,5 - 31	49 - 51,5	2 - 10,5
Sebo	-	03 - 06	25 - 37	14 - 29	26 - 50	1 - 2,5	-

Fonte: RINALDI *et al.,* 2007; GUNSTONE, 2002

A composição de TAG's do óleo de soja pode ser determinada pela técnica de HPLC de Fase Reversa juntamente com Espectrometria de Massa com Ionização química a pressão atmosférica. Resultados típicos dessa análise encontram se na Tabela 2.6. Os principais triglicerídeos presentes no óleo de soja são LLL e LLO, o que comprova que o ácido linoleico é o ácido mais abundante neste óleo.

Tabela 2.6 - Composição dos Triglicerídeos no óleo de soja. Fonte: NEFF e BYRDWELL, 1995

TAG's	LnLnL	LLLn	LLL	LnLO	PLLn	LLO	LLP	OOL	LLS	POL	PPL	OOO	SOL	OOP	PSL	OOS
% massa	1,0	10,6	22,7	0,3	2,7	21,5	14,2	7,8	0,5	6,5	1,0	1,7	1,0	1,1	0,9	2,8

Nota: L-ácidolinoléico; Ln-ácido linolênico; O-ácido oléico; S-ácido esteárico; P-ácido palmítico.

2.4.2 Óleo de Palma

A palma é a planta que apresenta maior eficiência na produção de óleo, produzindo cerca de 4,5 toneladas de óleo por hectare por ano. A árvore de palma frutifica no terceiro ano de

plantio, e continua por mais 25 anos. A composição de ácidos graxos do óleo de palma é apresentada na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 - Composição dos Triglicerídeos no óleo de palma. Fonte: GUNSTONE, 2002

TAG's	OLL	PLL	MLP	OLO	PLO	PLP	OOO	POO	POP	PPP	SOO	POS	PPS	SOS
% massa	0,5	2,5	0,6	1,7	9,9	9,5	4,3	22,8	29,0	5,4	2,5	5,1	1,0	0,5

Nota: M- ácido mirístico; L-ácido linoléico; O-ácido oléico; S-ácido esteárico; P-ácido palmítico

Os principais triglicerídeos presentes no óleo de palma são POO e POP, o que apresenta concordância com a Tabela 2.5, onde os ácidos graxos mais encontrados no óleo de palma são o ácido oleico e o ácido palmítico. O óleo de palma (dendê) é o único entre os óleos vegetais que possui uma significativa quantidade de ácidos saturados na posição sn-2 em seus TAG's. Outra característica do óleo de palma é que este possui uma equilibrada faixa de ácidos saturados e insaturados, o que permite que seja facilmente fracionados em produtos que contenham TAG's mais saturados ou mais insaturados. Além disso, sua composição balanceada juntamente com a presença de carotenóides e tocotrienóis confere a esse óleo alta estabilidade oxidativa.

2.4.3 Óleo de Canola

O óleo de canola (óleo de colza com teor reduzido de ácido erúcico e glucosinolatos) é conhecido como o melhor óleo nutricional disponível no mercado (GUNSTONE, 2002). Esse óleo foi desenvolvido após melhoramento genético do óleo de colza com alto teor *de ácido erúcico* (HEAR – High-Erucic Acid Rapeseed Oil). O teor de ácido erúcico (C22:1 *n*-9) foi reduzido para teores abaixo de 2% do total de ácidos graxos. Adicionalmente, o teor de glucosinolatos na semente foi reduzido para teores abaixo de 30 µmol/g, resultando num óleo de maior qualidade. O óleo de canola é composto principalmente por triglicerídeos, conforme Tabela 2.8. O teor de TAG's neste óleo varia entre 94 a 99%.

Tabela 2.8 - Composição do óleo de canola refinado e bruto

Componentes	Óleo de Canola	Óleo de Colza
Trglicerídeos (%)	94,4-99,1	91,8-99,0
Fosfolipídeos (%)	<2,5	<3,5
Insaponificáveis (%)	0,5-1,2	0,5-1,2
Clorofilas (ppm)	5-50	5-55
Tocoferóis (ppm)	700-1200	700-1000
Ácidos graxos livres	0,4-1,2	0,5-1,8
Enxofre (ppm)	3-25	5-35

Fonte: GUNSTONE, 2002

O óleo de canola é o único óleo conhecido que contém um ou mais ácidos graxos com um átomo de enxofre na molécula. A estrutura da molécula sugere a possibilidade da formação ou presença de inúmeros isômeros. A Tabela 2.9 apresenta a composição de TAG's no óleo de canola.

Tabela 2.9 - Composição dos Triglicerídeos no óleo de canola. Fonte: GUNSTONE, 2002

TAG's	**LnLO**	**LLO**	**LnOO**	**LnOP**	**LOO**	**OOO**	**POO**	**SOO**	**PPP**	**LLP**	**LOS**	**LLL**	**LnLL**	**LnLnO**	**Outros**
% massa	7,6	8,6	10,4	22,5	5,7	22,4	4,6	2,6	0,1	1,4	1,6	1,3	1,4	1,7	6,0

Nota: M- ácido mirístico; L-ácidolinoléico;O-ácido oléico; S-ácido esteárico; P-ácido palmítico

Os principais triglicerídeos presentes no óleo de canola são OOO e LnOP, sendo que o ácido oleico está presente no óleo de canola em 61,6 % em massa, de acordo com a Tabela 2.5.

2.5 Matéria Prima para Produção de Biodiesel: Óleo de Microalgas

As microalgas são produzidas em larga escala desde a década de 60 com o objetivo de fornecer alimento humano ou ração animal. São utilizadas também como fonte de compostos de alto valor agregado como carotenoides, além do uso das microalgas nos sistemas de tratamento de efluentes. O cultivo de microalga para produção de biocombustíveis encontra-se em fase de pesquisa (AZEREDO, 2012).

O óleo de microalga contém 35,8 MJ/kg de energia, cerca de 80% da energia média contida no petróleo (Chisti, 2013). A concentração lipídica de uma microalga varia entre 1 e 70% da biomassa seca, podendo chegar a 90% sob determinadas condições para algumas espécies. Analogamente ao óleo vegetal, a distribuição de lipídeos é função das condições ambientais e nutricionais, podendo-se manipular tais fatores para favorecer a formação de lipídios (PENTEADO, 2010). A Tabela 2.10 apresenta composição de lipídios (% em peso seco) de diferentes espécies de microalgas.

Apesar de algumas microalgas apresentarem alto teor lipídico, a exemplo da *Botryococcus braunii,* na escolha de uma espécie para produção em larga escala de biodiesel é necessário considerar sua taxa de crescimento, as características do seu meio de cultura e sua resistência a fatores externos ao longo do cultivo.

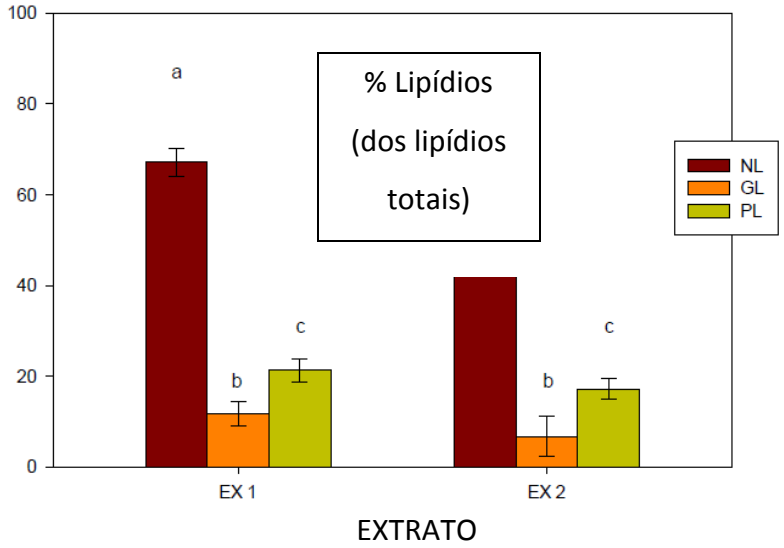
Segundo Huang (2009), as principais classes lipídicas sintetizadas por microalgas são lipídios neutros – mono, di e triacilgliceróis – e lipídios polares – que abrangem os fosfolipídios e galactolipídios. Esses lipídios são produzidos a partir das fontes de carbono disponíveis, sejam elas orgânicas,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

Tabela 2.10 - Composição de lipídeos de diferentes espécies de microalgas (% em peso seco)

Espécies de Microalgas	Composição de lipídeo (%)	Espécies de Microalgas	Composição de lipídeo (%)
Ankistrodesmus sp.	24 – 31	*Monodus subterraneus*	16
Botryococcus braunii	25 – 75	*Monallanthus salina*	20 – 22
Chaetoceros	33	*Nannochlorisso.*	20 – 56
Chlamydomonas reinhardtii	21	*Nannochloropsis oculata*	22 – 29
Chlorella emersonii	25 – 63	*Nannochloropsis SP.*	12 – 53
Chlorella minutíssima	57	*Neochlorisoleo abundans*	29 – 65
Chlorella protothecoides	14 – 57	*Pyrrosialaevis*	69,1
Chlorella sorokiriana	19 – 22	*Pavlova salina*	30
Chlorella sp.	10 – 48	*Prostanthera incisa*	62
Chlorella vulgaris	05 – 58	*Prymnesium parvum*	22 – 39
Crypthecodirium cohnii	20 – 51	*Pavlovalutheri*	35
Dunaliella salina	06 – 25	*Phaeodactylum tricomutum*	18 – 57
Dunaliella primolecta	23	*Scenedesmus obliquus*	11 – 55
Dunaliella tertiolecta	16 – 71	*Skeletonema costatum*	13 – 51
Dunaliella sp.	17 – 67	*Scenedesmus dimorphus*	16 -40
Euglena gracilis	14 – 20	*Schizochytrium SP.*	50 – 77
Ellipsoidion sp.	27	*Thalassiosira pseudonana*	20
Haematococcus pluviais	25	*Isochrysis galbana*	07 – 40
Isochrysis SP	07 -33	*Zitschia SP.*	45 – 47

Fonte: DENG *et al.*, 2009

Ryckebosch (2011) quantificou as classes de lipídios (neutros, glicolipidios e fosfolipidios) nas microalgas Phaeodactylum tricornutum, Scenedesmus obliquus e Nannochloropsis salina, no meio de cultura W.C. Nas Figura 2.5 e 2.6, observa-se que cerca de 70% dos lipídios totais extraídos são lipídios neutros (triacilglicerídios - TAG). A segunda classe mais abundante é a de fosfolipídios (cerca de 20%). Esses resultados indicam que a composição de TAG's é um fator determinante nas propriedades do óleo de microalgas e, consequentemente, do biodiesel derivado deste.



NL-Lipídios Neutros; GL-Glicolipídios; Fosfolipídios (PL)

Figura 2.5 - Classes de Lipídios em Óleos de Microalgas.
Fonte: RYCKEBOSCH, 2011

Lipídios Totais

	TV EX 1	TV EX 2
C14:0	6,63	5,92
C16:0	28,84	29,88
C16:1n-7	41,95	44,49
C17:0	1,78	1,09
C18:1n-9	8,15	8,12
C20:5n-3	8,51	7,61

Glicolipídios (GL)

NL	TV EX1	TV EX2
C14:0	5.8 ± 0.4	5.90 ± 0.02
C16:0	32.0 ± 0.7	32.3 ± 0.2
C16:1n-7	47.6 ± 0.4	46.9 ± 0.1
C18:1n-9	8.1 ± 0.3	8.4 ± 0.1
C20:5n-3	6 ± 1	6.474 ± 0.002

Lipídios Neutros (NL)

GL	TV EX1	TV EX2
C14:0	1.1 ± 0.4	2.2 ± 0.2
Unknown 1	/	16 ± 2*
C16:0	7.7 ± 0.4	1.6 ± 0.6*
C16:1n-7	19 ± 1	15 ± 2
Unknown 2	7 ± 4	3.3 ± 0.3
C17:0	/	19 ± 2*
C17:1n-7	22 ± 3	1.6 ± 0.3*
Unknown 3	2.6 ± 0.5	2.14 ± 0.06
C18:0	/	6.5 ± 0.5*
C18:1n-9	1.5 ± 0.2	2.5 ± 0.6
C18:3n-3	1.2 ± 0.2	1.22 ± 0.07
C20:5n-3	37 ± 1	28.2 ± 0.2*

Fosfolipídios (PL)

PL	TV EX1	TV EX2
C14:0	15 ± 4	9.1 ± 0.6
C16:0	25 ± 7	20.6 ± 0.5
Unknown 1	12 ± 2*	/
C16:1n-7	11.7 ± 0.5	26 ± 8
C17:0	/	2 ± 2*
C17:1n-7	0.8 ± 0.4*	/
C18:0	/	2 ± 1*
C18:1n-9	11.1 ± 0.2	8.3 ± 0.3*
Unknown 2	1.0 ± 0.4	3 ± 3
C18:2n-6	1.6 ± 0.2*	/
C20:4n-6	0.9 ± 0.5*	/
C20:5n-3	13 ± 8	18 ± 9
C24:0	7.0 ± 0.6	8.1 ± 0.8
C22:6n-3	1 ± 1	3 ± 2

TV EX1: 1ª extração; TVEX2; 2ª extração – clorofórmio/metanol

Figura 2.6 - Composição de Ácidos Graxos: Lipídios Totais e Lipídios Neutros
Fonte: RYCKEBOSCH, 2011

É relevante no desenvolvimento da tecnologia de produção de biodiesel de óleo de microalgas verificar se os fatores nutricionais podem aumentar a quantidade de lipídios totais e podem influenciar o perfil de ácidos graxos nas classes lipídicas. Dentre estes fatores, pode-se citar o estresse nutricional de nitrogênio (baixas concentrações), o aumento da concentração de ferro, a falta de silício em algas que possuem revestimento externo desse mineral, a deficiência de fósforo e a presença de uma fonte de carbono para microalgas heterotróficas (PENTEADO, 2010).

Chisti (2013) alerta que o suprimento de fósforo e nitrogênio pela agricultura é insuficiente para promover qualquer escala significativa de produção de biomassa de microalga para extração de lipídio. Além disso, a produção de nitrogênio requer energia fóssil no processo. Ressalta-se que o suprimento de água doce também é insuficiente para suportar a produção de combustíveis a partir de algas em larga escala, requerendo reciclo de água e favorecendo fotobiorreatores, que evitam perdas por evaporação.

A variação do perfil lipídico com a idade do cultivo é relacionada com a disponibilidade de nutrientes e o grau de luminosidade. Quando há suprimento de nutrientes, a tendência do cultivo é captar mais nitrogênio pela alta disponibilidade do mesmo, produzindo mais lipídios polares.

Segundo Grima (1994), quando há depleção de nutrientes e elevada concentração de células, a captação de nitrogênio e fósforo é reduzida, a difração de luz é bloqueada e a célula então passa a utilizar fontes de carbono, orgânico ou inorgânico, desde que disponíveis, para manutenção do seu metabolismo e para produção de lipídios de reserva (lipídios neutros).

A influência da composição do meio de cultivo no perfil de ácidos graxos de microalgas foi avaliada para a linhagem *Isochrysis galbana* por Sanchez *et al.* (2000) em cinco meios de culturas diferentes, de acordo com Tabela 2.11.

Tabela 2.11 - Composição do Meio de Cultura para *Isochrysis galbana*

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

Fonte: SANCHEZ *et al.*, 2000

O perfil lipídico obtido para cada meio encontra-se na Tabela 2.12. Pode-se observar que as maiores porcentagens referem-se aos ácidos mirístico (14:0), oleico (18:1) e palmítico (16:0), e, quando os meios Ukeles[b] e Ben-Amotz foram utilizados, houve aumento na concentração de ácido decahexaenóico (22:6n-3).

Tabela 2.12 - Composição de Ácidos Graxos. Fonte: SANCHEZ *et al.*, 2000

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

[a] Solução Tampão com concentração de 4,13 mM Tris-Cl; [b] Solução Tampão com concentração de 2,06 mM Tris, [c] Traços

Hu *et al.* (2008), verificaram que as microalgas sintetizam os ácidos graxos como blocos construtores (CH_2O) para a formação de vários tipos de lipídios. A maioria dos ácidos graxos sintetizados tem cadeias longas que variam entre C16 a C18. Francisco *et al*. (2010) avaliaram a composição de ácidos graxos dos óleos extraídos de seis espécies de microalgas através da técnica de cromatografia gasosa com espectrometria de massa (após transformação dos triglicerídeos em metil-ésteres). Trinta e nove ácidos graxos foram

avaliados e, como esperado, a variabilidade na composição de ácidos graxos foi observada para as diferentes classes de microalgas, desde espécies incluindo cianobactérias, algas verdes e diatomáceas, conforme Tabela 2.13.

Tabela 2.13 - Perfil de ácidos graxos de 6 microalgas

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

SFA - ácidos graxos saturados; MUFA – ácidos graxos monoinsaturados; PUFA – ácidos graxos polinsaturados

Fonte: FRANCISCO *et al., 2010.*

A escolha adequada da linhagem e das condições de operação podem direcionar a composição do biodiesel para ésteres metílicos saturados e monoinsaturados, afim de reduzir a instabilidade oxidativa. A Tabela 2.13 mostra que o grau de insaturação (DU) pode variar entre 52,7% e 98%. A microalga *Phaeodactylum* produz um biodiesel com baixo grau de insaturação, enquanto o biodiesel da microalga D. tertiolecta contém maior grau de insaturação, indicado pela maior concentração de PUFA (ácidos graxos poliinsaturados).

MacDougall *et al.* (2011) sugerem que um combustível é adequado quando é derivado, predominantemente, de ácidos monoinsaturados. Portanto, a forma intacta do lipídio, assim como o perfil de ácidos graxos é importante para estabelecer o potencial das microalgas como alternativa viável para serem usadas como matéria prima para o biodiesel.

Convencionalmente, os extratos de lipídio algal são analisados por Cromatografia Gasosa (CG), após conversão dos TAG's em FAME's (ácidos graxos de metil-ésteres). A detecção é geralmente realizada por ionização de chama, onde as identificações dos FAME's são estabelecidas por comparação do tempo de retenção dos padrões conhecidos ou por espectrometria de massa, que oferece dados de fragmentação para a identificação dos ácidos graxos.

Tipicamente, a análise CG oferece uma excelente eficiência de separação e alta sensibilidade, e fornece o perfil da quantidade de ácidos graxos do extrato de lipídio. No entanto, a análise CG dos FAME's não oferece informações sobre a natureza dos lipídios intactos. Como resultado, a análise de CG pode não ser confiável em relação ao perfil de ácidos graxos para selecionar a espécie para aplicações em biocombustíveis (MACDOUGALL *et al.*, 2011).

Por exemplo, um perfil favorável de ácidos graxos poderia potencialmente ser adquirido a partir de extrato lipídico composto principalmente de fosfolipídios, o que não seria ideal para o desenvolvimento dos biocombustíveis. Portanto, enquanto a análise de FAME's é perfeitamente adequada para o monitoramento de controle de qualidade dos óleos prontos para uso, não é indiscutivelmente a técnica ideal para muitas atividades de pesquisas em desenvolvimento para os biocombustíveis, como seleção de espécie de microalga.

A dupla Cromatografia Líquida-Espectrometria de Massa (LC-MS) tem sido empregada com sucesso para análise de diferentes classes de lipídios, tais como TAG's e fosfolipídios (MACDOUGALL *et al.*, 2011).

Finalmente, o dióxido de carbono é essencial no crescimento das microalgas para produção de biodiesel. A produção de uma tonelada de biomassa de microalgas requer pelo menos 1,83 toneladas de dióxido de carbono (Chist, 2007). Porém, a disponibilidade de fontes de dióxido de carbono é o maior impedimento para produzir combustíveis de algas em larga escala. Segundo Chisti (2013), a produção de biomassa de microalga depende do dióxido de carbono proveniente da queima de carvão ou de outros combustíveis fósseis: nenhum óleo de microalga pode ser produzido a menos que os combustíveis fósseis sejam queimados. A transferência de dióxido de carbono do ar atmosférico para o cultivo de microalga não é trivial, pois apresenta uma baixa concentração na atmosfera (0,039%). Portanto, a injeção de gases exaustos de combustão em cultivos de microalgas apresenta-se como uma alternativa que explora a sinergia emissão-biofixação, mitigando emissões e promovendo o crescimento de microalgas.

2.6 Caracterização Química de Biodiesel

O Biodiesel é definido como o derivado mono-alquil éster de ácidos graxos obtidos de matérias primas renováveis como óleos vegetais e gorduras animais. A produção de biodiesel pode ser realizada por diferentes tecnologias. O processo de produção tem como objetivo principal reduzir a viscosidade do óleo vegetal ou gordura animal para que estes sejam utilizados como o combustível diesel em motores (ABBASZAADEH *et al.*, 2012). Os procedimentos mais comuns para produção do biodiesel de boa qualidade são: uso direto ou misturas; micro emulsões; pirólise e transesterificação (CANAKCI e SANLI, 2008). A utilização da mistura 1:10 a 2:10 de óleo em diesel funciona com sucesso em motores a diesel (MAN e HANNA, 1999). Porém, o uso direto de óleo vegetal em motores a diesel não é favorável e problemático por promover muitas falhas.

O procedimento de microemulsificação, que representa a formação de microemulsões é empregado para resolver a questão da alta viscosidade do óleo. A microemulsão é definida como uma dispersão coloidal em equilíbrio de microestruturas visualmente isotrópicas, com

dimensões de 1-150 nm, formada a partir da mistura de dois líquidos imiscíveis. As microemulsões são estáveis e compostas por: óleo, água e surfactantes (ABBASZAADEH *et al.*, 2012).

A pirólise é a conversão de uma substância orgânica em outra por meio de calor e catalisador. Essa tecnologia é altamente promissora em áreas onde a indústria de hidro processamento é bem estabelecida, pois é similar à utilizada no refino de petróleo. As propriedades das frações líquidas obtidas na pirólise dos óleos vegetais se aproximam das propriedades do diesel. Porém, os mecanismos para a composição térmica dos triglicerídeos tendem a serem complexos em virtude das muitas estruturas e múltiplas reações possíveis de ocorrer (MAN e HANNA, 1999)

A tecnologia amplamente utilizada para a produção de biodiesel é a *transesterificação*. A reação de transesterificação tem como reagentes óleos e álcoois de cadeia curta, como por exemplo, o metanol (CHISTI, 2007). A reação de transesterificação é representada na Figura 2.7.

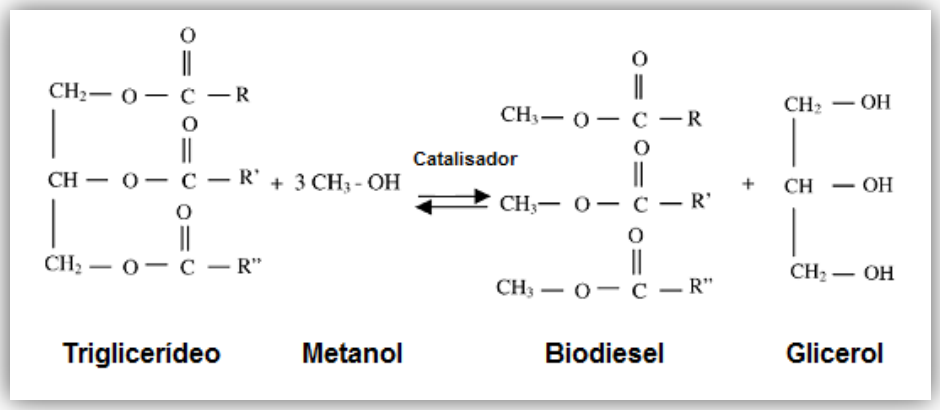


Figura 2.7 - Reação de transesterificação de triglicerídeos.
Fonte: CHISTI, 2007

A reação de transesterificação é realizada em presença de catalisador ácido ou básico tendo glicerol como subproduto da reação. Aproximadamente, 100 kg de óleo reagem com 10 kg de metanol para produzir 100 kg de biodiesel e 10 kg de glicerol (APOSTOLAKOU *et al.*, 2009). Normalmente, álcoois e triglicerídeos não são miscíveis e não formam mistura monofásica. Por conseguinte, a superfície de contato entre as duas fases é pobre e faz com

que a reação de transesterificação ocorra lentamente. A introdução de catalisador melhora a superfície de contato e, consequentemente, aumenta as taxas de reação e o rendimento em biodiesel.

Abbaszaadeh *et al.* (2012) relatam o desenvolvimento de alternativas tecnológicas que resolvem os problemas enfrentados em reações catalíticas pelo uso de processos não catalíticos. Como exemplo, a reação de transesterificação pode ocorrer em condições supercríticas sem a presença de catalisador ou pelo uso de rotas bioquímicas com o emprego de enzimas (APOSTOLAKOU *et al.*, 2009).

O biodiesel quando misturado ao diesel confere a este combustível um melhor retardo de ignição, ou seja, aumenta o número de cetano do diesel. Além disso, pode melhorar a lubricidade do diesel sem enxofre (o enxofre confere maior lubricidade ao diesel). Porém, o biodiesel aumenta o ponto de entupimento do diesel e piora a sua estabilidade química e térmica.

2.7 Análise Ambiental de Processos

Atualmente, a identificação de indicadores quantitativos para avaliação dos impactos ambientais tem sido objeto de muitas pesquisas (OHTHMAN *et al.*, 2010). As metodologias mais conhecidas e amplamente utilizadas são: ACV (análise do ciclo de vida), algoritmo WAR e análise de exergia e emergia. A adoção de um indicador particular é significativamente importante, principalmente na etapa de projeto.

Cabezas *et al.* (1999) definiram o potencial de impacto ambiental de um sistema - *Potential Environmental Impact* (PEI) - como sendo o efeito danoso ou o impacto que a emissão de massa ou energia num processo pode provocar sobre o meio ambiente. O PEI é um conceito quantitativo que não pode ser diretamente medido. No entanto, é possível calcular o PEI a partir de quantidades mensuráveis utilizando relações funcionais entre ambos.

Hilaly and Sikdar (1994) introduziram o conceito de balanço de poluição através de um algoritmo chamado Waste Reduction (WAR) Algorithm. Cabezas *et al.* (1999) aperfeiçoaram

esse algoritmo introduzindo o conceito de potencial de impacto ambiental (PEI) de um processo. Com o algoritmo WAR, é possível indicar a relação que um processo tem com o meio ambiente. O software WAR GUI, que contém as informações do algoritmo, encontra-se disponível na página eletrônica da EPA (*Environmental Protection Agency*).

O conceito de potencial de impacto ambiental do algoritmo WAR é baseado em balanços de massa e energia, conforme mostrado na Figura 2.8. De acordo com o esquema, o PEI é gerado dentro da fronteira (linha tracejada) que inclui o processo químico (denotado pelo índice *cp*) e o processo de geração de energia (denominado *ep*).

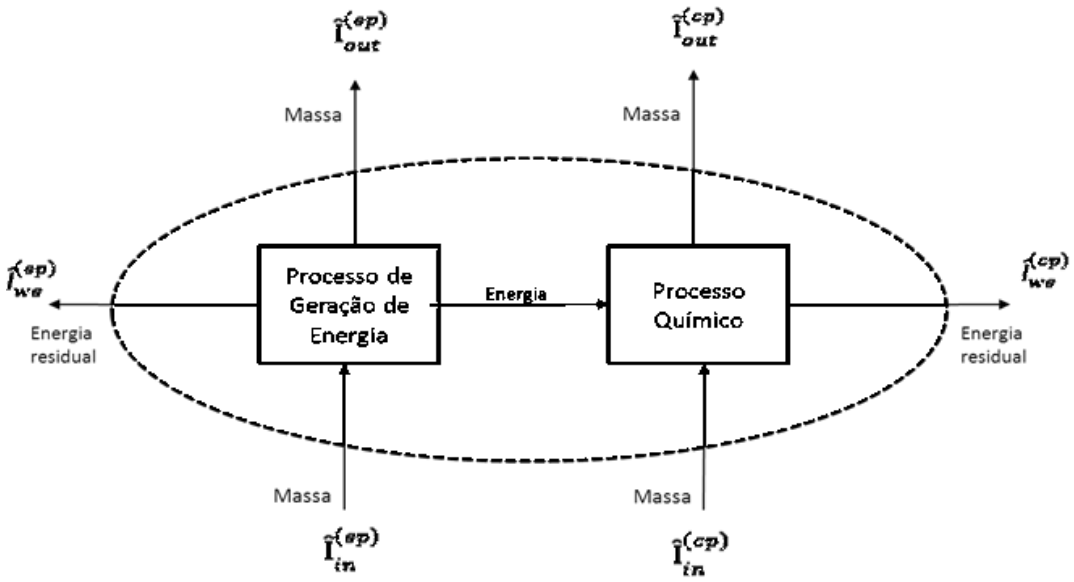


Figura 2.8 - Balanço de Massa e Energia Total de impacto ambiental
Fonte: YOUNG e CABEZAS, 1999

O balanço de PEI simplesmente afirma que o impacto ambiental pode entrar, sair, ser gerado e ser acumulado no sistema. A Equação 2.1 apresenta o balanço de impacto ambiental.

$$\frac{\partial Isistema}{\partial t} = \hat{I}_{in}^{(cp)} + \hat{I}_{in}^{(ep)} - \hat{I}_{out}^{(cp)} - \hat{I}_{out}^{(ep)} - \hat{I}_{we}^{(cp)} - \hat{I}_{we}^{(ep)} + \hat{I}_{gen}^{syst} \qquad (2.1)$$

onde $I_{sistema}$ é a quantidade do potencial de impacto ambiental que existe no sistema, isto é, no processo químico e no processo de geração da energia necessária para o processo; $\hat{I}_{in}^{(cp)}$e $\hat{I}_{out}^{(cp)}$ são os fluxos mássicos de entrada e de saída de PEI do processo químico; $\hat{I}_{in}^{(ep)}$ e $\hat{I}_{out}^{(ep)}$ são os fluxos de energia de entrada e de saída de PEI do processo de geração de energia; $\hat{I}_{we}^{(cp)}$ e $\hat{I}_{we}^{(ep)}$são os fluxos de saídas de PEI relacionadas com o desperdício de energia perdida

no processo químico e de geração de energia, respectivamente, e $\hat{I}_{gen}^{syst}$ é a taxa de PEI gerada no processo.

O PEI para a energia é calculado somando-se todas as energias requeridas no sistema, como a energia utilizada em compressores, refervedores, trocadores de calor, refrigeradores, bombas, turbinas, etc. No entanto, Cabezas e Young (1999) somente consideram a energia elétrica (OHTHMAN *et al.*, 2010), sendo a energia térmica necessariamente produzida nas instalações do processo.

Quando a planta não desperdiça grandes quantidades de energia e o PEI mássico é maior que a emissão de energia, as taxas $\hat{I}_{we}^{(cp)}$ e $\hat{I}_{we}^{(ep)}$ podem ser negligenciadas. No estado estacionário, a Equação 2.1 pode ser expressa como:

$$\hat{I}_{gen}^{syst} = \hat{I}_{out}^{cp} - \hat{I}_{in}^{cp} + \hat{I}_{out}^{ep} - \hat{I}_{in}^{ep} \quad (2.2)$$

Os impactos de saída e entrada são calculados pela Equação 2.3.

$$\hat{I} = \sum_{i}^{categorias} \alpha_i \sum_{i}^{correntes} M_j \sum_{k}^{componentes} x_{kj}\varphi_{ki} \quad (2.3)$$

onde α é o fator de relevância; M é a vazão mássica das *j* correntes; x_{kj} é a composição do componente *k* na corrente *j* e φ é o *score* normalizado de cada categoria *i* e componente *k*, segundo a Equação 2.4.

$$\varphi_{ki} = \frac{score_{ki}}{<score_{ki}>} \quad (2.4)$$

onde $< score_{ki} >$ é a média dos *scores* em cada categoria

O impacto das corrente residuais de energia é calculado com a Equação 2.5.

$$\hat{I}_{we} = \sum_{j} E_j \varphi_{we} \quad (2.5)$$

onde E_j é a taxa de emissão de energia residual do processo (unidade de energia/hora) e $\varphi_{\omega\varepsilon}$ é o *score* normalizado de cada categoria j para a emissão de energia residual.

Para cálculo do impacto ambiental associado a um processo, definem-se as categorias de impacto, e determina-se o inventário das correntes de entrada e saída do processo,

definindo-se suas vazões e composições. Young e Cabezas (1999) descrevem as categorias de impacto analisadas pelo WAR, conforme Tabela 2.14.

Tabela 2.14 – Categorias avaliadas no Algoritmo WAR

Categorias	Perigo Potencial
HTPI	potencial de toxicidade para o homem por ingestão
HTPE	potencial de toxicidade para o homem por exposição (contato com a pele ou inalação)
TTP	potencial de toxicidade terrestre
ATP	potencial de toxicidade aquática
GWP	potencial de aquecimento global
ODP	potencial de esgotamento do ozônio
PCOP	potencial de oxidação fotoquímica
AP	potencial de acidificação

Fonte: YOUNG e CABEZAS, 1999

Para cada categoria de impacto ambiental, os *scores* são calculados diferentemente. O *score* da categoria HTPE é calculado pela Equação 2.6 e os *scores* das categorias HTPI e TTP são calculados pela Equação 2.7.

$$score_{k,HTPE} = \frac{1}{(TLV)_k} \tag{2.6}$$

$$score_{k,HTPI} = \frac{1}{(LD_{50})_k} \tag{2.7}$$

O algoritmo WAR utiliza para cálculo do HTPE o *OSHA PEL TWA* que representa a média ponderada no tempo do limite permitido nos EUA de exposição de um empregado a uma substância química ou agente físico durante jornada de trabalho de 8 horas diárias. O HTPI e TTP são calculados pelo LD_{50}, que representa a dose em mg/kg que resulta na morte de 50% das cobaias expostas quando submetidas a uma única dose.

O ATP é calculado pela Equação 2.7, porém com o LC_{50} (concentração média de uma substância em mg/L que resulta na morte de 50% das cobaias expostas) de uma determinada espécie aquática.

O GWP é o potencial de aquecimento global ou efeito estufa, o qual é estimado pela observação da quantidade de radiação infravermelha que uma unidade mássica de um material pode absorver em 100 anos comparada à quantidade que seria absorvida por uma unidade mássica de CO_2 no mesmo período de tempo.

O ODP, potencial de destruição da camada de ozônio, é estimado comparando-se a taxa que uma substância reage com o ozônio para formar oxigênio molecular com a taxa de reação do CFC-11 (triclorofluormetano) com o ozônio. O ODP do CFC-11 é 1.

O POCP, potencial de oxidação fotoquímica ou formação de fumaça ou névoas, é estimado através da comparação entre a taxa com que uma unidade mássica de uma dada substância reage com o radical OH^- com a taxa em que uma unidade mássica de etileno reage com o radical OH^-.

Por fim, o AP, potencial de acidificação, é determinado pela comparação da taxa de liberação de H^+ para a atmosfera de uma substância com a taxa de liberação de H^+ pelo SO_2.

CAPÍTULO 3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE ÓLEOS E BIODIESEL

Neste Capítulo, são apresentados modelos para estimativa de propriedades físico-químicas de óleos vegetais e de microalgas, e do biodiesel destes derivados.

3.1 Propriedades de óleos vegetais

3.1.1 Densidade

De acordo com Gunstone (2002), Formo (1979) verificou a partir de dados experimentais que a densidade dos óleos vegetais decresce linearmente com o aumento da temperatura, e propôs a Equação 3.1 (empírica).

$$\rho = b + m * T \quad (3.1)$$

onde ρ é a densidade do óleo vegetal, T é a temperatura e b e m são constantes, diferentes para cada óleo.

Um modelo largamente utilizado de predição da densidade dos óleos vegetais foi desenvolvido por Lund (1948) e discutido por Halvorsen *et al.* (1993), dado pela Equação 3.2. Halvorsen *et al.* (1993), examinaram o uso da Equação de Rackett modificada para estimar a densidade de óleos vegetais e compararam os resultados com aqueles obtidos pela Equação de Lund (1948). A equação de Rackett utiliza a composição de ácidos graxos e respectivas propriedades críticas de cada óleo para o cálculo da densidade. Esse modelo é utilizado para uma grande variedade de óleos vegetais (HALVORSEN *et al.*, 1993).

$$sg\ 15°C\ = 0{,}8475 + 0{,}00030 * SV + 0{,}00014 * IV \quad (3.2)$$

onde *sg* é a densidade específica do óleo vegetal a 15ºC, *SV* é o índice de saponificação e o *IV* é o índice de iodo.

O método de contribuição de grupo, desenvolvido por Constantinou e Gani (1995), é interessante para aplicações em engenharia, de acordo com CERIANI *et al*. (2008). Esse método, é largamente utilizado para cálculo de propriedades físicas de compostos graxos, é composto por três ordens de contribuição, sendo a segunda e terceira ordens adicionadas ao método para contornar problemas do modelo UNIFAC, a saber, não distinguir moléculas

com configurações especiais como isômeros, estruturas com ressonância, etc. (POLING *et al.*, 2004).

O método desenvolvido por Constantinou e Gani (1995) é baseado em operadores de conjugação e pode ser aplicado em compostos orgânicos. Nesse método, a estrutura molecular de um composto é vista como um híbrido do número de formas conjugadas (arranjos alternativos de elétrons de valência) e a propriedade do composto é uma combinação linear das contribuições das formas conjugadas. Para incluir informações sobre a estrutura molecular de um composto é necessário enumerar diferentes formas conjugadas, necessitando de um ambiente computacional. Apesar de sua complexidade, esse método aumenta a qualidade das estimativas de propriedade em geral, fornecendo uma base para o desenvolvimento de técnicas simples.

Constantinou e Gani (1995) propuseram um modelo para cálculo do volume molar de óleo vegetal baseado no somatório da contribuição de grupos de primeira e segunda ordem que podem ocorrer na estrutura molecular. A densidade é calculada como o inverso do volume molar. O modelo para o volume molar está representado na Equação 3.3.

$$V_1 - d = \sum_i N_i v_{1i} + A \sum_j M_j v_{2j} \qquad (3.3)$$

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

Os grupos de primeira e segunda ordem de Constantinou e Gani (1995) utilizados para cálculo do volume molar e seus respectivos valores estão na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Dados da equação do método de Contribuição de Grupos CG

Grupo 1ª ordem	v1i
CH3	0,0261
CH2	0,0164
CH	0,0071
CH=CH	0,0269
CH2COO	0,0357
Grupo 2ª ordem	**v2j**
CH2-CH=CH	0,0001

Fonte: CONSTATINOU E GANI, 1995

3.1.2 Viscosidade

Noureddini *et al.* (1992) estimaram as constantes A, B e C da Equação 3.4, desenvolvida por Perry (1984), para o cálculo da viscosidade de diferentes óleos vegetais e ácidos graxos. Noureddini *et al.* (1992) mediram a viscosidade cinemática com um viscosímetro capilar de vidro em diferentes temperaturas.

$$\ln \mu = A + \frac{B}{(T+C)} \qquad (3.4)$$

onde μ é a viscosidade em centipoises; A, B e C são constantes (baseadas em dados experimentais) e T é a temperatura em Kelvin. Rabelo *et al.* (2000) previram a viscosidade a partir do modelo de Noureddini *et al.* (1992) usando constantes diferentes para cada espécie. Wang e Briggs (1993) propuseram o seguinte modelo:

$$\mu = A\, e^{\frac{Ea}{R*T}} \qquad (3.5)$$

onde A é a constante com valor determinado para cada molécula, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura em Kelvin e *Ea* é a energia de ativação. O conceito de número de carbono efetivo foi utilizado para descrever o comprimento da cadeia acila e o grau de instauração e foi correlacionado com a viscosidade e *Ea*. A relação linear foi estabelecida indicando que quanto mais saturação ou mais longa for a cadeia, maior será a viscosidade do óleo e mais forte será a sua dependência com a temperatura.

Ceriani *et al.* (2007) propuseram modelo para predizer a viscosidade de compostos graxos baseado na contribuição de grupos, ou seja, um composto ou uma mistura de compostos é

considerada como uma solução de grupos, e suas propriedades são a soma da contribuição de cada grupo. O modelo foi baseado no trabalho de Ceriani e Meirelles (2004) que propõe um método de contribuição de grupo para estimar a pressão de vapor de compostos graxos. As equações foram desenvolvidas baseadas no trabalho de Bokis *et al.* (1999) e Tu (1996). Bokis *et al.* (1999) mostraram que o melhor expoente para correlacionar pressão de vapor da Equação de Clausius-Clapeyron, como uma função do inverso da temperatura, é 1,5 ao invés de 1, como tradicionalmente utilizado. Outra ideia foi a inclusão do "termo de perturbação" para descrever a influência do comprimento da cadeia do composto graxo na pressão de vapor. Tu (1996) propôs que algumas estruturas moleculares (ligações duplas, cadeia lateral) e grupos funcionais (-OH,-COOH) podem ter um efeito significativo sobre a pressão de vapor e, em seguida, agrupou em um termo de correção. O modelo para a determinação da viscosidade de um composto puro em função da temperatura é descrito pela Equação 3.6. As equações 3.7 e 3.8 complementam a equação 3.6.

$$\ln\ \eta_i\ \mathrm{mPa\,s}\ \ = \ \ {}_k\mathrm{N_k}\ \ \mathrm{A_{1k}} + \frac{\mathrm{B_{1k}}}{\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{K}}} - \mathrm{C_{1k}}\ln\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{K}} - \frac{\mathrm{D_{1k}T}}{\mathrm{K}}\ \ + \ \ \mathrm{M_i}\ \ {}_k\mathrm{N_k}\ \ \mathrm{A_{2k}} + \frac{\mathrm{B_{2k}}}{\mathrm{T/K}} -$$

$$\mathrm{C_{2k}}\ln\mathrm{T/K} - \mathrm{D_{2k}T/K}\ \ + \mathrm{Q} \qquad (3.6)$$

$$\mathrm{Q} = \ \ \mathrm{f_0} + \mathrm{N_c f_1}\ \ \mathrm{q} + \ \ \mathrm{s_0} + \mathrm{N_{cs} s_1} \qquad (3.7)$$

$$\mathrm{q} = \alpha + \frac{\beta}{\mathrm{T/K}} - \gamma\ln\ \mathrm{T/K}\ \ - \delta\ \mathrm{T/K} \qquad (3.8)$$

onde *Nk* é o número de grupos *k* na molécula *i*, *M* é a massa molecular do componente que multiplica o 'termo de perturbação", *A1k, B1k, C1k, D1k, A2k, B2k, C2k,* e *D2k* são parâmetros obtidos por regressão de dados experimentais, *k* representa o grupo do componente *i, Q* é a correção do termo, *f0, f1, s0* e *s1* são constantes otimizadas, α*, β, γ* e *δ* são parâmetros otimizados obtidos a partir da regressão do banco de dados, Nc é o número total de átomos de carbono da molécula e *Ncs* é o número de carbonos da parte alcoólica. A Tabela 3.2 apresenta os valores dos parâmetros ajustados para utilização nas equações de 3.6 a 3.8.

Tabela 3.2 - Parâmetros ajustados para as equações de 3.6 a 3.8

GRUPO	A1k	B1k	C1k	D1k	A2k	B2k	C2k	D2k
CH3	-0,25790	210,60000	0,22750	-0,00389	0,00042	-0,04660	-0,00037	0,00000624
CH2	-0,13000	70,68800	-0,02710	0,00045	0,00002	-0,01750	0,00004	-0,00000064
COOH	14,01700	-2477,40000	-0,89440	0,03750	-0,04350	17,22930	0,01080	-0,00018000
CH=	49,83780	-1759,10000	8,18030	-0,00867	0,00031	0,16810	0,00025	-0,00000206
OH	-8,63570	2483,60000	0,00920	-0,00012	0,00856	0,03170	-0,00023	0,00000403
COO	-828,40000	25192,60000	-140,80000	0,20410	1,09240	-32,55580	0,18520	-0,00026324
CH2CHCH2	1997,20000	-56987,60000	343,10000	-0,52530	-2,80430	81,06080	-0,47675	0,00068700

Composto	f0	f1	s0	s1
Esteres	-11,1293	-21,1798	0	0
Acylglicerois	-4196,4	516,7	0	0
Ácidos graxos	-5291,2	354	0,1984	-0,0512
Álcoois	-236,9	2,4799	0	0

Q	α	β	γ	δ
	-0,3157	9,324	-0,054	0,00007812

Fonte: CERIANI *et al.*, 2007

3.1.3 Propriedades Críticas, Ponto de Fusão e Ponto de Ebulição.

Segundo Poling *et al.* (2004), o método de contribuição de grupos (CG) de Constantinou e Gani (1995) fornece bons resultados para a temperatura crítica de moléculas grandes, para as quais o valor da temperatura normal de ebulição não é conhecido experimentalmente.

Os resultados obtidos pelo método da contribuição de CG para a pressão crítica são equivalentes aos de outros métodos mais avançados. O método de Constantinou e Gani (1995) para cálculo de propriedades críticas é apresentado na Equação 3.9. Esse modelo também é baseado no conceito de operadores de conjugação, como o modelo para a estimativa da densidade proposta pelos mesmos autores.

$$f(X) = \sum_i N_i C_i + w \sum_j M_j D_j + z \sum_k O_k E_k \qquad (3.9)$$

onde C_i é a contribuição de grupo de primeira-ordem, que ocorre N_i vezes, D_j é a contribuição de grupo de segunda-ordem que ocorre M_j vezes e E_k é a contribuição de grupo de terceira-ordem que ocorre O_k vezes. Os parâmetros w e z assumem valores iguais a zero se não ocorrem contribuições de segunda e terceira ordem e 1 se ocorrem essas contribuições (MARRERO e GANI, 2001). A função *f(X)* assume os valores de acordo com a Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Dados da equação do Método de Contribuição de Grupos CG.

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

Fonte: MARRERO e GANI, 2001

Os grupos de primeira e segunda ordem de Constantinou e Gani (1995) e as suas respectivas contribuições em cada propriedade são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Dados da equação do Método de Contribuição de Grupos CG

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

Fonte: MARRERO e GANI, 2001

3.1.4 Pressão de vapor

As relações de equilíbrio são de grande importância para a indústria de extração de óleos vegetais para uso nos processos de separação, tais como a extração, a destilação dos ácidos graxos, fracionamento de álcoois graxos, refino, desodorização de óleos vegetais, e a recuperação dos solventes após extração (CERIANI e MEIRELLES, 2004).

Em quase sua totalidade para a estimativa das propriedades físicas de misturas é empregada a metodologia de contribuição de grupos. Ceriani e Meirelles (2004) desenvolveram modelo para estimar a pressão de vapor de compostos graxos, tais como ácidos, álcoois, ésteres, mono-, di-, e triglicerídeos com o método de contribuição de grupos. As equações foram desenvolvidas baseadas no trabalho de Bokis *et al.* (1999) e Tu (1996). O modelo desenvolvido correlaciona a pressão de vapor P^{vp} em Pascal com a temperatura em Kelvin e está representado pelas Equações 3.10. As Equações 3.11 e 3.12 propõem valores para os parâmetros Q e q usados na Equação 3.10.

$$\ln P_i^{vp} = \quad {}_k N_k \quad A_{1k} + \frac{B_{1k}}{T/K^{1,5}} - C_{1k} \ln T/K - D_{1k} T/K \quad + \quad M_i \quad {}_k N_k \quad A_{2k} + \frac{B_{2k}}{T/K^{1,5}} -$$

$$C_{2k} \ln T/K - D_{2k} T/K \quad + Q \tag{3.10}$$

$$Q = \quad f_0 + N_c f_1 \quad q + s_0 + N_{cs} s_1 \tag{3.11}$$

$$q = \alpha + \frac{\beta}{T^{1,5}} - \gamma \ln \ T \quad - \delta T \tag{3.12}$$

onde N_k é o número de grupos k na molécula; M_i é a massa molecular do componente que multiplica o "termo de perturbação", *A1k, B1k, C1k, D1k, A2k, B2k, C2k,* e *D2k* são os parâmetros obtidos da regressão de dados experimentais; k representa o grupo do componente *i*; *α, β, γ,* e *δ* são os parâmetros otimizados obtidos pela regressão de um banco de dados representativo de compostos graxos onde estão incluídos os ácidos graxos, álcoois, ésteres, mono e triglicerídeos O efeito do grupo funcional na pressão de vapor é corrigido pelo termo *Q* de acordo com N_c, número de átomos de carbono; f_0 e f_1 são as constantes otimizadas, N_{cs} representa o número de carbonos da parte alcoólica e s_0 e s_1 são as constantes otimizadas.

Todos os compostos graxos encontrados no processo de separação para a produção de biodiesel foram divididos em 8 grupos funcionais, são eles: CH3, CH2, COOH, CH=cis, CH=trans, COO, OH e CH2–CH–CH2. O último grupo descreve a porção glicerol dos triglicerídeos. Os isômeros cis-trans são intrínsecos à conformação molecular dos compostos e diretamente relacionados com as duplas ligações. Por essa razão, definiram-se dois diferentes grupos CH=, e não se incluiu esse tipo de isomerismo no termo *Q*, como realizado para os isômeros ésteres. Deve-se notar que cada ligação dupla corresponde a dois grupos CH= (CH=cis e CH=trans). A Tabela 3.5 apresenta os valores ajustados dos parâmetros descritos acima.

Tabela 3.5 - Parâmetros ajustáveis das Equações de 3.10 a 3.12

GRUPO	A1k	B1k	C1k	D1k	A2k	B2k	C2k	D2k
CH3	-117,50000	7232,30000	-22,79390	0,03610	0,00338	-63,39630	-0,00106	0,00001500
CH2	8,48160	-10987,80000	1,40670	-0,00167	-0,00091	6,71570	0,00004	-0,00000126
COOH	8,07340	-20478,30000	0,03590	-0,00207	0,00399	-63,99290	-0,00132	-0,00001000
CH=cis	2,43170	1410,30000	0,78680	-0,00400	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000000
CH=trans	1,84300	526,50000	0,65840	-0,00368	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000000
COO	7,11600	49152,60000	2,33700	-0,00848	0,00279	10,03960	-0,00034	0,00000295
OH	28,47230	-16694,00000	3,25700	0,00000	0,00485	0,00000	0,00000	0,00000000
CH2CHCH2	688,30000	-349293,00000	122,50000	-0,18140	-0,00145	0,00000	0,00000	0,00000000

Composto	f0	f1	s0	s1
Esteres	0,27730	-0,00444	-0,44760	0,07510
Acylglicerois	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
Ácidos graxos	0,00100	0,00000	0,00000	0,00000
Álcoois	0,75220	-0,02030	0,00000	0,00000

Q	α	β	γ	δ
	3,44430	-499,30000	0,61360	-0,00517

Fonte: CERIANI e MEIRELLES, 2004

3.1.5 Calor de Combustão

A variação composicional dos óleos vegetais modifica significativamente o poder calorífico destes. Por isso, a estimativa do poder calorífico dos óleos vegetais em função da composição é útil para avaliação de sua utilização em motores (MEHTA e ANAND, 2009). DEMIRBAS (2007) apresentou uma correlação para cálculo do poder calorífico superior (HHV em MJ/kg) de óleos vegetais em função da densidade (ρ em g/cm^3) e da viscosidade (μ em mm^2/s) a partir da regressão linear de dados experimentais.

$$HHV = 79{,}014 - 43{,}126\,\rho \qquad (3.13)$$

$$HHV = 37{,}945 + 0{,}049\,\mu \qquad (3.14)$$

.

Freedman e Bogby (1989) estimaram o calor de combustão de triglicerídeos saturados em kcal/mol pelas Equações (3.15), (3.16) e (3.17). O calor de combustão foi medido com um calorímetro adiabático e uma análise de regressão linear, relacionando o número de carbonos e número de elétrons, foi realizada a partir de dados experimentais.

$$HGs = -109{,}20 + 26{,}39 * EN \qquad (3.15)$$

$$HGi = 115{,}87 + 25{,}88 * EN \qquad (3.16)$$

$$EN = \left(N_C - \frac{N_O}{2}\right) * 4 + N_H \quad (3.17)$$

onde *HGs* é o calor calorífico dos TAG's saturados, *HGi* é o calor calorífico dos TAG's insaturados, *EN* é o número de elétrons da molécula, N_c é o número de átomos de carbono na molécula, N_O o número total de oxigênio e N_H o número de átomos de hidrogênio presentes.

3.2 Propriedades dos óleos de microalgas

Os óleos extraídos de microalgas possuem características físico-químicas similares às dos óleos vegetais e, por isso, podem ser consideradas como matéria prima potencial para produção de biodiesel (TEXEIRA, 2006). As propriedades físico-químicas do óleo de microalga podem ser estimadas com métodos utilizados para cálculo das propriedades dos óleos vegetais. Na Tabela 3.6 é apresentada uma comparação da densidade e viscosidade do óleo da microalga *Chlorella protothecoides* e a densidade e viscosidade do óleo de soja, canola e palma. Os valores são muito próximos.

Tabela 3.6 – Comparação entre propriedades do óleo vegetal e óleo de microalga

Óleo Vegetal	**Viscosidade (mm2/s, 40°C)**	**Densidade a 21 °C**
Soja	33,1[a]	914[a]
Canola	32,26[b]	912[d]
Palma	38,23[c]	910,2[c]
Microalga	**Viscosidade (mm2/s, 40°C)**	**Densidade a 15 °C**
Chlorella protothecoides	33,06[e]	919[e]

Fonte: a-CANAKCI e SANLI, 2008; b-JENAB e TEMELLI, 2011; c-ALMEIDA *et al.*, 2002; d-KULKARNI *et al.*, 2007; e-CHEN *et al.*, 2012.

3.3 Propriedades de biodiesel

As propriedades físicas de biodiesel podem ser calculadas pelos mesmos métodos de contribuição de grupos descritos anteriormente para óleos. São apresentadas nesta seção outras correlações para obtenção das propriedades físicas de biodiesel que permitem avaliação do enquadramento de biodiesel para uso como combustível em motores.

3.3.1 Viscosidade

A avaliação da viscosidade de biodiesel é importante, pois está diretamente relacionada com a facilidade de nebulização do biodiesel nos bicos injetores durante sua combustão em veículos (SU e LIU, 2011). A viscosidade pode ser calculada utilizando-se o modelo de Grunberg-Nissan (1949), que é conhecida por ser a mais adequada para calcular a viscosidade de misturas de componentes graxos do biodiesel. Segundo Grunberg-Nissan (1949), o biodiesel é um combustível não associado (existe essencialmente uma interação dispersiva entre seus componentes individuais) e por isso sua viscosidade dinâmica pode ser estimada pela Equação (3.18).

$$\ln \eta_m = \sum_{i=1}^{n} x_i \ln \eta_i \qquad (3.18)$$

onde η_i é a viscosidade dinâmica de cada componente, η_m é a viscosidade dinâmica da mistura e x_i é a fração molar do componente na mistura.

Krisnangkura *et al.* (2006) ajustaram a Equação (3.19) empregando um banco de dados experimentais de viscosidade e produziram um conjunto de parâmetros para descrever a viscosidade de FAME's.

$$\ln \mu = a + bz + \frac{c}{T} + \frac{zd}{T} \qquad (3.19)$$

A Equação (3.19) foi desenvolvida considerando a viscosidade como a soma das forças de interação entre as moléculas. Com base nessa abordagem, a dependência da viscosidade com a temperatura para cadeias pequenas de metil-ésteres (C6-C12) pode ser estimada pela Equação (3.20), enquanto para cadeias longas (C12:0-C18:0) a viscosidade é estimada com a Equação (3.21). A viscosidade de FAME's insaturados pode ser estimada pelas Equações (3.22) a (3.25) (KRISNANGKURA, 2006).

$$\ln \mu = -2{,}915 - 0{,}158z + \frac{492{,}12}{T}\frac{108{,}35z}{T} \qquad (3.20)$$

$$\ln \mu = -2{,}177 - 0{,}202z + \frac{403{,}66}{T} + \frac{109{,}77z}{T} \qquad (3.21)$$

$$\ln \mu_{18:1} = -5{,}03 + \frac{2051{,}5}{\mathrm{T}} \qquad (3.22)$$

$$\ln \mu_{18:2} = -4{,}51 + \frac{1822{,}5}{\mathrm{T}} \qquad (3.23)$$

$$\ln \mu_{18:3} = -4{,}18 + \frac{1685{,}5}{\mathrm{T}} \qquad (3.24)$$

$$\ln \mu_{22:1} = -5{,}42 + \frac{2326{,}2}{\mathrm{T}} \quad (3.25)$$

onde μ é a viscosidade cinemática expressa em mm^2/s e T é a temperatura absoluta em K.

Yuan *et al.* (2009) usaram o modelo de Vogel Tammann-Fulcher (VTF) para descrever a relação entre viscosidade e temperatura de FAME's puros comumente presentes no biodiesel, conforme Equação (3.26). De posse do cálculo de viscosidade dos componentes puros, a viscosidade de biodiesel foi estimada baseada em sua composição de FAME pelo modelo de mistura apresentado na Equação 3.27. Na Equação (3.26), A, B e T_0 são parâmetros determinados por ajuste a dados experimentais de viscosidade e são apresentados na Tabela 3.7.

$$\ln \eta_i \ mPa\ s \ = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (3.26)$$

$$\ln \eta_m = \sum_{i=1}^{n} x_i \ln \eta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1\ j \neq i}^{n} x_i\, x_j G_{ij} \quad (3.27)$$

onde η_m é a viscosidade da mistura (mPa s), η_i é a viscosidade do componente i (mPa s), x_i e x_j são as frações molares dos componentes i e j respectivamente, G_{ij} é o parâmetro de interação (mPa s) e n é o número de componentes puros na mistura.

Tabela 3.7 – Parâmetros ajustados para cálculo da viscosidade

FAME	A	B	T_0
C8:0	-3,476	859,303	68,948
C10:0	-3,316	814,674	93,317
C12:0	-3,089	767,388	112,267
C14:0	-3,124	837,282	112,358
C16:0	-2,808	746,528	132,676
C16:1	-2,867	748,184	118,441
C18:0	-2,985	733,236	122,303
C18:1	-2,700	876,221	129,249
C18:2	-2,618	748,184	119,641
C18:3	-2,997	733,236	91,882
C20:0	-3,074	904,378	115,000
C20:1	-2,545	967,596	137,194
C22:0	-2,528	733,804	145,057
C22:1	-2,409	715,397	143,268
C24:0	-2,870	951,526	127,000

Fonte: Yuan et al. (2009)

3.3.2 Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor de líquidos é a temperatura na qual o produto se vaporiza em quantidade suficiente para formar com o ar uma mistura capaz de se inflamar instantaneamente (SU e LIU, 2011). Quanto menor o ponto de fulgor, maior o teor de compostos leves e maior a facilidade de vaporização. Não é um índice de flamabilidade usado para determinar perigo de fogo e explosão dos líquidos.

Su e Liu (2011) avaliaram diferentes correlações disponíveis na literatura para seis propriedades de biodiesel. Foi verificado a partir das correlações que viscosidade, o número de cetano e o ponto de fulgor dependem do número de carbono e do número de ligações duplas dos compostos graxos de biodiesel. Por outro lado, observou-se que o ponto de névoa, o ponto de entupimento e o ponto de fluidez dependem do número de carbono e da composição de compostos graxos insaturados no biodiesel. Com tais observações, Su e Liu (2011) desenvolveram equações para as seis propriedades a partir de dados experimentais. Para o ponto de fulgor foi proposta a correlação apresentada na Equação (3.28).

$$FP = 23{,}362\ N_c + 4{,}85 N_{db} \qquad (3.28)$$

onde *FP* é o Ponto de Fulgor em Kelvin, N_c é a média ponderada do número de átomos de carbono dos FAME's presentes na mistura e N_{db} é a média ponderada do número de ligações duplas dos FAME's.

Demirbas (2007) propôs relação entre a viscosidade do biodiesel e o ponto de fulgor, mostrada pela Equação (3.29), a partir de dados experimentais do ponto de fulgor de biodiesel provenientes de diferentes óleos vegetais.

$$FP = 22{,}981\ VS + 346{,}79 \qquad (3.29)$$

onde *FP* corresponde ao ponto de fulgor em Kelvin e *VS* corresponde à viscosidade em mm^2/s ou cSt, a 311 K.

O trabalho de Yuan *et al.* (2009) foi baseado no modelo de Relação Quantitativa Propriedade-Estrutura (QSPR), que relaciona a estrutura molecular do biodiesel com suas propriedades. Esse método tem sido utilizado para algumas substâncias orgânicas. No entanto, o método QSPR só pode ser utilizado para os componentes puros, e não para uma

mistura. Por essa razão, Yuan *et al.* (2009) desenvolveram um índice topológico que inclui informações sobre massa molar, comprimento da ligação e energia de ligação de FAME's. Yuan *et al.* (2009) utilizaram a equação modificada de Grunberg-Nissan (1949) para obter o índice topológico para a mistura de FAME's, obtendo uma correlação entre este índice e o ponto de fulgor. A Equação 3.30 e a Tabela 3.8 apresentam a correlação e os valores do índice topológico para diferentes óleos, respectivamente.

Tabela 3.8 - Índices Topológicos da cálculo do Ponto de Fulgor

Tipo do Biodiesel	A_m^G
Colza	0,3834
Soja	0,3562
Cártamo	0,3571
Girassol	0,3573
Palma	0,3453

Fonte: Yuan *et al.* (2009)

$$FP^G = 263{,}5402 + 494{,}247A_m^G \tag{3.30}$$

3.3.3 Número de Cetano

O número de cetano (CN) é amplamente utilizado como parâmetro para medir a qualidade de diesel, relacionando o retardo de ignição e a qualidade da combustão (RAMOS, 2009). Quanto maior o número de cetano, maior a facilidade de entrar em autoignição. Su e Liu (2011) propuseram a correlação apresentada na Equação (3.31) para estimar o número de cetano.

$$NC = 3{,}930N_c - 15{,}936N_{db} \tag{3.31}$$

onde *NC* é o número de Cetano, N_c é a média ponderada do número de átomos de carbono e N_{db} é a média ponderada do número de duplas ligações.

Chang e Liu (2010) apresentaram uma correlação linear, a Equação (3.32), para predizer o número de cetano de biodiesel baseado na média ponderada do número de átomos de carbono e na média ponderada do número de ligações duplas do biodiesel.

$$CN_{BDF} = 4{,}20N_C - 20{,}077N_{DB} + 2{,}005 \tag{3.32}$$

onde *CN* é o número de Cetano, N_c é a média ponderada do número de átomos de carbonos e N_{db} é a média ponderada do número de ligações duplas.

Uma outra correlação para cálculo do número de Cetano de biodiesel foi desenvolvida por Tong *et al.* (2011). Esta correlação utiliza o NC de FAME's individualmente e pondera com a fração mássica do FAME no biodiesel.

$$CN = 1{,}068 \quad (CN_i w_i) - 6{,}747 \tag{3.33}$$

O Número de Cetano de cada FAME pode ser calculado pela Equação 3.34.

$$Y = -52{,}974 + \ \ 13{,}767 - 1{,}202db + 0{,}152db^2 \ \ X - 0{,}351X^2 \tag{3.34}$$

onde *Y* é o número de cetano, *dB* é o número de ligações duplas e *X* o número de carbonos do FAME.

3.3.4 Ponto de Névoa

O Ponto de Névoa é a temperatura em que cristais de parafina dissolvidos no diesel turvam a fase líquida quando resfriados sob condições controladas. Su e Liu (2011), conforme citado anteriormente, desenvolveram a correlação da Equação (3.35) para estimar o Ponto de Névoa.

$$PN = 18{,}134N_c - 0{,}790U_{fame} \tag{3.35}$$

onde *PN* é o ponto de névoa, N_c é a média ponderada do número de átomos de carbono e U_{fame} é a composição de FAME's insaturados no biodiesel (em %).

Sarin *et al.* (2010) determinaram uma correlação linear entre a composição do metil-éster do ácido palmítico (P_{FAME})e o Ponto de Névoa (CP).

$$CP = 0{,}526P_{FAME} - 4{,}992 \quad (0 < P_{FAME} < 45) \tag{3.36}$$

3.3.5 Ponto de entupimento de filtro a frio

O ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP) corresponde à temperatura na qual o biodiesel bloqueia um determinado filtro como resultado da formação de cristais

aglomerados**.** Espera-se que o CFPP seja o mais baixo possível para que o biodiesel escoe perfeitamente em baixas temperaturas. Su e Liu (2011) desenvolveram a correlação apresentada na Equação (3.37) para estimar o CFPP.

$$CFPP = 18{,}019N_C - 0{,}804U_{fame} \quad (3.37)$$

onde N_c é a média ponderada do número de átomos de carbono e U_{fame} é a composição de FAME's insaturados no biodiesel.

Sarin *et al.* (2010) propuseram uma correlação linear entre a composição do metil-éster do ácido palmítico (P_{FAME}) e o CFPP, conforme a Equação (3.38).

$$CFPP = 0{,}511P_{FAME} - 7{,}823 \quad (0 < P_{FAME} < 45) \quad (3.38)$$

Ramos (2009) propôs as Equações (3.39a) e (3.39b) para cálculo do valor de CFPP a partir do LCSF (fator de cadeia longa dos saturados).

$$CFPP = 3{,}1417\ LCSF\ \ B\ \ - 16{,}477 \quad (3.39a)$$

$$LCSF\ \ B\ \ = 0{,}1 * C16\ \ wt\%\ \ + 0{,}5 * C18\ \ wt\%\ \ + C20\ \ wt\%$$

$$+1{,}5 * C22\ \ wt\%\ \ + 2 * C24(wt\%) \quad (3.39b)$$

3.3.6 Calor de Combustão

Freedman e Bogby (1989) propuseram as Equações (3.40) a (3.42) para estimar o calor de combustão dos FAME's, em kcal/mol.

$$HGs = 25{,}110 + 25{,}80 * EN \quad (3.40)$$

$$HGi = 27{,}36 + 26{,}02 * EN \quad (3.41)$$

$$EN = \ \ N_C - \frac{N_O}{2}\ \ * 4 + N_H \quad (3.42)$$

onde *HGs* é o calor de combustão em kg-cal/mol para FAME's saturado, *HGi* é o calor de combustão para FAME's insaturados, *EN* é o número de elétrons da molécula, N_c é o número de átomos de carbono na molécula, N_O o número total de oxigênio e N_H o número de átomos de hidrogênio presentes na molécula.

3.3.7 Índice de Iodo

O índice de Iodo representa a insaturação de óleos e gorduras. Esta propriedade é definida como a quantidade de halogênio em gramas, calculado como iodo absorvido por 100 gramas de amostra (KOBORI e JORGE, 2005). Com isso, o índice de iodo é calculado pela Equação (3.43) através do cálculo estequiométrico: para cada 1 mol de insaturação no FAME é necessário 1 mol de I_2.

$$Índice\ de\ Iodo = 254 \quad \sum_{i=1}^{n} \frac{w_i n_{DBi}}{MM_i} \tag{3.43}$$

onde *i* representa cada FAME insaturado, w_i é a fração mássica em % do $i^{ésimo}$ FAME insaturado, n_{DBi} é o número de ligações duplas em cada FAME e MM_i representa a Massa Molar de cada FAME.

CAPÍTULO 4 CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL DE ÓLEOS

Em projeto e simulação de processos torna-se necessária a caracterização composição de correntes de processo. Neste capítulo, apresenta-se procedimento utilizado para descrever composicionalmente os óleos de microalgas.

Os óleos de microalga apresentam composições que dependem da linhagem e das condições de crescimento. Consequentemente, a literatura tem uma variedade de informações composicionais, muitas delas expressas em *lumps* metabólicos (e.g., lipídios, proteínas e carboidratos). A maioria das pesquisas que aborda simulação de processos e envolve reações de transesterificação de óleos vegetais ou de óleos obtidos a partir de microalgas usam para composição deste óleo um único ácido graxo, a exemplo de Zhang *et al.* (2003).

Neste trabalho foi expandido método desenvolvido por Conceição e Frasão (2011) que envolve simulações em ambiente ASPEN HYSYS (Aspentech Inc.), para estimar a composição dos triglicerídeos encontrados em óleos de origem vegetal ou de microalgas. O procedimento de caracterização composicional dos óleos está representado na Figura 4.1.

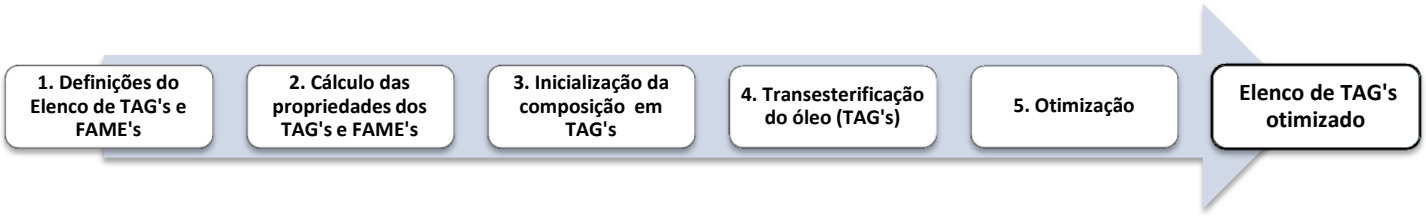


Figura 4.1 - Representação das etapas de caracterização composicional

4.1 Definições do Elenco de TAG's e FAME's

O elenco de TAG's (triglicerídeos) que compõem um óleo de microalga pode ser definido usando como base a composição de triglicerídeos encontrada na literatura para os óleos vegetais. No entanto, é necessário acrescentar TAG's específicos de óleos produzidos por microalgas. Belardi *et al.* (2000) constataram que a principal diferença entre os óleos de microalgas e a maioria dos óleos vegetais é a presença de um elevado teor de ácidos graxos poli-insaturados com quatro ou mais ligações duplas. Exemplos de TAG's específicos de microalgas são mostrados na Tabela 2.13. Observa-se que as microalgas *Chlorella e*

Phomidium contêm na composição de ácidos graxos o ácido docosahexaenóico. Esse tipo de ácido é dificilmente encontrado em óleos vegetais.

No procedimento proposto, o elenco de TAG's é inserido no simulador como compostos hipotéticos, formando o grupo de TAG's hipotéticos. Outro grupo de compostos hipotéticos é criado para os ésteres metílicos (FAME's). Note-se que os ésteres metílicos do biodiesel são formados pela reação de transesterificação do elenco de TAG's propostos para o óleo.

4.2 Cálculo das propriedades de TAG's e FAME's

Com o elenco de TAG's e FAME's definidos é possível calcular as propriedades físicas desses componentes usando os métodos descritos na Tabela 4.1. As propriedades físicas estimadas foram organizadas vetorialmente como na Equação (4.1).

$$\begin{aligned} \theta\ i,j\ = \ & \theta\ 1{,}1\ ,\theta\ 1{,}2\ ,\dots,\theta\ 1,n \\ & \theta\ 2{,}1\ ,\theta\ 2{,}2\ ,\dots,\theta\ 2,n \\ & \dots \\ & \theta\ p,1\ ,\theta\ p,2\ ,\dots,\theta\ p,n \qquad i = 1 \dots p \\ & \qquad\qquad\qquad\qquad\quad j = 1 \dots n \end{aligned} \tag{4.1}$$

Onde ***i*** indica os triglicerídeos e ***j*** representa as propriedades físicas do triglicerídeo.

Tabela 4.1 - Propriedades calculadas para TAG's e FAME's e o respectivo método utilizado

Propriedades	Método Utilizado
Densidade	CONSTANTINOU E GANI (1995)
Viscosidade	CERIANI *et al.* (2007)
Normal Ponto de Ebulição	CONSTANTINOU E GANI (1995)
Temperatura Crítica	CONSTANTINOU E GANI (1995)
Pressão Crítica	CONSTANTINOU E GANI (1995)
Volume Crítico	CONSTANTINOU E GANI (1995)
Pressão de vapor	CERIANI E MEIRELLES (2004)
Calor de Combustão	FREEDMAN e BOGBY (1989)

4.3 Inicialização da composição em TAG's

A composição dos TAG's adotada para inicializar o algoritmo de caracterização composicional foi uma composição equimolar.

4.4 Transesterificação do óleo (TAG's)

Os TAG's selecionados na primeira etapa são transesterificados com metanol para obtenção dos respectivos ésteres metílicos. A Figura 4.2 apresenta o fluxograma simplificado da transesterificação de óleo de microalga para fins de obtenção da composição de FAME´s associada ao perfil de TAG's neste presentes. Cada linha do vetor apresentado na Equação (4.1) é representada por uma corrente de alimentação de TAG puro na simulação em ASPEN HYSYS (Aspentech Inc.), conforme Figura 4.2.

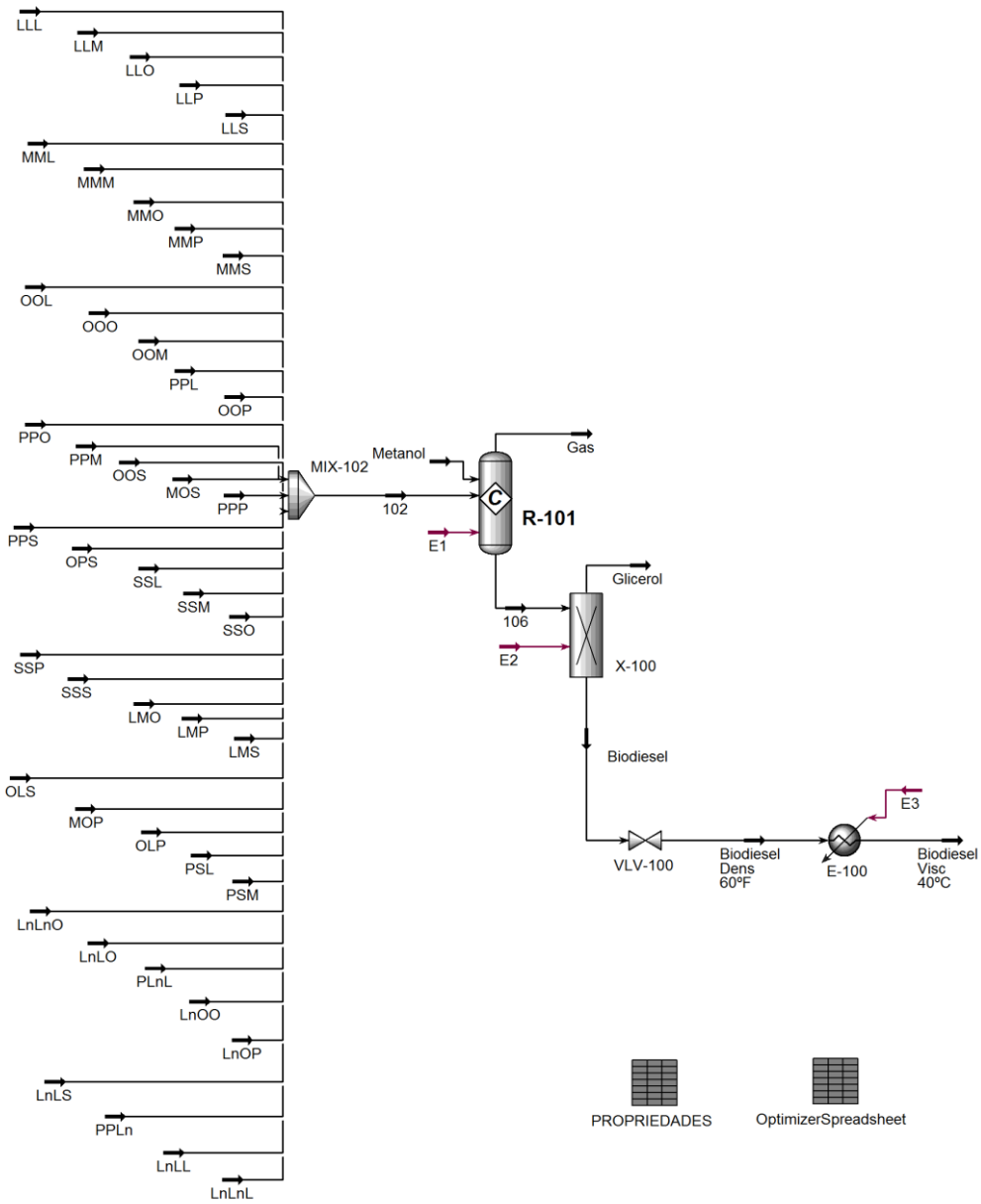


Figura 4.2 – Fluxograma de Transesterificação do óleo de microalga

O fluxograma consiste basicamente de um reator de conversão para a transesterificação do óleo e um separador gravimétrico para retirar o glicerol formado da corrente transesterificada (biodiesel).

Destaca-se que este procedimento tem como base o fato da composição de óleos ser reportada na literatura por procedimento que envolve etapa de transesterificação. Portanto, a Figura 4.2 não se refere a um processo de produção e sim à síntese de FAME's para fins analíticos (i.e., trata-se de simulação de ensaio laboratorial).

No fluxograma, as condições de pressão e temperatura das correntes dos TAG's são 60 °C e 400 kPa, respectivamente. O parâmetro ajustado na otimização é a vazão molar de cada TAG. Para isso, cada TAG deve estar representado por uma corrente exclusiva. Em seguida, o misturador ideal MIX-102 forma a corrente de TAG's que entra no reator de conversão.

O reator de conversão R-101 é operado nas condições de 60 °C e 400 kPa, e, para a reação de transesterificação, foi estipulada uma conversão de 95% para a produção de biodiesel e glicerol. O separador gravimétrico X-100 opera nas condições de 15,56 °C e 400 kPa e é utilizado para separar o biodiesel formado (100% de eficiência de separação), o qual é o ponto de amostragem para análise das propriedades do biocombustível. Após o separador, a pressão é reduzida a 100 kPa através da válvula VLV-100, tornando possível a comparação da densidade do biodiesel encontrada pelo simulador com a densidade disponível na literatura. Nesta mesma linha, utiliza-se um aquecedor para aumentar a temperatura da corrente final do biodiesel de 25°C para 40 °C, a fim de comparar a viscosidade obtida com a disponível na literatura.

Para configurar o cálculo de propriedades termodinâmicas e equilíbrio líquido-vapor no simulador ASPEN HYSYS (Aspentech Inc.), utiliza-se para a fase vapor a Equação de Estado Peng-Robinson-Twu e para a fase líquida o modelo de solução NRTL, conforme adotado por Zhang *et al.* (2013). Os parâmetros para os modelos termodinâmicos dos compostos não contemplados pela biblioteca do simulador foram estimados por métodos internos de contribuição de grupos do próprio ASPEN HYSYS (Aspentech Inc.).

4.5 Otimização

A otimização tem como finalidade ajustar as vazões molares de TAG's puros de forma a minimizar o erro quadrático entre a composição (conhecida) para a corrente de FAME's e suas propriedades físico-químicas, pelas vazões de TAG's puros alimentados para compor o óleo. O procedimento é realizado no ambiente de simulação ASPEN HYSYS (Aspentech Inc.), utilizando a ferramenta *Optimizer* do simulador. O algoritmo utilizado foi o BOX, com um máximo de 3,0 x 10^7 iterações. As etapas de otimização estão descritas na Figura 4.3.

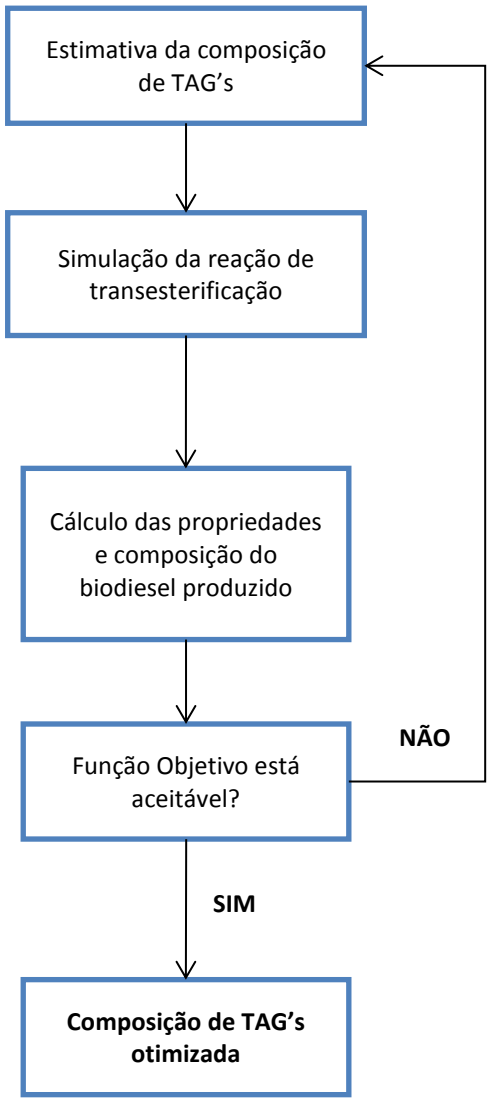


Figura 4.3 – Otimização da composição dos TAG's

4.5.1 Função Objetivo

A busca da composição do óleo é formulada como um problema de otimização de acordo com a Equação (4.2).

$$\min F(x) = \sum_{i=1}^{N_{FAME}} p(x) * e_c(x)_i^2 + \sum_{i=1}^{P} p(x) e_P(x)_i^2$$
$$e_C\ x\ = C_R\ x\ - C_O\ x$$
$$e_P\ x\ = P_R\ x\ - P_O(x)$$
$$G\ x\ \leq Qm \qquad (4.2)$$

A função objetivo *F(x)* é definida como a soma das seguintes parcelas: erros quadráticos da composição mássica dos FAME's ($e_C(x)$) e erros quadráticos das propriedades do biodiesel ($e_P(x)$). A função *p(x)* representa os pesos para cada parcela do erro. Os pesos variam de acordo com a importância (ou precisão de medição) da propriedade ou composição na caracterização do biodiesel. No somatório relativo à composição, N_{FAME} é definido como o número de ésteres metílicos (FAME's) avaliados. O erro $e_C(x)$ é definido como a diferença entre a composição "real" (i.e., experimental, C_R) de FAMEs no óleo e a composição calculada pelo simulador (C_O). No somatório relativo às propriedades, *P* é definido como o número das propriedades inseridas na simulação. O erro $e_P(x)$ é definido como a diferença entre o valor da propriedade "real" (i.e., experimental, P_R) do biodiesel e o valor da propriedade calculada pelo simulador (P_O). A otimização da função objetivo foi submetida à restrição representada por *G(x)*, onde *Qm* representa a vazão molar de alimentação do processo.

4.5.2 Correlações para cálculo das propriedades do biodiesel

As propriedades que compõem a Função Objetivo são: densidade (kg/m^3), viscosidade (cSt), ponto de entupimento de filtro a frio (°C), ponto de névoa (°C), ponto de fulgor (°C), número de cetano (%) e Índice de Iodo (g/100g).

A seleção de uma correlação para o cálculo de uma propriedade foi realizada atendendo as seguintes etapas: (1) foram listadas as correlações existente na literatura para calcular uma propriedade; (2) calculou-se a propriedade a partir das correlações selecionadas; (3) o

resultado obtido foi comparado com o valor da propriedade encontrada na literatura; (4) a correlação que apresentou o resultado mais próximo do valor disponível na literatura foi escolhida. Essas etapas foram repetidas para as quatro propriedades citadas: CFPP, ponto de névoa, ponto de Fulgor e número de cetano. Avaliou-se por essa metodologia as propriedades do biodiesel do óleo de soja, canola e palma. A Tabela 4.2 apresenta os valores experimentais das propriedades físicas utilizadas para fins comparativos.

Tabela 4.2 – Propriedades de biodiesel do óleo de soja, canola e palma para validação das correlações

Propriedades	Soja	Canola	Palma
CFPP (°C)[a]	-4	-13	12
Ponto de Fulgor (°C)(Flash Point)[b]	171	170	176
Número de Cetano (%)[b]	49	55	61
Ponto de Névoa (°C) (Cloud Point)[a]	0,9	-3,3	13

Fonte: a - SANFORD *et al.,* 2009; b- RAMOS, 2009

No cálculo da densidade é utilizada a correlação de Constantinou e Gani (1995). A viscosidade é calculada pela correlação de CERIANI *et al.* (2007). O índice de iodo é obtido a partir do cálculo estequiométrico da reação do biodiesel com o iodo.

Pela comparação do valor obtido pela correlação e o valor encontrado na literatura foi determinado o erro quadrático dado pela Equação (4.3). A correlação que gerou o valor da propriedade mais próximo ao dado pela literatura é selecionada.

$$Erro\ da\ correlação\ \ x\ =\ Pc - Pl\ {}^{2}_{soja} + \ Pc - Pl\ {}^{2}_{canola} + \ Pc - Pl\ {}^{2}_{palma} \qquad (4.3)$$

onde *Pc* é o valor da propriedade calculada e *Pl* é o valor da propriedade disponível na literatura. A Tabela 4.3 indica em negrito as correlações selecionadas pelo procedimento.

Tabela 4.3 – Correlações para cálculo de propriedades
(as correlações selecionadas estão destacadas em negrito)

Propriedades	Correlações		
CFPP (°C)	**SU e LIU (2011)**	SARIN *et al.* (2010)	RAMOS (2009)
Ponto de fulgor (°C) (Flash Point)	SU e LIU (2011)	**DEMIRBAS (2007)**	GRUNBERG-NISSAN
Número de Cetano (%)	**SU e LIU (2011**)	CHANG e LIU (2010)	TONG *et al.* (2011)
Ponto de Névoa (°C) (Cloud Point)	**SU e LIU (2011)**	SARIN *et al.* (2010)	-

4.6 Validação do Método de Caracterização Composicional

A validação do método é realizada aplicando-se o método proposto para o cálculo do elenco de TAG's dos óleos de soja, canola e palma. O conjunto de TAG's e suas respectivas composições para cada óleo são obtidos pelo método e comparado com a composição disponível na literatura.

CAPÍTULO 5 Resultados da Caracterização Composicional

A validação do método proposto para caracterização composicional de óleos foi realizada fazendo a caracterização dos óleos de canola, soja e palma e comparando as composições encontradas pelo método e a apresentada pela literatura.

5.1 Definição do Elenco de TAG's e FAME's

O conjunto de TAG's foi definido a partir da composição de triglicerídeos dos óleos de soja, canola e palma encontrada na literatura, conforme Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Elenco de TAG's dos óleos vegetais

TAG's	Fórmula Molecular	TAG's	Fórmula Molecular
LLL	$C_{57}H_{98}O_6$	SSO	$C_{57}H_{108}O_6$
LLM	$C_{53}H_{94}O_6$	SSP	$C_{55}H_{106}O_6$
LLO	$C_{57}H_{100}O_6$	SSS	$C_{57}H_{110}O_6$
LLP	$C_{55}H_{98}O_6$	LMO	$C_{53}H_{96}O_6$
LLS	$C_{57}H_{102}O_6$	LMP	$C_{51}H_{94}O_6$
MML	$C_{49}H_{90}O_6$	LMS	$C_{53}H_{84}O_6$
MMM	$C_{45}H_{86}O_6$	MOP	$C_{51}H_{96}O_6$
MMO	$C_{49}H_{92}O_6$	MOS	$C_{53}H_{100}O_6$
MMP	$C_{47}H_{90}O_6$	OPS	$C_{55}H_{104}O_6$
MMS	$C_{49}H_{94}O_6$	OLP	$C_{55}H_{100}O_6$
OOL	$C_{57}H_{102}O_6$	OLS	$C_{57}H_{104}O_6$
OOM	$C_{53}H_{98}O_6$	PSL	$C_{55}H_{102}O_6$
OOO	$C_{57}H_{104}O_6$	PSM	$C_{51}H_{98}O_6$
OOP	$C_{55}H_{102}O_6$	LnLO	$C_{57}H_{98}O_6$
OOS	$C_{57}H_{106}O_6$	LnOO	$C_{57}H_{100}O_6$
PPL	$C_{53}H_{98}O_6$	LnOP	$C_{55}H_{98}O_6$
PPM	$C_{49}H_{94}O_6$	LnLL	$C_{57}H_{96}O_6$
PPO	$C_{53}H_{100}O_6$	LnLnO	$C_{57}H_{96}O_6$
PPP	$C_{51}H_{98}O_6$	PLnL	$C_{55}H_{96}O_6$
PPS	$C_{53}H_{102}O_6$	LnLS	$C_{57100}O_6$
SSL	$C_{57}H_{106}O_6$	PPLn	$C_{53}H_{98}O_6$
SSM	$C_{53}H_{102}O_6$	LnLnL	$C_{57}H_{94}O_6$

L-ácidolinoléico; Ln-ácido linolênico; M-ácido mirístico;
O-ácido oléico; P-ácido palmítico;S-ácido esteárico

Fonte: GUNSTONE, 2002; NEFF e BYRDWELL, 1995

O conjunto de TAG's da Tabela 5.1 compõe a carga do reator (Figura 4.2) onde ocorre a reação de transesterificação com metanol formando os metil-ésteres apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Elenco de FAME's

Sigla do ácido graxo presente no TAG	FAME relativo	Fórmula Molecular do FAME
L	Linoleato de Metila	$C_{19}H_{34}O_2$
Ln	Linolenato de Metila	$C_{19}H_{32}O_2$
M	Miristato de Metila	$C_{15}H_{30}O_2$
O	Oleato de Metila	$C_{19}H_{36}O_2$
P	Palmitato de Metila	$C_{17}H_{34}O_2$
S	Estearato de Metila	$C_{19}H_{38}O_2$

Em relação ao elenco de TAG's do óleo de microalga, foi usada como referência a microalga *Isochrisys galbana*. Essa microalga pode alcançar uma composição lipídica de até 40% e uma elevada velocidade de crescimento (0,79 divisões.dia^{-1}), superior as espécies como *Chlorella vulgaris e Chaetoceros calcitrans* (VASCONSCELOS *et al.*, 2009), conforme Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Comparação de propriedades do crescimento de diferentes espécies

Espécies	DCM(x10^6)	Tempo de duplicação (TD)	Velocidade de Crescimento (divisões.dia^{-1})
Isochrysis galbana	28,9	1,27	0,79
Chaetoceros calcitrans	10,07	1,53	0,65
Chlorella vulgaris	5,34	1,56	0,64

Fonte: VASCONCELOS *et al.*, 2009

A Tabela 5.4 mostra a composição de FAME's da microalga *I. Galbana*. De acordo com a tabela, os principais ácidos graxos encontrados no óleo da *I. Galbana* também são os principais dos óleos vegetais como, por exemplo, o ácido mirístico (C14:0), o ácido palmítico (C16:0), o ácido oléico (C18:1) e o ácido linoléico (C18:2). No entanto, observa-se uma maior presença de ácidos graxos polinsaturados com mais de duas insaturações.

Tabela 5.4 - Composição de FAME's da I. Galbana e óleo de soja

FAME's	*Isochrysis Galbana*[1]	Óleo de Soja[2]
	Composição (%)	Composição (%)
C14:0	18.8 ±0,16	-
C15:0	<0,1	-
C16:0	16,5±1,45	2,3-11
C16:1	4,2±0,53	-
C18:0	3,7±0,24	2,6-6
C18:1	18,5±1,66	23,5-31
C18:2	15,6±1,13	49-51,5
C18:3	<0,1	2-10,5
C20:3n-6c	6,7±0,32	-
C20:4n-6c	9,5±0,40	-
C22:6n-3c	6,6±1,72	-

Fonte: 1. SANCHEZ *et al.*, 2013; 2. RINALDI *et al.,* 2007; GUNSTONE, 2002

Para a representação composicional do óleo de microalga *I. Galbana*, foi acrescentado ao elenco de TAG's da Tabela 5.1 o triglicerídeo composto de três ácidos docosahexaenóico (C22:6n-3), chamado de DDD ($C_{69}H_{98}O_6$). O FAME resultante da reação do DDD com metanol é o docosahexaenoato de metila ($C_{23}H_{34}O_2$). O ácido docosahexaenóico é um ácido importante, pois está presente na composição desta microalga em uma quantidade de 6,6% do total de FAME's, além de representar satisfatoriamente as insaturações presentes no neste óleo.

5.1.2 Propriedades dos TAG's e FAME's

As propriedades físico-químicas dos TAG's e FAME's obtidas neste trabalho encontram-se na Tabela 5.5. Foi verificada a importância de uma melhor caracterização de TAG's e FAME's que compõem os óleos e biodiesel, respectivamente, pois o número de átomos de carbono e o número de insaturações de cada molécula influenciam as propriedades físico-químicas do óleo e do biodiesel. Como exemplo, observa-se na Tabela 5.5 que a presença das 18 insaturações no triglicerídeo que caracteriza o óleo de microalga, o DDD, interfere significativamente nos resultados de ponto de ebulição, densidade e viscosidade.

Tabela 5.5 - Propriedades físico-químicas dos TAG's e FAME's

Componentes	PM (g/mol)	Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (cm3/mol)	Parâmetros Eq. (Pressão de Vapor x T)				Viscosidade (mPa.s)			Densidade (kg/m3)	HG (kJ/kgmol)
						A	B	C	D	46,85°C	86,85°C	126,85°C	25 °C	
FAME														
Linoleato de Metila	294,48	613,76	791,77	13,33	1085,60	128,41	-16598,21	0	-15,51	2,52	1,22	0,61	879,95	11.660.019,3
Miristato de Metila	242,40	562,76	736,07	15,61	896,62	217,34	-20870,93	0	-28,20	2,17	1,08	0,60	863,96	9.393.007,3
Oleato de Metila	296,49	610,86	785,63	13,16	1107,75	172,68	-19408,69	0	-21,74	3,39	1,56	0,78	870,93	11.877.858,7
Palmitato de Metila	270,45	586,77	760,30	14,18	1009,18	219,80	-21775,18	0	-28,44	3,15	1,47	0,77	863,00	10.688.992,9
Estearato de Metila	298,51	608,44	782,24	13,04	1121,74	220,84	-22565,78	0	-28,49	4,54	1,99	0,99	862,22	11.984.978,5
Linolenato de Metila	292,46	615,62	792,26	13,42	1079,77	76,06	-13070,15	0	-8,19	1,88	0,95	0,48	889,29	11.442.179,8
Docosahe. de Metila	342,00	658,31	837,43	11,90	1262,92	-29,04	-8138,63	0	7,24	1,71	0,88	0,41	906,75	13.402.734,8
TAG														
LLL	879,40	854,33	1040,75	7,31	3185,91	-421,39	7957,95	0	63,00	2,83	0,90	0,20	934,30	34.501.807,3
LLM	827,32	838,30	1023,24	7,47	2996,93	-324,91	2922,83	0	49,29	3,66	1,16	0,28	932,55	32.335.133,7
LLO	881,41	853,35	1038,68	7,30	3208,06	-392,15	6360,98	0	58,82	3,26	1,03	0,23	930,72	34.718.474,7
LLP	855,38	845,53	1030,51	7,37	3109,49	-341,26	3613,29	0	51,60	3,71	1,16	0,27	929,78	33.635.137,9
LLS	883,43	852,53	1037,55	7,29	3222,05	-359,02	4417,40	0	54,11	3,74	1,17	0,27	929,31	34.935.142,1
MML	775,25	821,03	1004,30	7,65	2807,95	-228,43	-2112,30	0	35,57	4,85	1,53	0,40	930,58	30.168.460,1
MMM	723,17	802,31	983,66	7,87	2618,97	-131,96	-7147,42	0	21,85	6,62	2,07	0,59	928,33	27.601.898,0
MMO	777,26	819,89	1001,87	7,63	2830,10	-196,56	-3920,32	0	31,03	5,71	1,77	0,47	926,57	30.385.127,5
MMP	751,22	810,78	992,26	7,74	2731,53	-145,68	-6668,02	0	23,81	6,69	2,06	0,57	925,36	28.927.520,4
MMS	779,28	818,95	1000,55	7,62	2844,09	-160,81	-6074,96	0	25,96	6,72	2,05	0,55	922,62	30.601.794,9
OOL	883,43	852,36	1036,59	7,29	3230,21	-363,01	4772,13	0	54,64	3,74	1,17	0,27	927,19	34.935.142,1
OOM	831,35	836,19	1018,75	7,44	3041,23	-263,90	-474,05	0	40,57	4,94	1,53	0,38	925,04	32.768.468,5
OOO	885,45	851,37	1034,48	7,27	3252,36	-333,97	3191,40	0	50,49	4,29	1,33	0,31	923,70	35.151.809,4
OOP	859,41	843,49	1026,15	7,35	3153,79	-281,77	338,17	0	43,09	4,94	1,52	0,37	922,57	34.068.472,6
OOS	887,46	850,55	1033,33	7,26	3266,35	-301,05	1264,04	0	45,80	4,91	1,51	0,36	920,26	35.368.476,8
PPL	831,35	836,37	1019,79	7,44	3033,07	-259,92	-828,78	0	40,03	4,94	1,53	0,38	925,04	32.768.468,5
PPM	779,28	818,95	1000,55	7,62	2844,09	-160,81	-6074,96	0	25,96	6,72	2,05	0,55	922,62	30.253.142,9

PPO	833,37	835,31	1017,52	7,43	3055,22	-229,56	-2515,05	0	35,70	5,74	1,75	0,44	921,36	32.985.135,8
PPP	807,33	826,82	1008,55	7,51	2956,65	-177,36	-5368,27	0	28,30	6,70	2,03	0,53	920,08	31.578.765,4
PPS	835,39	834,43	1016,28	7,41	3069,21	-195,33	-4547,93	0	30,84	6,65	2,01	0,51	901,21	32.904.387,9
SSL	887,46	850,73	1034,31	7,27	3258,19	-297,06	909,31	0	45,27	4,91	1,51	0,36	920,26	35.368.476,8
SSM	835,39	834,43	1016,28	7,41	3069,21	-195,33	-4547,93	0	30,84	6,65	2,01	0,51	917,72	32.904.387,9
SSO	889,48	849,73	1032,17	7,26	3280,34	-268,23	-655,19	0	41,14	5,63	1,72	0,41	916,85	35.585.144,1
SSP	863,44	841,79	1023,76	7,33	3181,77	-214,71	-3613,94	0	33,56	6,56	1,98	0,49	915,53	34.230.010,4
SSS	891,49	848,91	1031,01	7,25	3294,33	-235,51	-2566,31	0	36,48	6,43	1,95	0,47	913,49	35.555.632,8
LMO	829,34	837,25	1021,01	7,45	3019,08	-294,36	1220,33	0	44,92	4,25	1,33	0,33	928,77	32.551.801,1
LMP	803,30	828,84	1012,17	7,54	2920,51	-243,47	-1527,36	0	37,71	4,91	1,53	0,39	927,71	31.468.464,3
LMS	831,35	836,37	1019,79	7,44	3033,07	-259,92	-828,78	0	40,03	4,94	1,53	0,38	925,04	31.251.796,9
MOP	805,32	827,74	1009,83	7,53	2942,66	-212,36	-3274,51	0	33,27	5,74	1,76	0,45	923,87	31.685.131,7
MOS	833,37	835,31	1017,52	7,43	3055,22	-229,56	-2515,05	0	35,70	5,74	1,75	0,44	921,36	32.985.135,8
OPS	861,42	842,64	1024,96	7,34	3167,78	-248,19	-1641,94	0	38,32	5,70	1,74	0,43	919,03	34.285.140,0
OLP	857,39	844,51	1028,34	7,36	3131,64	-311,46	1971,67	0	47,34	4,28	1,33	0,32	926,15	33.851.805,3
OLS	885,45	851,55	1035,45	7,28	3244,20	-329,99	2836,66	0	49,95	4,29	1,33	0,31	923,70	35.151.809,4
PSL	859,41	843,67	1027,16	7,35	3145,63	-277,78	-16,56	0	42,55	4,94	1,52	0,37	922,57	34.068.472,6
PSM	807,33	826,82	1008,55	7,51	2956,65	-177,36	-5368,27	0	28,30	6,70	2,03	0,53	920,08	31.578.765,4
LnLO	879,40	853,98	1038,85	7,31	3202,23	-429,36	8667,42	0	64,08	2,83	0,90	0,20	934,30	34.501.807,3
LnOO	881,41	853,00	1036,76	7,29	3224,38	-400,11	7070,45	0	59,89	3,26	1,03	0,23	930,72	34.718.474,7
LnOP	855,38	845,17	1028,52	7,37	3125,81	-349,23	4322,76	0	52,67	3,71	1,16	0,27	929,78	33.635.137,9
LnLL	877,38	854,96	1040,92	7,32	3180,08	-458,70	10272,51	0	68,28	2,46	0,79	0,17	937,91	34.285.140,0
LnLnO	877,38	854,62	1039,02	7,31	3196,40	-466,66	10981,98	0	69,35	2,46	0,79	0,17	937,91	34.285.140,0
PLnL	853,36	846,19	1030,69	7,38	3103,66	-379,13	5972,49	0	56,95	3,21	1,02	0,24	933,45	33.418.470,5
LnLS	881,41	853,17	1037,72	7,30	3216,22	-396,13	6715,72	0	59,35	3,26	1,03	0,23	930,72	34.718.474,7
PPLn	829,34	837,06	1019,97	7,45	3027,24	-298,34	1575,06	0	45,46	4,25	1,33	0,33	928,77	32.768.468,5
LnLnL	875,37	855,59	1041,09	7,33	3174,25	-496,11	12595,18	0	73,56	2,14	0,69	0,15	941,58	34.068.472,6
DDD	1022,00	899,59	1087,34	7,00	3717,87	-838,52	28787,72	0	123,12	0,82	0,26	0,04	956,21	39.701.824,0

L-ácido linoléico; Ln-ácido linolênico; M-ácido mirístico; O-ácido oléico; P-ácido palmítico;S-ácido esteárico; D-ácido docosahexaenóico

5.1.3 Inicialização da composição em TAG's

A vazão molar da mistura na entrada do processo de otimização é igual a usada por Zhang *et al.* (2003), cujo o valor é 1,19 kmol/h. A composição molar inicial de cada TAG é 1,19 kmol/h dividido pelo número de TAG's do conjunto utilizado na simulação.

5.1.4 Otimização

- **Óleo de soja**

A Tabela 5.6 apresenta os dados de entrada utilizados para o biodiesel do óleo de soja na otimização da estimativa da composição.

Tabela 5.6 – Dados de entrada na otimização para o biodiesel de óleo de soja

Componentes do biodiesel do óleo de soja	Composição molar média (normalizada)[1]	Densidade a 15,56 °F (kg/m3)[1]	Viscosidade a 40 °C (cSt)[1]	CFPP (°C)[1]	Ponto de Névoa (°C)[1]	Ponto de fulgor (°C)[2]	Número de Cetano (%)[2]	Índice de Iodo (g/100g amostra)[2]
Palmitato de Metila	0,107	893,8	4,039	-4	0,9	171	49	128
Estearato de Metila	0,039							
Oleato de Metila	0,240							
Linoleato de Metila	0,538							
Linolenato de Metila	0,077							

Fonte: 1. SANFORD *et al.*, 2009; 2. RAMOS, 2009

Comparando-se os principais TAG's encontrados a partir da estimativa otimizada com os principais TAG's definidos na literatura, foi possível verificar que as estimativas do conjunto de TAG's obtido pelo procedimento de caracterização composicional proposto estão em concordância com o conjunto de TAG's obtidos por métodos experimentais, conforme Tabela 5.7. Em negrito, são os TAG's com maior coincidência entre os valores experimentais e os valores calculados.

Tabela 5.7 – Principais TAG's encontrados a partir da simulação

TAG's	
Otimização	**Literatura**
LLS	LLLn
OLP	**OLP**
OOL	**OOL**
LLO	**LLO**
LLL	**LLL**

- **Óleo de canola**

A Tabela 5.8 apresenta os dados de entrada do óleo de canola para cálculos de otimização.

Tabela 5.8 – Dados de entrada na otimização para o biodiesel de óleo de canola

Componentes do biodiesel do óleo de canola	Composição molar média (normalizada)[1]	Densidade a 15,56 °F (kg/m3)[1]	Viscosidade a 40 °C (cSt)[1]	CFPP (°C)[1]	Ponto de Névoa (°C)[1]	Ponto de fulgor (°C)[2]	Número de Cetano (%)[2]	Índice de Iodo (g/100g amostra)[2]
Palmitato de Metila	0,048	894,3	4,439	-13	-3,3	170	55	109
Estearato de Metila	0,021							
Oleato de Metila	0,630							
Linoleato de Metila	0,211							
Linolenato de Metila	0,091							

Fonte: 1. SANFORD *et al.*, 2009; 2. RAMOS, 2009

A Tabela 5.9 apresenta os resultados da metodologia de otimização da estimativa da composição aplicada ao óleo de canola. Foi verificado, que os resultados encontrados foram muito semelhantes ao da literatura. Em negrito, estão os TAG's com composição coincidente.

Tabela 5.9 – Principais TAG's encontrados a partir da simulação

TAG's	
Otimização	**Literatura**
OOP	**POO**
OOO	**OOO**
OOL	**LOO**
LLO	**LLO**
LnLnO	LnLO
PPP	LnOO

- **Óleo de palma**

A Tabela 5.10 apresenta os dados de entrada do óleo de palma para a sua caracterização.

Tabela 5.10 – Dados de entrada na otimização para o biodiesel de óleo de palma

Componentes do biodiesel do óleo de palma	Composição molar média (normalizada)[1]	Densidade a 15,56 °F (kg/m3)[1]	Viscosidade a 40 °C (cSt)[1]	CFPP (°C)[1]	Ponto de Névoa (°C)[1]	Ponto de fulgor (°C)[2]	Número de Cetano (%)[2]	Índice de Iodo (g/100g amostra)[2]
Miristado de Metila	0,006	888,3	4,57	12,0	13,0	176,0	61,0	57,0
Palmitato de Metila	0,406							
Estearato de Metila	0,057							
Oleato de Metila	0,446							
Linoleato de Metila	0,087							
Linolenato de Metila	0,003							

Fonte: 1. SANFORD *et al.*, 2009; 2. RAMOS, 2009

A Tabela 5.11 mostra que os resultados da otimização da estimativa da composição aplicada ao óleo de palma. A composição do óleo de palma da literatura é muito próxima ao resultado obtido. Em negrito estão os TAG's que coincidiram a composição.

Tabela 5.11 – Principais TAG's encontrados a partir da simulação

TAG's	
Otimização	**Literatura**
PPO	**PPO**
OOP	**POO**
OOO	PLO
PSL	PLP
PPP	**PPP**

A partir dos resultados obtidos pela aplicação do método proposto aos óleos de soja, canola e palma conclui-se pela eficiência deste na estimativa da composição dos óleos, sendo, portanto, validado.

As divergências nos resultados podem ser explicadas principalmente pelo erro associado às estimativas das propriedades físico-químicas, ao fato de que a otimização resulta num ótimo local, e não no ótimo global, e de que o elenco de TAG's utilizado não engloba todos os triglicerídeos existentes nos óleos vegetais.

- **Óleo de Microalga**

Após a validação do método, foi possível estimar o conjunto de TAG's para o óleo de microalga *I. Galbana*, que está apresentado na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 – Elenco e composição dos TAG's da microalga I. Galbana

TAGS	Fração molar (HYSYS)	TAGS	Fração molar (HYSYS)
PPO	0,2408	LnOP	0,0000
DDD	0,0060	MML	0,1514
LLL	0,0000	MMM	0,0000
LLM	0,1627	MMO	0,0020
LLO	0,0005	MMP	0,0200
LLP	0,0000	MMS	0,0000
LLS	0,0001	MOP	0,0000
LMO	0,0597	MOS	0,0000
LMP	0,0030	OLP	0,0000
LMS	0,0123	OLS	0,0000
LnLL	0,0000	OOL	0,0017
LnLnL	0,0000	OOM	0,0000
LnLnO	0,0000	OOO	0,1093
LnLO	0,0000	OOP	0,0556
LnLS	0,0000	OOS	0,0554
LnOO	0,0001	OPS	0,0000
PPLn	0,0000	PLnL	0,0000
PPM	0,0000	PPL	0,0445
PSL	0,0000	PPP	0,0001
PSM	0,0000	PPS	0,0065
SSL	0,0249	SSP	0,0000
SSM	0,0430	SSS	0,0000
SSO	0,0003		

L-ácidolinoléico; Ln-ácido linolênico; M-ácido mirístico; O-ácido oléico;
P-ácido palmítico;S-ácido esteárico; D-ácido docosahexaenóico

A Tabela 5.13 apresenta os dados de entrada utilizados no procedimento de caracterização composicional do óleo de microalgas e o seu resultado. Foram utilizados valores da função peso - p(x) - maiores na parcela da composição molar porque os componentes do biodiesel apresentam valores composicionais numericamente menores que os valores das propriedades avaliadas, promovendo, assim, homogeneidade a contribuição das diversas parcelas da função objetivo.

Tabela 5.13 – Resultado da otimização para o óleo de microalga

Componentes do biodiesel do óleo de microalga	Composição molar otimizada	Composição molar real (normalizada)[1]	p(x)	e(x)
Miristato de Metila	0,263	0,236	10000	0,7363
Palmitato de Metila	0,255	0,207	10000	23,22
Estearato de Metila	0,016	0,046	10000	0,9227
Oleato de Metila	0,234	0,232	10000	0,0254
Linoleato de Metila	0,176	0,196	10000	3,876
Docosahexaenoato de metila	0,053	0,083	10000	8,794
Propriedades do biodiesel da microalga	**Valores obtidos com a Otimização**	**Valores reais**		
Densidade (25°C, 100kPa, kg/m^3)[2]	874,7	869	100	3206
Viscosidade (40°C, 100kPa, cSt)[2]	3,738	3,174	100	31,8
CFPP (°C)[2]	-11,13	-13	100	350,2
Ponto de Névoa (°C)[2]	-13,76	-10	100	1413
Índice de Iodo (g/100g amostra)[3]	50,43	47,1	100	11,75
		Valor da Função Objetivo		**6213**

Fontes: 1.SANCHEZ *et al.*, 2013; 2. BUCY *et al.*, 2012; 3. Cálculo estequiométrico

CAPÍTULO 6 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O processo de produção de biodiesel adotado baseia-se na configuração proposta para óleo de canola por Zhang *et al.* (2003), porém com as seguintes modificações: (a) recuperação do metanol das correntes de topo das colunas de destilação T-401 e T-501 e (b) aproveitamento energético para redução de consumo de energia térmica. Segundo Zhang *et al.* (2003), o processo de obtenção de biodiesel de óleo de canola permite produzir biodiesel de alta qualidade e glicerina com alto grau de pureza.

Em relação à carga do processo, a composição e as propriedades físico-químicas do óleo de microalga foram estimadas através de modelos diferentes aos utilizados no trabalho de Zhang *et al.* (2003). As diferenças são apresentadas na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Comparação entre composição e propriedades físico-químicas utilizadas na simulação do Zhang *et al.* (2003) e na simulação do presente trabalho

	Zhang *et al.* (2003)	**Presente Trabalho**
Matéria-prima	Óleo de Canola	Óleo de Microalga
Composição do óleo	Trioleína	Elenco de TAG's definidos no cap. 3
Composição do Biodiesel	Oleato de Metila	Elenco de FAME's definidos no cap. 3
Pressão de Vapor dos componentes graxos	Default hysys	CERIANI e MEIRELLES (2004)
Viscosidade dos componentes graxos	Default hysys	CERIANI *et al.* (2007)
Densidade dos componentes graxos	Default hysys	CONSTANTINOU E GANI (1995)
Propriedades críticas dos componentes graxos	Default hysys	CONSTANTINOU E GANI (1995)
Ponto de ebulição dos componentes graxos	Default hysys	CONSTANTINOU E GANI (1995)

Destaca-se que Zhang *et al.* (2003) utilizaram como único TAG a trioleína ($C_{57}H_{104}O_6$) para representar o óleo de canola. Os autores justificam a simplificação baseando-se no fato do ácido oléico ser o principal ácido graxo constituinte no óleo de canola. Consequentemente, o metil-oleato ($C_{19}H_{36}O_2$) foi escolhido por Zhang *et al.* (2003) para representar o biodiesel. As propriedades foram diretamente obtidas na biblioteca do simulador. Zhang *et al.* (2003) definiram os componentes como a trioleína, o ácido fosfórico e o fosfato de sódio como "componentes hipotéticos" no ASPEN HYSYS (Aspentech Inc.). A Figura 6.1 mostra o fluxograma de processo de produção de biodiesel de microalga proposto.

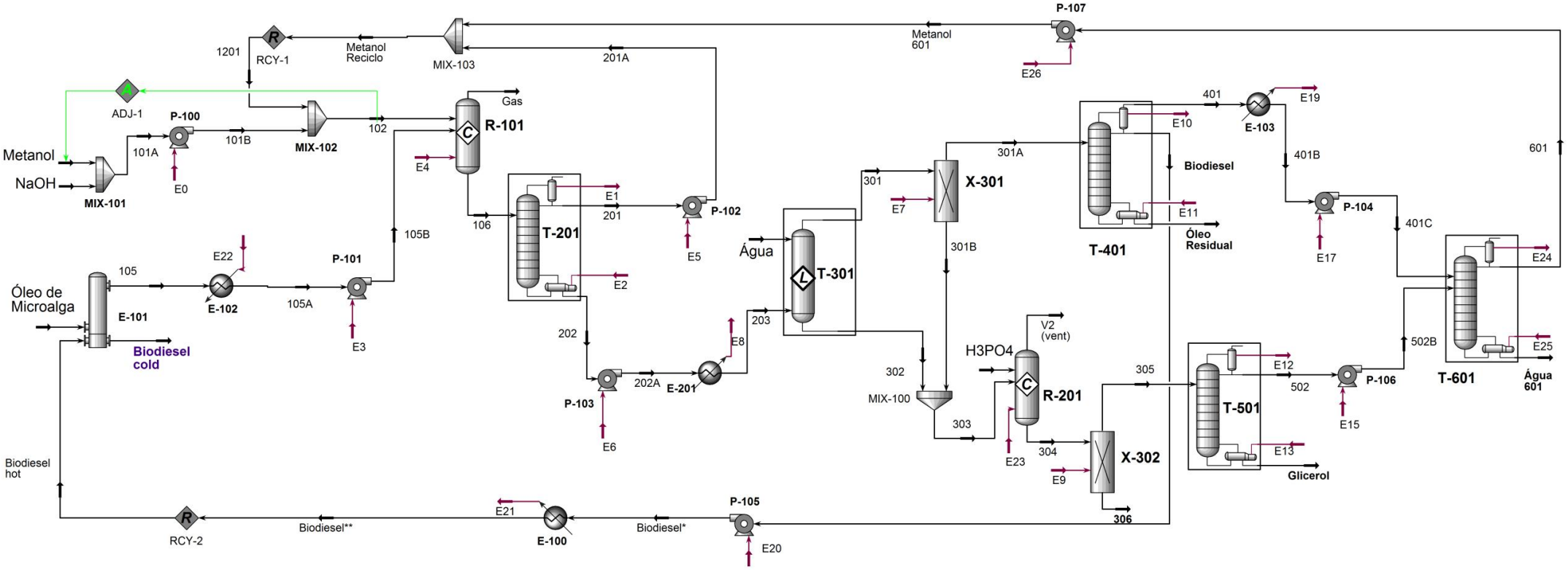


Figura 6.1– Fluxograma de Processo da Produção de Biodiesel de Microalga

6.1 Transesterificação

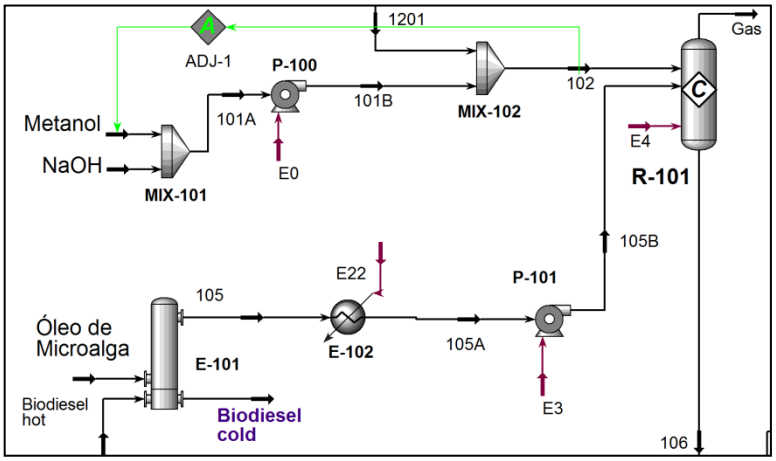


Figura 6.2 – Etapa de Transesterificação

A corrente "Óleo de Microalga" entra no processo a 25°C e 100kP. Como o reator de conversão opera a 60°C (próximo a temperatura de ebulição do metanol) e 400 kPa, o trocador de calor casco e tubo E-101 é utilizado para elevar a temperatura do óleo. O óleo de microalga troca calor com o biodiesel proveniente do final do processo. Para aumentar a pressão da corrente "Óleo de Microalga" utiliza-se a bomba P-101. A corrente "Metanol" contém metanol puro e entra no processo a 25°C e 100 kPa. Ela é misturada no MIX-101 com a corrente de NaOH a 100% com vazão igual a 1% da vazão molar do óleo de microalga. O uso de hidróxido de sódio como catalisador na reação de transesterificação, segundo Zhang *et al.* (2003), exige equipamentos mais simples além de garantir implicações favoráveis na redução do CAPEX (custo de capital), quando comparado com a rota catalítica ácida. A quantidade de metanol necessária para o processo em meio ácido é maior que em meio alcalino, causando um aumento no tamanho da coluna de destilação que faz a recuperação do metanol, e, consequentemente, um aumento no CAPEX.

A corrente "101A" segue para a bomba P-100 para elevação de pressão de 100 kPa para 400 kPa. O MIX-102 mistura a corrente "101B" com a corrente "1201" que representa o reciclo de metanol. As correntes "102" e "105B" são as correntes de entrada no reator de conversão R-101. O reator transforma o óleo de microalga em biodiesel, com conversão de 95% e glicerol como subproduto. A proporção metanol/óleo na entrada do reator foi fixada em 6:1 com o auxílio da ferramenta *Adjust.* O excesso de metanol é utilizado para aumentar

o rendimento em éster, pois a reação é reversível, e também para facilitar a separação do biodiesel do glicerol. Utilizando NaOH como catalisador e a proporção de metanol/óleo de 6:1 a reação está completa em um período de 1 hora (ARAUJO e SANTOS, 2008).

6.2 Recuperação do Metanol

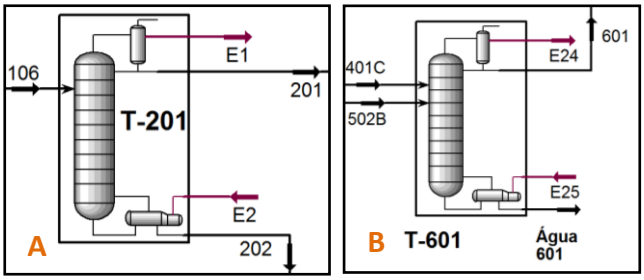


Figura 6.3 – Etapa de Recuperação do Metanol

A recuperação do metanol ocorre em duas etapas no processo. Na primeira, a etapa A, a corrente "106" que sai do Reator de Conversão R-101 é uma corrente rica em glicerol é a carga da coluna de destilação T-201 que opera a vácuo, com condensador e refervedor total, 8 estágios teóricos e razão de refluxo igual a 2. A destilação a vácuo é utilizada para manter a temperatura de fundo abaixo de 150°C, a fim de evitar a degradação térmica do glicerol. O metanol que não reagiu é recuperado na corrente "201" e retorna para o Reator de Conversão R-101. Na segunda, a etapa B, os produtos de topo das colunas de destilação T-401 e T-501 entram na coluna de destilação T-601 para separação do metanol da água. Esta coluna opera a pressão de 100 kPa, 15 estágios teóricos e razão de refluxo igual a 2. É importante que o metanol reciclado esteja isento de água para que não ocorra a reação de hidrólise com os metil-ésteres formados, gerando ácidos graxos livres (ARAUJO e SANTOS, 2008).

6.3 Lavagem com água

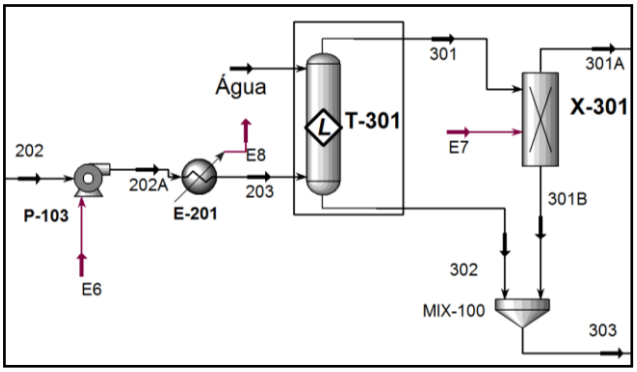


Figura 6.4 – Etapa de Lavagem com água

Os objetivos desta etapa são: separar o biodiesel do glicerol, NaOH e metanol e produzir a corrente "303" com uma alta composição de glicerol. A corrente "202", produto de fundo da coluna de destilação T-201, passa pela bomba P-103 para ajuste da pressão para 200 kPa e passa pelo *cooler* E-201 que ajusta a temperatura para 60 °C antes de entrar na coluna de lavagem T-301. A coluna T-301 realiza extração líquido-líquido com água a 25°C em contra-corrente na coluna de lavagem T-301. A coluna opera com 4 estágios teóricos. A corrente de saída "301" vai para o bloco *Splitter* X-301 para complementar a separação da coluna T-301. Esse bloco simula um decantador ideal para produzir uma corrente mais rica em biodiesel (301A) e uma corrente de fundo rica em glicerol (301B). Foi utilizado como modelo termodinâmico para a separação Líquido-Líquido a equação de estado PR-TWU - equação de Peng-Robinson (PR), porém expandida para estimar parâmetros de um número maior de substâncias.

6.4 Purificação de biodiesel

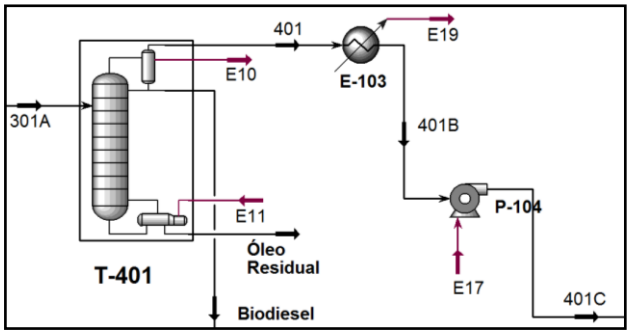


Figura 6.5 – Etapa de Purificação de biodiesel

O objetivo desta etapa é purificar o biodiesel para obtenção de uma corrente com composição mássica acima de 99,6% em biodiesel. A coluna de destilação T-401 opera com 5 estágios teóricos e razão de refluxo igual a 2. A coluna opera sob vácuo para evitar a degradação do biodiesel (degrada em temperaturas maiores que 250 °C). Foi utilizado condensador parcial no topo da coluna, a fim de promover a separação do biodiesel do metanol e água residuais. Como a conversão no reator R-101 é alta (95%), é considerado o óleo não convertido como resíduo. Se a conversão no reator for menor, seria necessária uma etapa de reciclo do óleo. Seriam necessários um resfriador e uma bomba para o reuso do óleo no reator de acordo com ZHANG *et al.*, 2003. A corrente "401", contendo metanol e água é condensada pelo *cooler* E-103 bombeada para a coluna de destilação T-601 que separa os dois componentes.

6.5 Remoção do catalisador básico

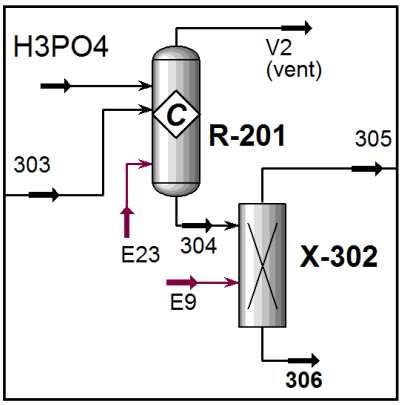


Figura 6.6 – Etapa de Remoção do catalisador básico

A corrente "303" vinda do fundo da coluna de lavagem e do decantador rica em glicerol alimenta o reator de neutralização para remoção do hidróxido de sódio a partir da reação com o ácido fosfórico puro. O Na_3PO_4 e H_3PO_4 residuais são separados do glicerol pelo separador gravimétrico ideal X-302 (decantador).

6.6 Purificação da Glicerina

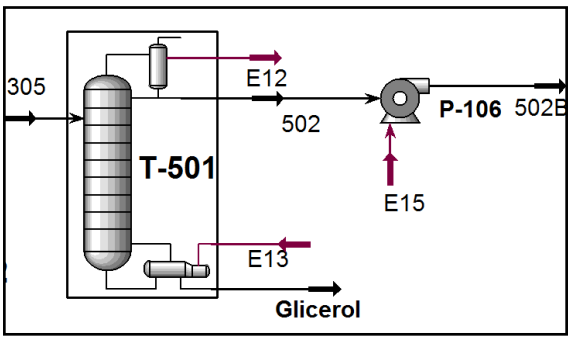


Figura 6.7 – Etapa de Purificação da Glicerina

Após a remoção do hidróxido de sódio, a corrente "305" segue para a coluna de destilação T-501 com objetivo de produzir uma glicerina de alta pureza (em torno de 92% em massa). São utilizados 5 estágios teóricos, razão de refluxo igual a 3,3, condensador total e refervedor total. A corrente "502" contendo metanol e água é bombeada para a coluna de destilação T-601 para a separação do metanol.

6.7 Módulo Eficiência Energética

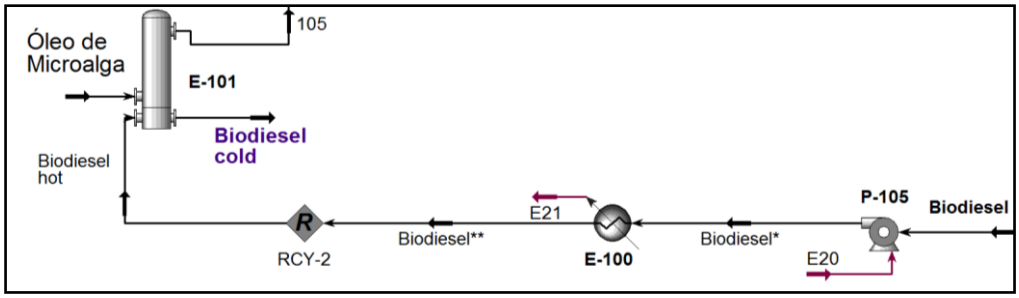


Figura 6.8 – Etapa de Eficiência Energética

A corrente "Biodiesel" que sai da coluna de destilação T-401 pode trocar calor com outras correntes para aumentar a eficiência energética da planta. Como a coluna T-401 opera a vácuo, antes da corrente "Biodiesel" entrar nos trocadores, foi utilizado a bomba P-105 para elevar a pressão para 200 kPa. A pressão é ajustada em 200 kPa com o objetivo de garantir que, ao final de todas as trocas térmicas, a corrente de biodiesel esteja com 100 kPa de pressão. O delta de 100 kPa é ocasionado pela perda de carga que ocorre nos dois trocadores seguintes: menos 50 kPa no E-100 e menos 50 kPa no E-101. O *cooler* E-100

resfria a corrente “Biodiesel*”. A corrente de energia “E21” é especificada para atender a o consumo de energia necessária consumida pelo **refervedor** da coluna de destilação T-501, coluna responsável pela purificação da glicerina. Após o *cooler* E-100, a corrente “Biodiesel **” passa pelo trocador de calor E-101 e aquece o óleo de microalga que entra no trocador de calor a 25°C e sai a 40°C.

6.8 Produção de vapor

Uma das utilidades do processo de produção de biodiesel é o vapor utilizado nos aquecedores, refervedores e ejetores que realizam o vácuo nas colunas de destilação T-201, T-401 e T-501. Para calcular a quantidade de vapor necessária nos aquecedores e refervedores, primeiramente foi somado em kJ/h a energia térmica utilizada nestes equipamentos no processo de produção de biodiesel. Em seguida foi calculada a vazão mássica de vapor que representa o valor total de energia térmica em kJ/h pela simulação de um condensador em ambiente ASPEN HYSYS (Aspentech Inc.). O valor total de energia térmica foi representado na corrente de energia E1 do condensador. A corrente “Vapor2” é caracterizada pelo vapor saturado que será utilizado nos aquecedores e refervedores e a corrente “Liq2” é líquido saturado na mesma temperatura e pressão da corrente “Vapor2”.

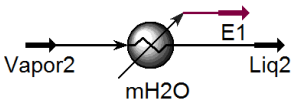


Figura 6.9 – Condensador para cálculo da massa de vapor

Sabendo a vazão mássica de vapor saturado necessária para gerar a energia E1 (energia térmica total da produção de biodiesel), foi simulada a produção desse vapor a partir de uma caldeira aquatubular, contendo um pré-aquecedor de ar, um economizador e um evaporador. O gás natural entra a 25 °C e 200 kPa. Foi fixado excesso de 15% de ar. O ar frio entra a 25°C e 200 kPa. Na fornalha, a reação de combustão tem conversão de 100%. Não foi considerada a emissão de NOx, pois a temperatura de queima foi controlada pela corrente de refrigeração E0. A corrente de energia E0 representa a entrada de água na câmara de combustão para reduzir a temperatura da chama. Esse método é utilizado em caldeiras para redução da formação de NOx. Quanto mais alta a temperatura da combustão, maior será a

formação de NOx. A formação de NOx é resultado da fixação térmica do nitrogênio atmosférico na chama de combustão e da oxidação do nitrogênio presente no combustível. Mudanças na temperatura, concentração de oxigênio ou tempo de residência em elevadas temperaturas aumenta significativamente a quantidade de NOx emitido (CAVALCANTI, 2010). Não foi considerada a emissão de SOx, pois o gás natural utilizado é isento de H_2S. A vazão mássica de gás natural foi estimada até que a corrente "Vapor" deixasse a caldeira com a vazão mássica calculada anteriormente.

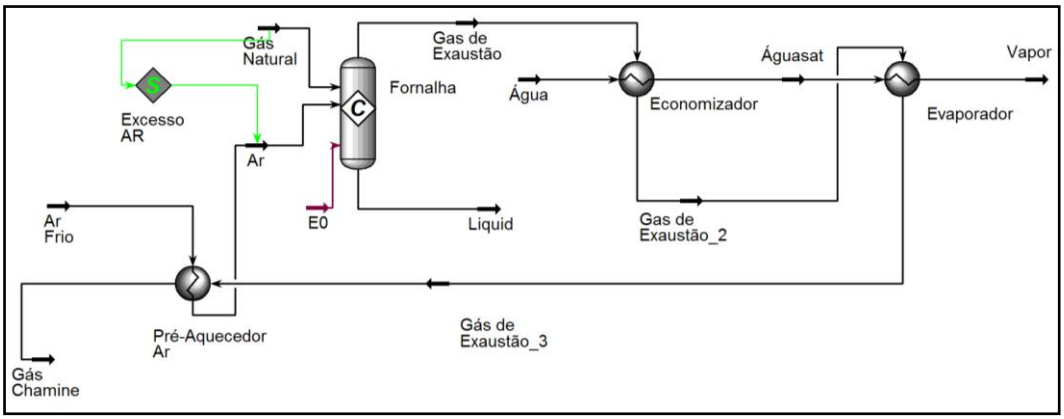


Figura 6.10 – Processo de geração de vapor

A quantidade de vapor utilizada nos ejetores a vácuo das colunas T-201, T-401 e T-501 foi calculada a partir da Tabela 6.2 que relaciona a pressão com a quantidade de vapor necessária para manter o vácuo.

Tabela 6.2 – Relação da pressão com o vapor necessário para realizar vácuo em ejetores

Pressão (kPa)	Massa vapor/Massa mistura
26,7	4,3
13,3	6
9,33	7
6,67	8,2
5,33	9
4	10,2
2,67	12,3
1,33	16,8
0,933	20
0,667	23
0,533	25,5

Fonte: CTVRTNICEK *et al.*, 1976

A Tabela 6.2 foi representada graficamente e foi realizada regressão dos dados, conforme Figura 6.11.

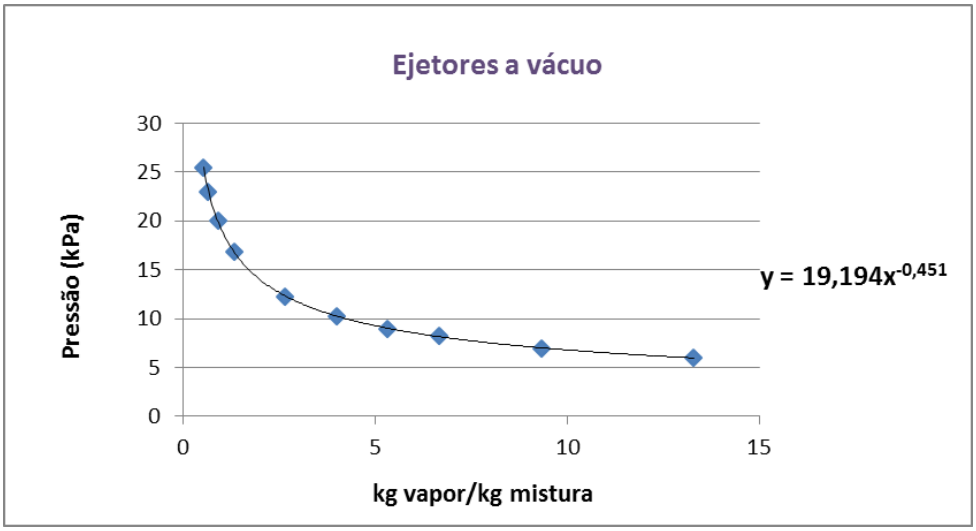


Figura 6.11– Dependência da pressão de vácuo no ejetor com massa de vapor

Os ejetores ficam localizados no topo das colunas de destilação. O objetivo do ejetor é retirar os não condensáveis da coluna e manter o vácuo realizado na partida do equipamento. Sabendo qual a vazão das correntes de topo das colunas de destilação (kg mistura) e a pressão de operação das colunas, é possível calcular a vazão de vapor necessária nos ejetores. Com a vazão de vapor necessária e sabendo que o vapor especificado na Tabela 6.2 é um vapor com pressão de 100 psig, foi simulada a produção desse vapor saturado a partir de uma caldeira com o mesmo *design* da caldeira apresentada anteriormente. Para a pressão de 100 psig, a temperatura do vapor saturado é de 170 °C.

CAPÍTULO 7 RESULTADOS DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Com o elenco de TAG's do óleo da microalga I. Galbana definido foi possível simular em ambiente ASPEN HYSYS (Aspentech Inc.) o processo de produção de biodiesel a partir do óleo de microalga e avaliar modificações no processo direcionadas pela caracterização da matéria prima de forma mais precisa.

Zhang *et al.* (2003) utilizaram em seu processo uma corrente de óleo de canola de 1,19 kmol/h para a produção de biodiesel em planta piloto. No presente trabalho, foi realizado o *scale up* da planta de biodiesel com óleo de microalga como matéria prima. A entrada deste processo é uma corrente de óleo com vazão molar de 11,9 kmol/h (vazão volumétrica de aproximadamente 250 m^3/d). Considerando 95% de conversão deste óleo em biodiesel, a produção da nova planta é de 238 m^3/d de biodiesel. Pelo Boletim Mensal da ANP (2013), essa produção equivale aproximadamente à produção da empresa *Grand Valle Bioenergia*, instalada em Porto Real/RJ (Figura 7.1). Esta fábrica é a primeira a produzir biodiesel no Rio de Janeiro e seu objetivo, de acordo com a Revista Globo Rural (2013), é tornar o Estado autossuficiente em biodiesel.

Figura 7.1 - Fábrica de Biodiesel Grand Valle Bioenergia

- **Transesterificação**

As condições de operação do reator de conversão foram mantidas iguais, para fins de comparação entre os produtos, conforme apresentado na Tabela 7.1.

Tabela 7.1 - Comparações da Etapa de Transesterificação

	ZHANG *et al.* (2003)	Presente estudo
Temperatura	60 °C	60 °C
Pressão	400 kPa	400 kPa
Proporção dos reagentes (metanol/óleo)	6:1	6:1
Vazão Molar de óleo (kgmol/h)	1,19	**11,9**
% de catalisador	1%	1%
Conversão	95%	95%

Verifica-se na Tabela 7.2 uma diferença significativa no valor de viscosidade das correntes de óleo, a viscosidade do óleo de microalga sendo maior que a viscosidade do óleo de canola. Esta diferença ocorre devido ao modelo usado como *default* do simulador ASPEN HYSYS (Aspentech Inc.) não ser adequado à estimativa da viscosidade para as substâncias simuladas. O método de CERIANI *et al.* (2007), utilizado para calcular a viscosidade do óleo de microalga, é mais adequado. O mesmo ocorrendo na estimativa da viscosidade da corrente 106.

Tabela 7.2 – Comparação entre as correntes da Transesterificação.

Corrente	Metanol		102		103		Óleo		106	
Simulação	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
Temperatura (°C)	25	25	26,7	30,48	25	25	60	60,3	60	60
Pressão (kPa)	100	100	400	400	100	100	400	400	400	400
Densidade (kg/m3)	786	786	-	-	-	-	897,1	908,6	951,4	951,5
Viscosidade (cSt)	0,69	0,69	-	-	0,1	0,1	1,67	3,72	3,95	2,53
Fração mássica										
Metanol	1	1	0,956	0,955	0	0	0	0	0,092	0,099
Óleo	0	0	0	0	0	0	1	1	0,041	0,052
FAME (biodiesel)	0	0	0	0	0	0	0	0	0,779	0,755
Gilcerol	0	0	0	0	0	0	0	0	0,081	0,086
NaOH	0	0	0,044	0,042	1	1	0	0	0,008	0,008
Água	0	0	0	0,003	0	0	0	0	0	0

(1) Resultados de simulação de Zhang *et al.* (2003)
(2) Resultados de simulação do presente estudo

- **Recuperação do Metanol**

A coluna T-201 foi eficiente na separação proposta, conforme apresentado nas Tabelas 7.3 e 7.4. Foi observado que a corrente 202, produto de fundo desta coluna, do fluxograma de Zhang *et al.* (2013) apresenta uma densidade 6% inferior à corrente 202 do processo proposto de obtenção de biodiesel a partir do óleo de microalga, o que mostra que a estimativa composicional é precisa e assimila a identidade do óleo presente na matéria (biodiesel da microalga apresenta maior densidade que o biodiesel do óleo de canola).

Tabela 7.3 - Comparações na etapa de Recuperação do Metanol

	ZHANG *et al.* (2003)	Presente Estudo
Coluna T-201		
Nº de estágios	5	8
Razão de refluxo	2	1,98
Metanol recuperado (kg/h)	3,47	35
Eficiência de separação	94,0%	94%
Saída do E-201		
Temperatura	60°C	60°C

Tabela 7.4 - Comparação entre as correntes da etapa de Recuperação do Metanol

Corrente	201	201	202	202
Simulação	(1)	(2)	(1)	(2)
Temperatura	28,20	28,20	122,30	118,8
Pressão	20,00	20,00	30,00	30,00
Densidade (kg/m3)	782,60	782,60	887,50	939,2
Viscosidade (cSt)	0,67	0,67	-	-
Fração mássica				
Metanol	1,000	1,000	0,006	0,008
Óleo	0,000	0,000	0,045	0,044
FAME (biodiesel)	0,000	0,000	0,853	0,845
Gilcerol	0,000	0,000	0,088	0,094
NaOH	0,000	0,000	0,008	0,009
Água	0,000	0,000	0,000	0,000

(1) Resultados de simulação de Zhang *et al.* (2003)

(2) Resultados de simulação do presente estudo

No presente trabalho, foi usada uma coluna de destilação T-601 para a recuperação do metanol presente nas correntes de topo das colunas T-401 e T-501. No processo proposto

por Zhang *et al.* (2003), essas correntes são tratadas como resíduos. A nova coluna recuperou para o processo uma vazão de 76 kg/h, contendo 97% de metanol e 3% de água. A corrente de fundo da coluna T-601 de vazão igual a 74 kg/h contém 82% de água e 18% de biodiesel.

- **Lavagem com água**

A coluna de lavagem T-301 apresentou os mesmos parâmetros operacionais obtidos por Zhang *et al.* (2003), conforme Tabela 7.5.

Tabela 7.5 - Comparações na etapa de Lavagem com água

	ZHANG *et al.* (2003)	**Presente Estudo**
Coluna T-301		
N° de estágios	4	4
Temperatura da água	25°C	25°C
Corrente 301A (kg/h)	36	35,8
Impurezas		
Óleo		
Metanol	< 6%	<5,3%
Água		
Corrente 303		
(composição mássica)		
Glicerol	81%	80%
NaOH	9%	8%
Água	8%	8%
Metanol	3%	4%

Em relação à corrente de saída do decantador (X-301) observa-se que a viscosidade do biodiesel produzido a partir do óleo de microalga é significativamente menor que a viscosidade do biodiesel de canola. Sanford *et al.* (2009) relatam que a viscosidade do biodiesel de canola a 40 °C é de 4,44 cSt. Na temperatura de 60°C, espera-se que a viscosidade do biodiesel de canola seja inferior a 4,44 cSt, o que não ocorreu na corrente 301A. Mais uma vez, foi comprovado que a metodologia usada como *default* do ASPEN HYSYS (Aspentech Inc.) para cálculo da viscosidade do biodiesel não é adequada.

Tabela 7.6 - Comparação entre correntes da etapa de Lavagem com água.

Corrente	301A	301A
Simulação	(1)	(2)
Temperatura (°C)	60,00	60,00
Pressão (kPa)	110,00	110,00
Densidade (kg/m3)	849,20	851,4
Viscosidade (cSt)	4,69	2,47
Fração mássica		
Metanol	0,003	0,003
Óleo	0,050	0,050
FAME (biodiesel)	0,946	0,946
Gilcerol	0,000	0,000
NaOH	0,000	0,000
Água	0,001	0,001
Ác. Fosfórico	0,000	0,000
Fosfato de sódio	0,000	0,000

(1) Resultados de simulação de Zhang *et al.* (2003)
(2) Resultados de simulação do presente estudo

- **Purificação do biodiesel**

A Tabela 7.7 mostra que o biodiesel produzido a partir do óleo de microalga alcançou um grau de pureza ligeiramente maior que o biodiesel de canola de Zhang *et al.* (2003).

Tabela 7.7 - Comparações na etapa de Purificação do Biodiesel

	ZHANG *et al.* (2003)	Presente Estudo
Coluna T-101		
N° de estágios	4	5
Razão de refluxo	2	2
Grau de pureza	99,65%	99,90%
Corrente 401 - Biodiesel		
Temperatura	193,7°C	149,9°C
Pressão	10 kPa	10 kPa
Vazão molar (kgmol/h)	3,38	33,1
Corrente Óleo Residual		
Vazão Molar (kgmol/h)	0,06	1,75

Na Tabela 7.8, foi observado que a temperatura das correntes de saída do processo de Zhang *et al.* (2013) são maiores que do processo de microalga, principalmente a

temperatura das correntes de fundo. No processo de canola, a temperatura de fundo é muito elevada (414,7 °C). O aquecimento para esta temperatura não é viável em processos industriais pela demanda de alta quantidade de energia. Por isso, a temperatura de fundo foi reduzida. O impacto indesejado é que o óleo residual sai da coluna T-401 com uma pequena fração de biodiesel.

Tabela 7.8 - Comparações entre correntes na etapa de Purificação do Biodiesel

Corrente	401	401	Biodiesel	Biodiesel	Óleo Residual	Óleo Residual
Simulação	**(1)**	**(2)**	**(1)**	**(2)**	**(1)**	**(2)**
Temperatura (°C)	193,7	149,9	193,70	149,9	414,70	317,1
Pressão (kPa)	10,00	10,00	10,00	10,00	20,00	20,00
Densidade (kg/m3)	0,17	0,11	730,0	777,0	660,70	731,6
Viscosidade (cSt)	-	-	0,61	0,72	-	-
Fração mássica						
Metanol	0,388	0,473	0,000	0,000	0,000	0,000
Óleo	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,600
FAME (biodiesel)	0,504	0, 364	0,997	0,999	0,000	0,400
Gilcerol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
NaOH	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Água	0,107	0,163	0,003	0,001	0,000	0,000

(1) Resultados de simulação de Zhang *et al.* (2003)
(2) Resultados de simulação do presente estudo

Outro fator que pode ter contribuído para a diferença na temperatura dos produtos de Zhang *et al.* (2013) com o presente estudo é a melhor estimativa para a pressão de vapor do óleo de microalga e do biodiesel de microalga. A correlação empregada no presente estudo – Ceriani e Meirelles (2004) - é exclusiva para compostos graxos, enquanto Zhang *et al.* (2013) utilizou o *default* do ASPEN HYSYS (Aspentech Inc.).

- **Remoção do catalisador básico**

Nesta etapa, a separação no decantador X-302 gerou duas correntes (305 e 306) com características semelhantes às propostas por Zhang *et al.* (2003) conforme mostra a Tabela 7.9, exceto a viscosidade das correntes. Isso pode ser explicado pela utilização de diferentes métodos para o cálculo da viscosidade do glicerol. Nota-se também que a corrente 306 apresenta uma densidade maior. Nas correntes 304 (corrente de saída do reator R-201 e entrada do decantador X-302) e 306 (corrente de saída de fundo do decantador) há

presença de sólidos. A 60 °C, a solubilidade do Na_3PO_4 em massa é de 30% em água (PHASE DIAGRAM, 2013). No processo de biodiesel de microalga, a vazão mássica de Na_3PO_4 na corrente 304 é de 136 kg/h e a vazão mássica da mistura é de 147 kg/mol, ou seja, 93% de Na_3PO_4 em água, o que mostra que o Na_3PO_4 está precipitado. Por isso, é utilizado o decantador X-302.

Tabela 7.9 - Comparações para Etapa de Remoção do Catalisador Básico

Corrente	305	305	306	306
Simulação	(1)	(2)	(1)	(2)
Temperatura (°C)	60,00	60,00	60,00	60,00
Pressão (kPa)	110,00	110,00	110,00	110,00
Densidade (kg/m3)	1041,00	962,5	1335,00	1614,00
Viscosidade (cSt)	33,44	18,41	-	-
Fração mássica				
Metanol	0,032	0,045	0,000	0,000
Óleo	0,000	0,000	0,000	0,006
FAME (biodiesel)	0,002	0,000	0,000	0,000
Gilcerol	0,850	0,837	0,000	0,000
NaOH	0,000	0,000	0,000	0,000
Água	0,117	0,118	0,000	0,000
Ác. Fosfórico	0,000	0,000	0,005	0,005
Fosfato de sódio	0,000	0,000	0,995	0,989

(1) Resultados de simulação de Zhang *et al.* (2003)
(2) Resultados de simulação do presente estudo

- **Purificação da glicerina**

No presente estudo, foi alcançado o grau de pureza de 92% como no processo de Zhang *et al.* (2003), de acordo com a Tabela 7.10.

Tabela 7.10 - Comparações na Etapa de Purificação da glicerina

	ZHANG *et al.* (2003)	Presente Estudo
Corrente 305		
Glicerol	92%	92%
Coluna T-501		
N° de estágios	4	5
Razão de refluxo	2	3,3

A Tabela 7.11 apresenta a comparação entre o valores obtidos no presente trabalho e os de Zhang *et al.* (2003) das correntes da etapa de purificação. Nota-se que a viscosidade da corrente "Glicerol" produzida no processo de biodiesel a partir do óleo de microalgas é superior à viscosidade da corrente "Glicerol" de Zhang et al. (2003), o que é explicado pela aplicação da metodologia mais precisa neste trabalho.

Tabela 7.11 - Comparação entre correntes da etapa de Purificação da glicerina

Corrente	502	502	Glicerol	Glicerol
Simulação	(1)	(2)	(1)	(2)
Temperatura	56,20	52,90	112,00	125,8
Pressão	40,00	40,00	50,00	50,00
Densidade (kg/m^3)	949,90	863,7	1056,00	971,2
Viscosidade (cSt)	-	-	3,39	28,76
Fração mássica				
Metanol	0,363	0,500	0,000	0,000
Óleo	0,000	0,000	0,000	0,000
FAME (biodiesel)	0,000	0,000	0,000	0,000
Gilcerol	0,000	0,000	0,850	0,920
NaOH	0,000	0,000	0,000	0,000
Água	0,637	0,500	0,150	0,080
Ác. Fosfórico	0,000	0,000	0,000	0,000
Fosfato de sódio	0,000	0,000	0,000	0,000

(1) Resultados de simulação de Zhang *et al.* (2003)
(2) Resultados de simulação do presente estudo

- **Módulo de Eficiência Energética**

Da corrente "Biodiesel" (produto de topo da coluna de destilação T-401) foi aproveitado o valor total de energia térmica igual a 1,30x10^6 kJ/h. A corrente de energia "E21" gerada no *cooler* E-100 é aproveitada 100% no refervedor da coluna de destilação T-501 (purificação da glicerina) e tem valor de 1,07x10^6 kJ/h. A corrente mássica "Biodiesel hot" entra no trocador de calor E-101 e aquece o óleo de microalga fornecendo à corrente "Óleo de Microalga" 0,23x10^6 kJ/h de energia. O biodiesel final deixa o processo a 80 °C, enquanto que a corrente final de biodiesel do processo de Zhang *et al.* (2003) deixa o processo a 194°C.

- **Produção de vapor**

A demanda de energia térmica total para o processo de produção de biodiesel a partir do óleo de microalga é de 2,0 x 10^7 kJ/h, conforme Tabela 7.12.

Tabela 7.12 – Energia Térmica total do processo

Equipamento	Corrente	Energia Térmica (kJ/h)	Temperatura de Saída (°C)
E-102	E22	3,30E+05	60
T-201	E22	5,20E+06	120
T-401	E11	1,34E+07	320
T-601	E25	2,80E+05	102
TOTAL		2,00E+07	

Foi escolhido vapor saturado com temperatura de 330 °C tendo, portanto, a pressão de saturação de 130 bar. A massa de vapor a 330 °C e 130 bar necessária para gerar 2,0 x 10^7 kJ/h de energia térmica é de 18.000 kg/h, consumindo, para sua geração, 1.129 kg/h de gás natural. A composição do gás natural utilizado encontra-se na Tabela 7.13.

Tabela 7.13 – Composição do Gás Natural

Componentes	% molar
Metano	88,67
Etano	7,010
Propano	2,000
Isobutano	0,248
Butano	0,292
Isopentano	0,090
Pentano	0,080
Dióxido de Carbono	0,694
Nitrogênio	0,915

Fonte: OLIVEIRA e AGUIAR, 2009

As colunas de destilação T-201, T-401 e T-501 utilizam ejetores a vapor, com vazão mássica em 6.300 kg/h. A quantidade de gás natural na entrada da caldeira para gerar o vapor especificado para os ejetores é de 373,4 kg/h.

7.3 Análise de flexibilidade das matérias primas

Para fins de avaliação da flexibilidade de produção de biodiesel a partir de um *pool* de matérias primas, simulou-se fluxograma simplificado (Figura 7.2) em ambiente ASPEN HYSYS (Aspentech Inc.), alimentado por óleos de soja, canola, palma e microalga. No fluxograma simplificado, os três óleos vegetais e o óleo de microalga alimentam misturador (MIX-102) de onde seguem para transesterificação (R-101). O biodiesel é separado do subproduto glicerol no módulo X-100. A função objetivo é simplesmente especificar o biodiesel, isto é, não se avalia impacto de preços na decisão, mas simplesmente se diferentes decisões de mistura permitiriam atender um conjunto de especificações do biodiesel produto, buscando-se a mistura com menor desvio de valores meta. As variáveis de decisão são as vazões mássicas de cada óleo alimentado ao misturador. Destaca-se que o elenco de TAG's dos óleos foram adotados de acordo com os resultados da caracterização composicional apresentados no presente Capítulo.

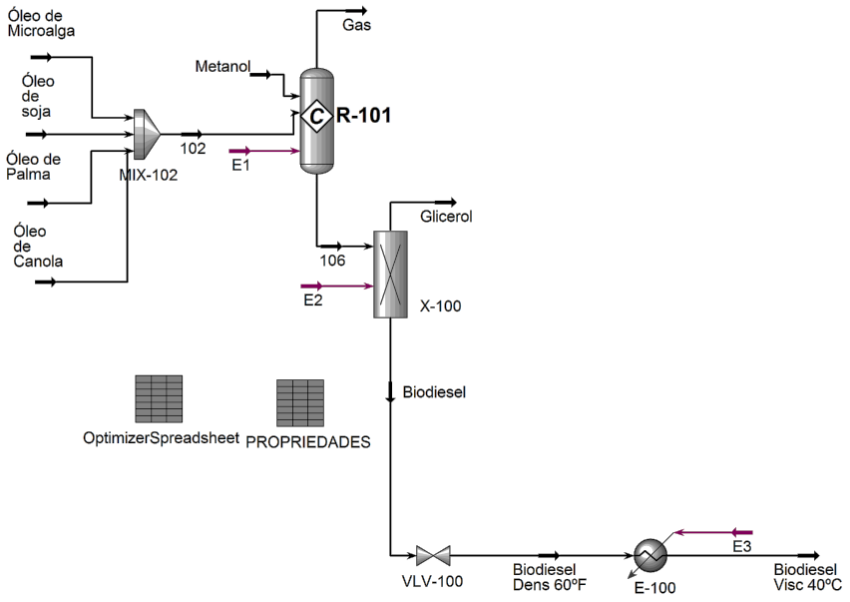


Figura 7.2 – Fluxograma de processamento de mistura de óleos vegetais e de microalga

As propriedades consideradas na função objetivo estão listadas na Tabela 7.14. O procedimento foi ilustrado com o objetivo de minimizar o desvio das propriedades frente ao vetor meta (coluna "*valores meta*" da Tabela 7.14), escolhido como sendo o limite superior das faixas definidas pelas normas e ANP.

Tabela 7.14 – Resultado da otimização para a mistura de óleos

Propriedades do biodiesel ideal	Valores obtidos com a otimização	Valores Meta	Norma
Densidade (25°C, 100kPa, kg/m^3)	877,9	900	ANP: 850 – 900
Viscosidade (40°C, 100kPa, cSt)	3,852	6	ANP: 3-6
CFPP (°C)	-4,894	19	ANP: max 19
Ponto de Fulgor (°C)	154	100	ANP: min 100
Número de Cetano	51,77	47	ASTM D6751-08: min 47
Índice de Iodo (g/100g amostra)	110,3	120	EM 14214: max 120

Os valores finais das propriedades da mistura obtida após a otimização mantêm distância da meta por característica intrínseca ao problema e pelo algoritmo de otimização empregado. A característica intrínseca em questão é que ao se percorrer o espaço composicional da mistura, todas as respostas (propriedades) são simultaneamente alteradas. Ou seja, não é possível satisfazer todas as metas e sim minimizar a distância euclidiana da solução à meta, um problema de otimização multicritério. O segundo aspecto é que o algoritmo de otimização empregado não tem garantia de ótimo global, e que o valor inicial tem influência no ponto de término da busca.

Contudo, o objeto de avaliação é a flexibilidade do processamento à natureza composicional da carga, a existência de diversas soluções do fluxograma na região viável, i.e., satisfazendo o intervalo de especificação das respostas, demonstra a viabilidade de se produzir biodiesel especificado não apenas alimentando-se o processo com os óleos individualmente alimentados como também alimentando-se o processo com misturas em diferentes proporções dos óleo considerados. A composição ótima da mistura para o vetor meta especificado está apresentada na Tabela 7.15.

Tabela 7.15 - Fração Mássica da mistura dos óleos para produção de biodiesel ANP

Tipo de Óleo	Fração Mássica
Microalga	17,2%
Soja	56,8%
Palma	0,4%
Canola	25,7%

CAPÍTULO 8 ANÁLISE AMBIENTAL

Neste capítulo, é apresentada comparação entre a avaliação do impacto ambiental do processo de produção de biodiesel a partir do óleo de microalgas (PPBM) e do processo de produção de biodiesel proposto por Zhang *et al.* (2013) (PPBZ). O fluxograma do PPBM é baseado no apresentado por Zhang *et al.* (2013), porém com as seguintes modificações:

(a) recuperação do metanol das correntes de topo das colunas de destilação T-401 e T-501 e (b) aproveitamento energético para redução de consumo de energia térmica.

8.1 Metodologia

A análise empregou o software WAR GUI (disponível no site da EPA - *Environmental Protection Agency*) para o cálculo do potencial de impacto ambiental gerado no processo analisado. O potencial de impacto ambiental (*Potential Environmental Impact* – PEI) de um processo é definido como o efeito que as correntes de matéria e energia provocam no meio ambiente. As equações utilizadas no algoritmo WAR, estão descritas no item 2.7 do Capítulo 2. As categorias de potencial de impacto ambiental analisadas são:

1. HTPI: potencial de toxicidade para o homem por ingestão
2. HTPE: potencial de toxicidade para o homem por exposição (contato com a pele ou inalação)
3. TTP: potencial de toxicidade terrestre
4. ATP: potencial de toxicidade aquática
5. GWP: potencial de aquecimento global
6. ODP: potencial de esgotamento do ozônio
7. PCOP: potencial de oxidação fotoquímica
8. AP: potencial de acidificação

As vazões mássicas das correntes do processo de Zhang *et al.* (2013) utilizadas no algoritmo WAR foram retiradas do trabalho de Zhang *et al.* (2013), porém foram multiplicadas por 10 para fins de comparação com o PPBM. A quantidade de energia elétrica utilizada nas bombas do processo Zhang *et al.* (2013) não estava disponível em seu trabalho. Por isso, foi considerado para as bombas P-101, P-103, P-201 e P-202 deste processo o mesmo valor de energia elétrica utilizada nas respectivas bombas do PPBM. Foi representado no algoritmo WAR o valor de 9,0 MJ/h de energia elétrica. O potencial de impacto ambiental da energia

elétrica utilizada no processo foi considerado informando-se a demanda total desta no campo “Energia Consumida” do algoritmo WAR, definindo-se como combustível de geração elétrica gás natural.

O potencial impacto ambiental da energia térmica utilizada no processo não é calculado no algoritmo WAR como sendo impacto de corrente de energia. O algoritmo sugere que seja representadas as correntes mássicas de Gás Natural, Ar e Gases de exaustão provenientes das caldeiras para geração do vapor demandado. Para o processo de Zhang *et al.* (2013) a quantidade de energia térmica para os aquecedores e refervedores do processo é de $1{,}51 \times 10^7$ kJ/h. A maior temperatura do vapor utilizado no processo é de 414,7 °C. Porém, não foi possível especificar um vapor saturado nesta temperatura. A temperatura utilizada para o vapor saturado foi de 374°C. Para os ejetores das colunas T-201, T-401 e T-501 processo de Zhang *et al.* (2013) é necessário 356 kmol/h de vapor (100 psig). Somando o vapor utilizado nos refervedores, aquecedores e ejetores, a quantidade de Gás Natural necessária para gerar esse vapor é de $1{,}17 \times 10^4$ kg/h.

Os valores das vazões mássicas das correntes do PPBM utilizadas para calcular o potencial impacto ambiental pelo algoritmo WAR são encontrados no Capítulo 6 do presente trabalho. A energia elétrica consumida no PPBM é de 11,3 MJ/h. A quantidade de Gás Natural consumida para produzir energia térmica para o PPBM é de $0{,}153 \times 10^4$ kg/h.

Como no banco de dados do WAR GUI não estão presentes todos os triglicerídeos e metil-ésteres utilizados neste trabalho para representar o óleo de microalga e o biodiesel, respectivamente, foi utilizado o componente “Trioleína” para representar o óleo e o componente “Metil-Oleato” para representar o biodiesel.

8.2 Resultados

A Tabela 8.1 apresenta os índices de impacto ambiental dos dois casos estudados sem considerar o impacto ambiental da geração de energia térmica para o processo. Em ambos os casos o índice de geração de PEI (I_{gen}) é maior que zero, mostrando que a produção de biodiesel causa impacto ao meio ambiente. A partir do resultado do I_{gen} (PEI/h) da Tabela 8.1

é possível observar que o processo de produção de biodiesel a partir de microalga causa menos impacto ao meio ambiente, porém a diferença é muito pequena (2%).

Tabela 8.1 – Índices de Impacto Ambiental sem considerar energia térmica

Caso	I_{out} (PEI/h)	I_{out} (PEI/kg)	I_{gen} (PEI/h)	I_{gen} (PEI/kg)	I_{energy} (PEI/h)	I_{energy} (PEI/kg)
Microalga	1,731E+3	1,936E-1	1,050E+3	1,174E-1	1,248E-2	1,396E-6
Zhang	1,795E+3	1,795E-1	1,070E+3	1,070E-1	9,940E-3	9,942E-7

A Tabela 8.2 apresenta os índices de impacto ambiental dos dois casos estudados considerando o consumo de energia térmica. A partir do resultado do I_{gen} (PEI/h) da Tabela 8.2 é possível observar que o impacto ambiental gerado pelo processo de produção de microalga é maior que o impacto ambiental do processo de Zhang. Isso ocorre porque, no processo de Zhang *et al.* (2003), o consumo de energia térmica é maior e, consequentemente, o consumo de gás natural para geração da energia térmica é superior. O algoritmo WAR entende que quanto maior a conversão de gás natural em CO_2, melhor é para o meio ambiente, pois o CH_4 quando lançado na atmosfera causa maior dano ambiental que o CO_2. Porém, essa lógica não é coerente, visto que o gás natural quando não consumido em processos químicos fica armazenado em seus reservatórios naturais ou é consumido em outros processos antropogênicos, e não lançado na atmosfera.

Tabela 8.2 - Índices de Impacto Ambiental Total

Caso	I_{out} (PEI/h)	I_{out} (PEI/kg)	I_{gen} (PEI/h)	I_{gen} (PEI/kg)	I_{energy} (PEI/h)	I_{energy} (PEI/kg)
Microalga	1,732E+3	1,936E-1	9,697E+2	1,084E-1	1,248E-2	1,396E-6
Zhang	1,803E+3	1,803E-1	4,649E+2	4,649E-2	9,940E-3	9,942E-7

Pela Tabela 8.3 é possível observar quais componentes contribuem com maior impacto ambiental em cada categoria (destacados em negrito). O n-pentano apresentou maior *score* normalizado nas categorias HTPI, TTP e ATP, enquanto o glicerol apresentou o maior *score* normalizado na categoria PCOP.

Tabela 8.3 – Scores Normalizados

Componentes	HTPI	HTPE	TTP	ATP	GWP	ODP	PCOP	AP
Metanol	0,0667	0,0009	0,0667	0	0	0	0,2122	0
NaOH	0,1058	0,1189	0,1058	0,0032	0	0	0	0
Glicerol	0,0298	0,0476	0,0298	0,0001	0	0	**0,9928**	0
Água	0	0	0	0	0	0	0	0
H_3PO_4	0,2456	**0,2378**	0,2456	0,0165	0	0	0	0
Na_3PO_4	0,0508	0	0,0508	0,0139	0	0	0	0
Trioleína	0,0107	0	0,0107	0	0	0	0	0
Metil-Oleato	0,0298	0	0,0298	0	0	0	0	0
Metano	0	0,0004	0	0	**0,0056**	0	0,0045	0
Etano	0	0,0002	0	0	0	0	0,0851	0
Propano	0	0,0001	0	0	0	0	0,1476	0
CO_2	0	0	0	0	0,0002	0	0	0
N_2	0	0	0	0	0	0	0	0
O_2	0	0	0	0	0	0	0	0
n-Butano	0,0285	0,0001	0,0285	0,0065	0	0	0,3494	0
n-Pentano	**0,9393**	0,0001	**0,9393**	**0,0471**	0	0	0,3943	0
i-butano	0,6231	0,0001	0,6231	0	0	0	0,3817	0
i-pentano	0,1947	0,0001	0,1947	0,0147	0	0	0,4393	0

Na Tabela 8.4, é possível observar que a categoria que mais contribui na geração de impacto ambiental no processo de produção de biodiesel é a categoria PCOP.

Tabela 8.4 – Potencial de Impacto Ambiental do processo (PEI/h)

Caso	HTPI	HTPE	TTP	ATP	GWP	ODP	PCOP	AP	TOTAL
Microalga	1,00E+02	1,69E+01	1,00E+02	-1,26E-01	-5,69E+00	4,10E-09	7,58E+02	1,12E-02	1,00E+02
Zhang	2,13E+01	1,44E+01	2,13E+01	-2,80E+00	-4,35E+01	3,27E-09	4,54E+02	8,93E-03	2,13E+01

CAPÍTULO 9 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Foi desenvolvida uma metodologia para estimar a composição de triglicerídeos (TAG's) presentes em óleo de microalga e em óleos vegetais a partir da composição de ácidos graxos de óleos vegetais encontrados na literatura. Os principais triglicerídeos presentes no óleo de microalga, *Isochrisys galbana,* em ordem decrescente de composição, obtidos a partir da metodologia proposta, são: PPO, LLM, MML, OOO, LMO, OOP, OOS, PPL, SSM, SSL, MMP, LMS, PPS, DDD, MMO E OOL.

Foi verificada a importância de uma melhor caracterização dos TAG's e FAME's que compõem os óleos vegetais e biodiesel, respectivamente, pois o número de átomos de carbono e o número de insaturações de cada molécula influenciam os cálculos de propriedades físico-químicas do biodiesel. Destaca-se que estes cálculo são relevantes para concluir sobre condições operacionais. Portanto, simplificações como a adotada por Zhang *et al.* (2003), com um único TAG e um único FAME para descrever a transformação química do óleo são inadequadas para fins de projeto e otimização de processo.

Neste relevante aspecto de estimativa de propriedades físico-químicas de misturas graxas, a metodologia de contribuição de grupos fornece valores para a pressão de vapor, viscosidade, densidade, ponto de ebulição e propriedades críticas muito próximas das medidas experimentais encontradas na literatura. Diferentes modelos foram testados para a avaliação das propriedades físico-químicas do biodiesel, como os de ponto de fulgor, ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP), calor de combustão, ponto de névoa e número de cetano. Dos modelos avaliados os mais eficientes foram o Demirbas (2007) para o ponto de fulgor, o Freedman e Bogby (1989) para o calor de combustão. Para as demais propriedades, o modelo proposto por Su e Liu (2011) apresentou-se apropriado.

O processo de produção de biodiesel de Zhang *et al.* (2003) com as modificações propostas no presente trabalho é tecnicamente capaz de produzir biodiesel a partir do óleo de microalga. O biodiesel obtido no final do processo apresenta 99,9% de pureza. O módulo de eficiência energética do processo para aproveitamento de energia da corrente final de biodiesel foi eficiente, pois a temperatura da corrente de biodiesel após

deixar coluna de destilação T-101 foi reduzida de 163°C para 80 °C. A coluna T-601 inserida no processo de produção de biodiesel para recuperação do metanol evita a perda de uma vazão mássica de 76 kg/h deste insumo, que, além de representar redução de custos operacionais, reduz impacto ambiental do processo. No presente estudo foi utilizada a temperatura de 317,1 °C na corrente de fundo da coluna T-401 enquanto o processo de Zhang *et al.* (2013) produz valor de 414,7 °C. A energia térmica necessária para atingir tal valor representa ônus excessivo por necessitar de vapor com alta pressão. O impacto indesejado causado pela redução desta temperatura é que a corrente de fundo da coluna, contendo o óleo residual, apresenta uma pequena fração de biodiesel.

Com o processo adaptado de Zhang *et al.* (2003) validado para a produção de biodiesel de microalga, foi realizada análise de flexibilidade de operação da planta sob alimentação combinada de óleo de microalga, óleo de soja e óleo de canola. O procedimento sugerido para tal é minimizar a distância das propriedades calculadas a um conjunto de meta de especificações de propriedades selecionadas para o biodiesel. A otimização tem como variáveis de decisão as vazões alimentadas de cada óleo, afetando a proporção de cada óleo na mistura, submetida a restrições das propriedades resposta no intervalo especificado pela ANP e pelas normas internacionais. Diversas soluções foram encontradas pelo algoritmo no caminho de busca na região viável, indicando que várias combinações são possíveis e, portanto, evidenciando a flexibilidade de carga de processamento.

Por último, o impacto ambiental gerado pelo processo de produção de biodiesel proposto no presente trabalho é comparado àquele produzido pelo processo proposto por Zhang *et al.* (2013). Quando a geração de energia térmica é considerada nos dois casos, o processo de Zhang *et al.* (2013) apresenta menor impacto ambiental. O algoritmo WAR, utilizado para calcular o impacto ambiental, considera que quanto maior a conversão de gás natural em CO_2, menor o impacto ambiental provocado pelo processo de geração de energia elétrica, pois o CH_4 se lançado na atmosfera causaria maior impacto ambiental que o CO_2.

O composto n-pentano apresentou maior *score* normalizado nas categorias HTPI, TTP e ATP, enquanto o glicerol apresentou o maior *score* normalizado na categoria PCOP. A

categoria que mais contribui na geração de impacto ambiental no processo de produção de biodiesel é a categoria PCOP.

Como sugestões de desenvolvimentos futuros, propõe-se avaliar experimentalmente as propriedades físico-químicas óleo de microalgas para validar a metodologia desenvolvida. Analogamente, propõe-se unidade experimental para obtenção de biodiesel de óleo de microalgas para validação de cálculo de propriedades deste biocombustível.

Por último, recomenda-se análise econômica do processo de produção de biodiesel de microalgas e seu co-processamento com óleos vegetais.

CAPÍTULO 10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASZAADEH, A., GHOBADIAN, B., OMIDKHAH, M.R., NAJAFI, G. **Current biodiesel production technologies: A comparative review.** Energy Conversion and Management, v. 63, p. 138–148, 2012.

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

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

ALMEIDA, S. C. A., BELCHIOR, C. R., NASCIMENTO, M. V. G., VIEIRA, L. S. R., FLEURY, G. **Performance of a diesel generator fuelled with palm oil**. Fuel, v.81, p. 2097–2102, 2002.

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

ANP, 2013. Disponível em **www.anp.gov.br**. Acesso em: 10/04/2013.

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

ARAUJO, C.V.C, SANTOS, H.I., **Análise do método da transesterificação no processo de fabricação do biodiesel de soja**. Universidade Católica de Goiás – Departamento de Engenharia – Engenharia Ambiental, Goiânia, 2008.

AZEREDO, V. B. S., **Produção de Biodiesel a partir do cultivo de microalgas: estimativa de custos e perspectivas para o Brasil**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

BARROS, B. **Biocombustíveis de microalga ainda distantes no Brasil**. Jornal Valor Econômico. São Paulo, Junho de 2013.

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

BORGES, L., DE FARIA, B. M., ODEBRECHT, C., ABREU, P. C. **Potencial de absorção de carbono por espécies de microalgas usadas na aquicultura: primeiros passos para o desenvolvimento de um "mecanismo de desenvolvimento limpo".** Atlântica, v. 29, 2007.

BORUGADDA, B. V., GOUD., V. V. **Biodiesel production from renewable feedstocks: status and opportunities**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16, p. 4763–4784, 2012.

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

BUCY, H. B., BAUMGARDNER, M. E., MARCHESE, A. J. **Chemical and physical properties of algal methyl ester biodiesel containing varying levels of methyl eicosapentaenoate and methyl docosahexaenoate**. Algal Research, v.1, p. 57–69, 2012.

CABEZAS, H., BARE, C. J., MALLICK, S. K. **Pollution prevention with chemical process simulators: the generalized waste (WAR) algorithm — full version**. Computers in Chemical Engineering, ed.23, p. 625, 1999.

CADERNOS NAE, **Biocombustíveis**, Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República, Secretaria de Comunicação de Governo e Gestão Estratégica, n°2, Brasília, 2005.

CANAKCI, M., SANLI, H. **Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties.** Journal of Industrial Microbiology e Biotechnology, v. 35, p. 431-441, 2008.

CAVALCANTI, M. P. S. **Modelo de Gestão da Qualidade do Ar – Abordagem Preventiva e Corretiva**. Tese de Doutorado, COPPE – UFRJ, 2010.

CERIANI, R., GONÇALVES, C. B., RABELO, J., CARUSO, M., CUNHA, A. C. C., CAVALERI, F. W., BATISTA, E. A. C., MEIRELLES, A. J. A. **Group Contribution Model for Predicting Viscosity of Fatty Compounds.** J. Chem. Eng. Data, v.52, p. 965-972, 2007.

CERIANI, R., MEIRELLES, A. J. A. **Predicting vapor–liquid equilibria of fatty systems**. Fluid Phase Equilibria, v. 215, p. 227–236, 2004.

CERIANI, R., PAIVA, F. R., GONCALVES, C. B., BATISTA, E. A. C., MEIRELLES, A. J. A. **Densities and Viscosities of Vegetable Oils of Nutritional Value.** J. Chem. Eng. Data, v.53, p.1846–1853, 2008.

CGEE. **Química verde no Brasil: 2010 – 2030**. CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. Brasília, 2010.

CHANG, A. F., LIU, Y. A. A. **Integrated Process Modeling and Product Design of Biodiesel Manufacturing**. Ind. Eng. Chem. Res, v. 49, p. 1197–1213, 2010.

CHEN, Y. H., HUANG, B. Y., CHIANG, T. H., TANG, T. C. **Fuel properties of microalgae (Chlorella protothecoides) oil biodiesel and its blends with petroleum diesel**. Fuel, v. 94, p. 270–273, 2012.

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

CHISTI, Y. **Constraints to commercialization of algal fuels**. Journal of Biotechnology, v. 167, p. 201–214, 2013.

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

CONCEIÇÃO, R. C. C., FRASÃO, C. V., SILVIA, S. M. C., MEDEIROS, J. L., ARAUJO, O. F. Q., PICARDO, M.C. **Caracterização Composicional e Transesterificação de óleo de microalga: uma abordagem computacional**. Química Nova, v. 35, n. 7, p. 1336-1342, 2012.

CONCEIÇÃO, R.C., FRASÃO, C.V. **Caracterização Composicional e Transesterificação do Óleo de Microalga: Um estudo de caso com *Isochrysis galbana***. 2011. 75 f. Projeto Final – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

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

CRUZ, A. L. C . F, TEIXEIRA, C. M. L. L., NETO, J. A. A., MENEZES, R. S. Biodiesel **de Microalga: avanços e desafios**. Química Nova*, v*. 36, n.3, p. 437-448, 2013.

CTVRTNICEK, T.E., KHAN, Z.S., DELANEY, J. L., EARLEY, D.E. **Screening study for vacuum distillation units in petroleum refineries.** EPA – Environmental Protection Agency, Ohio, 1976.

DEMIRBAS, A. **Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels**. Progress in Energy and Combustion Science, v. 33, p. 1–18, 2007.

DENG, X., LI, Y., FEI, X. **Microalgae: A promising feedstock for biodiesel**. African Journal of Microbiology Research, v. 3, p. 1008-1014, 2009.

EIA. **Short-term energy outlook supplement: biodiesel supply and consumption in the short-term energy outlook**. Energy Information Administration (EIA), Departmento de Energia dos EUA, 2009.

FAS, 2013. Disponível em **http://www.fas.usda.gov**. Acesso em Junho de 2013.

FGV e UBRABIO. **O biodiesel e sua contribuição ao desenvolvimento brasileiro**. Fundação Getúlio Vargas e União Brasileira de Biodiesel, São Paulo, 2010.

FORMO, M. W**. Physical properties of fats and fats acids**. John Wiley e Sons, New York, v. 1, p. 177-232, 1979.

FRANCISCO, E. C., NEVES, D., LOPES, E. J., FRANCO, T. **Microalgae as feedstock for biodiesel production: Carbon dioxide sequestration, lipid production and biofuel quality.** J Chem Technol Biotechnol, v.**85**, p. 395–403, 2010.

FREEDMAN, B., BAGBY, M. O. **Heats of Combustion of Fatty Esters and Triglycerides**. JAOCS, v. 66, n. 11, 1989.

GARCIA, M., GONZALO, A., SANCHEZ, J. L., ARAUZO, J., PEÑA, J. A. **Prediction of normalized biodiesel properties by simulation of multiple feedstock blends**. Bioresource Technology, v. 101, p. 4431–4439, 2010.

GHAYAL, M. S., PANDYA, M. T. **Microalgae biomass: a renewable source of energy.** Energy Procedia, v. 32, p. 242 – 250, 2013.

GHOMMEM, M., HAJJ, M. R., PURI., I. K. **Influence of natural and anthropogenic carbon dioxide sequestration on global warming**. Ecological Modelling, p. 235– 236, 2012.

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

GUNSTONE, F. D. **Vegetable Oils in Food Technology, Composition, Properties and Uses**. Blackwell Publishing Ltd, 2002.

HALVORSEN, J.D., MAMMEL, W.C. Jr., CLEMENTS, L.D. **Density estimation of fatty acids and**

HOEKMAN, S. K., BROCH, C. R., CENICEROS, E., NATARAJAN, M. **Review of biodiesel composition, properties, and specifications**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16, p. 143– 169, 2012.

HU, Q., SOMMERFELD, M., JARVIS, E. GHIRARDI, M., POSEWITZ, M., SEIBERT, M., DARZINS, A. **Microalgal triacylglycerols as feedstocks for biofuel production: perspectives and advances.**The Plant Journal,v. 54, p. 621–639, 2008.

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

JENAB, E., TEMELLI, F. **Viscosity measurement and modeling of canola oil and its blend with canola stearin in equilibrium with high pressure carbon dioxide**. J. of Supercritical Fluids, v. 58, p. 7– 14, 2011.

KINAST, J. A**. Production of Biodiesels from Multiple Feedstocks and Properties of Biodiesels and Biodiesel/Diesel Blends**. National Renewable Energy Laboratory, Final Report, Colorado, 2003.

KOBORI, C. N., JORGE, N. **Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais.** Ciência e Agrotecnologia, v. 29, n. 5, p. 1008-1014, 2005.

KRISNANGKURA, K.; YIMSUWAN, T.; PAIRINTRA, R**. An empirical approach in predicting biodiesel viscosity at various temperatures**. Fuel, v.85, p. 107, 2006.

KULKARNI, M. G., DALAI, A. K., BAKHSHI, N. N**. Transesterification of canola oil in mixed methanol/ethanol system and use of esters as lubricity additive.** Bioresource Technology, v. 98, p. 2027–2033, 2007.

KUMAR, K., DASGUPTA, C. N., NAYAK, B., LINDBLAD, P., DAS, D. **Development of suitable photobioreactors for CO2 sequestration addressing global warming using green algae and cyanobacteria**. Bioresource Technology, v. 102, p. 4945–4953, 2011.

LAM, M. K., LEE, K. T., MOHAMED, A. R. **Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high.** Biotechnology Advances, v. 28, p. 500–518, 2010.

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

LIN, Y., CHANG, F., TSAO, C., LEU, J., **Influence of growth phase e nutrient source on fatty acid composition of *Isochrysis galbana* CCMP 1324 in a batch photoreactor**. Biochemical Engineering Journal, v. 37, p.166–176, 2007.

LUND, C.E.**Production and consumption of cottonseed, in *Cottonseed and Cottonseed Products.*** Interscience Publishers, NewYork,p. 58 – 64, 1948.

MA, F., HANNA, M. A. **Biodiesel production: a review**. Bioresour Technol, v. 70, p.1–15. 1999.

MACDOUGALL K. M., MCNICHOL, J., MCGINN, P. J., O'LEARY, S. J. B., MELANSON, J. E. **Triacylglycerol profiling of microalgae strains for biofuel feedstock by liquid chromatography–high-resolution mass spectrometry**. Anal Bioanal Chem, v. 401, p. 2609–2616, 2011.

MARRERO, J., GANI, R**., Group-contribution based estimation of pure component properties,** Fluid Phase Equilibria, p. 183-208, 2001.

MASAMI, K., DONALD, M., WILLIAM, W. **Considering trade policies for liquid biofuels.** The International Bank for Reconstruction and Development (The World Bank), Washington, 2007.

MATA, T., MARTINS, A. A., CAETANO, N. S. **Microalgae for biodiesel production and other applications: A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 14, p. 217 – 232, 2010.

MEHTA, P. S., ANAND, K. **Estimation of a Lower Heating Value of Vegetable Oil and Biodiesel Fuel.** Energy e Fuels, v.23, p. 3893–3898, 2009.

MONTEIRO, J. **Um estudo sobre alternativas de sequestro de Carbono: Modelos, Métricas e Otimalidade.** Dissertação de Mestrado, Escola de Química-UFRJ, 2009.

NEFF, W. E., BYRDWELL, W. E. **Soybean Oil Triacylglycerol Analysis by Reversed-Phase High-Performance liquid Chromatography Coupled with Atmospheric Pressure Chemi**. JAOCS, v. 72, n. 10, 1995.

NOUREDDINI, H., TEOH, B.C., CLEMENTS, L.D. **Viscosities of vegetable oils and fatty acids**. *J. Am.Oil Chem. Soc*., v. 69, p. 1189–1191, 1992.

OLIVEIRA, E. C., AGUIAR, P. F. **Comparação de diferentes abordagens para avaliação da incerteza na cromatografia gasosa do gás natural**. Química Nova*, v*. 32, n. 6, p. 1655-1660, 2009.

OTHMAN, M. R., REPKE, J. U., WOZNY, G., HUANG, Y. **A modelar approach to sustainability assessment and decision support in chemical process design**. Ind. Eng. Chem. Res., v. 49, p. 7870-7881, 2010.

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

PHASE DIAGRAM, 2013. Disponível em ww.phasediagram.dk/binary/sodiumphosphate.htm**. Acesso em Agosto de 2013.**

PHILIPPE, G., ABIGAIL, F. **Review of existing and emerging technologies for the production of biofuels in developing countries**. Energy for Sustainable Development, v. 10, p. 92-108, 2006.

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

RABELO, J., BATISTA, E., CAVALERI, F.W., MEIRELLES, A.J.A. **Viscosity prediction for fatty systems.** J. Am. Oil Chem. Soc., v. 77, p. 1255–1261, 2000.

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

RAWAT, I., KUMAR, R. R., MUTANDA, T., BUX, T. **Biodiesel from microalgae: A critical evaluation from laboratory to large scale production**. Applied Energy, v. 103, p. 444–467, 2013.

REVISTA GLOBO RURAL, 2013. Disponível em **http://revistagloborural.globo.com**. Acesso em: 25/08/2013.

RINALDI, R., GARCIA, C., LEDO, M., ROSSI, A. **Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral.** Química Nova, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007.

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

SANCHEZ, A., MACEIRAS, R., CANCELA, A., PEREZ, A**. Culture aspects of Isochrysis galbana for biodiesel production**. Applied Energy, v. 101, p. 192–197, 2013.

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

SANFORD, S. D., WHITE, J. M., SHAH, P. S., WEE, C., VALVERDE, M. A., MEIER., G. R. **Feedstock and Biodiesel Characteristics Report.** Renewable Energy Group, Ames, 2009.

SANTORI, G., NICOLA, G., D., MOGLIE, M., POLONARA, F. **A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining**. Applied Energy, v. 92, p. 109–132, 2012.

SARIN, A. ARORA, R., SINGH, N. P. SARIN, R., MALHOTRA, R. K. KUNDU, K**. Blends of Biodiesels Synthesized from Non-Edible and Edible Oils: Effects on the Cold Filter Plugging Point**. Energy Fuels, v. 24, p. 1996–2001, 2010.

SU, Y. C., LIU, Y. A. **Selection of Prediction Methods for Thermophysical Properties for Process Modeling and Product Design of Biodiesel Manufacturing**. Ind. Eng. Chem. Res., v. 50, p. 6809–6836, 2011.

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

TIMILSINA, G. R., SHRESTHA, A. **How much hope should we have for bio fuels**. Energy, v. 36, p. 2055 – 2069, 2011.

TONG, D., HU, C., JIANG, K., LI, Y. **Cetane Number Prediction of Biodiesel from the Composition of the Fatty Acid Methyl Esters**. J. Am. Oil Chem. Soc., v. 88, p. 415–423, 2011.

VASCONCELOS, R., SANTOS, A., MARINHO, Y., GOMES, L., CALAZANS, N., NASCIMENTO, R., MACEDO, D. **Avaliação do crescimento de três microalgas: *Isochrysis galbana, Chaetoceros calcitrans e Chlorella vulgaris*, viseo à utilização como biocombustíveis**. 9º Jornada de Ensino, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2009.

WANG, B., LI, Y., WU, N., LAN, C. Q. **CO2 Bio-mitigation Using Microalgae**. Appl. Microbiol. Biotechnol., v. 79, p. 707–718, 2008.

WANG, T., BRIGGS, J.L. **Rheological and thermal properties of soybean oils with modified fatty acid compositions**. J. Am. Oil Chem. Soc. v. 70, p. 875–880, 1993.

YOUNG, D.M., CABEZAS, H. **Designing sustainable processes with simulation: the waste reduction (WAR) algorithm.** Computers and Chemical Engineering, ed. 23, p. 1477–1491, 1999.

YUAN, W., HANSEN, A. C., ZHANG, Q. **Predicting the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels**. Fuel, v.88, p. 1120, 2009.

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