

PRODUÇÃO DE BIODIESEL ATRAVÉS DO ÓLEO DE MICROALGAS “MONORAPHIDIUM”, COM CATALISADOR HETEROGÊNEO EM CONSONÂNCIA COM TRANSESTERIFICAÇÃO IN SITU

Magno Régis de Souza Oliveira¹

Aruzza Mabel de Moraes Araújo²

Amanda Duarte Gondim³

INTRODUÇÃO

As fontes de energias renováveis estão cada vez mais sendo requisitadas, como forma de desenvolvimento energético sustentável no mundo atual, devido à urgência no combate aos efeitos ambientais nocivos causados pela emissão de gases do efeito estufa (principalmente CO₂), promovidos pela queima de fontes de energia fósseis (carvão mineral e petróleo) (PIVA, 2010). Diante desse cenário crítico e da necessidade de produção de energia limpa, o Brasil se esforça na produção de biocombustíveis, em destaque o biodiesel, porém atualmente se limita a depender de uma matéria-prima principal, a “soja”, como fonte de produção do biodiesel. De acordo com o boletim DCR de 2012, só no mês de outubro 72,7% do biodiesel brasileiro foi produzido pela mesma, distando-se significativamente em relação ao sebo bovino (17,1%) e o óleo de algodão (6,6%). Em contrapartida a essa limitação, as microalgas surgem como uma fonte viável de biomassa para a produção de biocombustíveis (FRANCO, I e CRUZ. R. S./ TEIXEIRA, 2013).

As microalgas possui uma gama de vantagens, dentre elas, produtividade estimada de 10 a 100 vezes às matérias-primas tradicionais (Soja); capacidade alta no sequestro de CO₂ atmosférico e principalmente produção de altas taxas de lipídios e carboidratos, substâncias essas aproveitadas na produção de biodiesel e bioetanol respectivamente (“microalgas”, IV). O processo de conversão conhecido como “Transesterificação in-situ”, diminui drasticamente o custo de produção do biodiesel em relação ao método tradicional, pois a extração e a reação

¹ Graduando do Curso de **Química do Petróleo** da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, magnorgis@bol.com.br;

² Professor Orientador: Doutora em Ciência e Engenharia do Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - RN, aruzza.araujo@ufrn.br;

³ Professor Orientador: Doutora em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - RN, amandagondim.ufrn@gmail.com

de conversão dos lipídios algais ocorre em uma única etapa (CHANG C.-H., 2020). O catalisador heterogêneo utilizado na reação dos lipídios contribui ainda mais na redução de custos e nos impactos ambientais, pois poupa etapas de separação do mesmo com os produtos, pode ser reutilizado e minora a produção de efluentes (DI SÉRIO, TESSER, et al., 2008).

A união do processo de conversão in-situ e catalisador heterogêneo com o óleo de microalgas “monoraphidium”, para obter a máxima otimização em redução de custos e preservação do meio ambiente, por meio de redução de efluentes, torna o projeto um forte candidato viável no desenvolvimento industrial de biocombustíveis num futuro próximo.

METODOLOGIA (OU MATERIAIS E MÉTODOS)

Foi executado uma busca sistemática durante o mês de julho de 2020, empregando os seguintes descritores: 1-Microalgae oil biodiesel and heterogeneous catalyst; 2-biodiesel and monoraphidium microalgae, onde as palavras: biodiesel, oil microalgae, heterogeneous catalyst e monoraphidium microalgae, estão correlacionadas de acordo com o interesse de investigação do estudo. A base de dados investigada foi PERIÓDICOS CAPES/MEC. Foram encontrados 497 materiais no total, sendo 465 para o descritor 1 e 32 materiais para o descritor 2 dentro do período dos últimos 5 anos. Dos 465 materiais do descritor 1, o critério de inclusão “revisado por pares” refinou a busca para 389 materiais, refinando mais com o critério “biodiesel fuel”, passou para 159 materiais e com o refino final de “artigos”, o quantitativo passou para 155 materiais. Desses 155 foram selecionados 14 artigos que correlacionassem as palavras como o descritor 1 “Microalgae oil biodiesel and heterogeneous catalyst”. O descritor 2 com 32 materiais, refinou-se com “revisado por pares” e passou para 23 materiais, sendo escolhido 2 materiais que relacionassem com o descritor 2 “biodiesel and monoraphidium microalgae”.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Microalgas

As microalgas são micro-organismos que realizam a fotossíntese oxigênica, através de suas clorofilas e outros pigmentos fotossintéticos. Elas podem ser divididas em dois grupos, os procariontes (Cyanophyta e prochlorophyta) e os eucariontes (Chlorophyta, Rhodophyta, etc.), seu habitat são mares, rios e lagos e também podem ser encontradas no solo (DERNER, OHSE, et al., 2006).

Métodos de cultivo

Segundo (FRANCO, I e CRUZ. R. S./ TEIXEIRA, 2013) as microalgas produzem compostos orgânicos, tais como: proteínas, ácidos nucleicos, lipídios e polissacarídeos, por meio de cultivos fotoautotrófico, heterotrófico e mixotrófico. A diferença desses três modos de cultivo, está na obtenção de energia e carbono por diferentes fontes. Na autotrófica as células da microalgas absorvem a energia da luz solar e utilizam o carbono do CO₂ atmosférico, no heterotrófico a energia e o carbono são retirados de compostos orgânicos e no mixotrófico são utilizadas ambas as fontes de luz, CO₂ e compostos orgânicos e inorgânicos. O sistema de cultivo de microalgas em grande escala, podem ser aberto ou fechado, sendo uns do tipo pista de corrida conhecido como raceways e outro conhecido como fotobiorreator, respectivamente (SILVA, 2013).

Produção de lipídios

O biodiesel pode ser produzido através da conversão dos lipídios contidos nas células das microalgas e a viabilidade econômica da produção deste biocombustível, pode ser alcançada com a aplicação de situações que causem stress na cultura durante seu cultivo, direcionadas a obtenção de maior teor de lipídios em suas células (FRANCO, I e CRUZ. R. S./ TEIXEIRA, 2013).

De acordo com (MANDAL e MALLICK, 2009), foram testadas vários fatores causadores de stress, como variação de PH, tensões de calor e resfriamento, presença de fortes metais, deficiências de N e P etc., e os resultados mostraram que a deficiência em N e P, foi o que mais influenciou na produção lipídica algal. A microalga utilizada neste estudo “*Scenedesmus obliquus*”, apresentou um aumento considerável na produção de lipídios de 43%(dcw) e 29,5%(dcw), após a aplicação da mesma em um meio com deficiência de N e P por 7 e 3 dias, respectivamente.

Colheita secagem e extração

Após esse processo de cultivo e suas especificidades, a colheita e secagem da biomassa em conjunto com a extração de seu óleo são as etapas mais onerosas na produção de biodiesel, variam de 3,3% até 30% do custo de produção do biodiesel. Os métodos de colheita podem ser por filtração, centrifugação e floculação, sendo o mais comumente usado o de centrifugação. A escolha do método depende da espécie de cultura utilizada e do tipo de cultivo (FRANCO, I e CRUZ. R. S./ TEIXEIRA, 2013). O processo de secagem pode ser feito por spray-drying, drum-drying e sun-drying (SILVA, 2013). Segundo (DESHMUKH S., 2019) a extração do óleo de microalgas pode ser feita de várias maneiras, tais como,

extração por solvente orgânico; extração assistida por ultrassom (EAU); extração assistida por micro-ondas (MAE); extração de fluido supercrítico (SCF); extração com líquidos iônicos.

A extração com solvente orgânico é o método mais primitivo de todos e consiste em duas formas de execução, a primeira com um solvente único (soxhlet), sendo o hexano o mais utilizado e a segunda com cossolventes Bligh e Dyer (clorofórmio/metanol, proporção 1:2). A extração com cossolventes é mais eficiente em comparação com o soxhlet, pois o solvente polar quebra as ligações de hidrogênio entre o lipídio polar e a proteína da parede celular, tornando-a mais porosa, facilitando assim a penetração do solvente apolar e a extração dos lipídios. Os dois modos soxhlet e bligh e dyer se fundamentam no princípio químico da difusão (DESHMUKH S., 2019).

Conversão em biodiesel

Após a extração lipídica microalgal, é realizada o processo de conversão do óleo em biodiesel. Em concordância com (SUAREZ, SANTOS, et al., 2009), existem várias opções para essa conversão como esterificação, hidroesterificação, transesterificação tradicional e transesterificação in-situ dentre outros. Em todas essas opções a conversão consiste na reação do óleo normalmente composto por tri-ésteres e ácidos graxos com um álcool (metanol, etanol, etc.) na companhia de catalisador, resultando na formação dos produtos, como ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos e glicerina.

Transesterificação in-situ

A transesterificação in-situ catalisada baseia-se na execução da ruptura das células microalgais, extração de seus lipídios e conversão em biodiesel em uma única etapa, com as microalgas em interação direta com um solvente na presença de um catalisador específico. A grande vantagem desse processo de conversão em relação aos outros é a redução de custos, visto que, a etapa de ruptura e extração que são feitas separadamente em outros métodos, são as etapas mais onerosas no processo de obtenção do biodiesel. Os fatores que determinam o rendimento na produção de biodiesel através da transesterificação in-situ são o tipo e quantidade de catalisador, tipo e volume de co-solvente e um solvente de extração, duração de reação,

umidade na biomassa microalgal, temperatura de reação e ademais o rendimento do biodiesel é afetado pela espécie de microalgas (NAGAPPAN S., 2019).

Catalisador

Os catalisadores utilizados nestas reações de transesterificação, esterificação, hidroesterificação e transesterificação in-situ, geralmente são homogêneos, mas também podem ser heterogêneos e ambos podem ser básicos ou ácidos. Os catalisadores homogêneos básicos, são mais comumente usados, devido a sua rapidez na reação e eficiência. Contudo os catalisadores homogêneos ácidos, embora sejam cerca de 4000 vezes mais lento na reação, eles obtém vantagens significativas como, resistência aos AGLs do substrato (óleo microalgal), não produz sabão e tem capacidade de catalisar reações de éster/transesterificação ao mesmo tempo. Já os catalisadores heterogêneos chamam a atenção ultimamente tanto em questões técnicas quanto ambientais, por causa de seus benefícios como a facilidade de separação do produto de reação, a chance de reutilização do mesmo em outras reações, alta pureza em seus produtos de reação, mínima geração de resíduos com a dispensa da lavagem do produto, de acordo com (RAFAEL A. SOLDI, 2007). Além disso, catalisadores heterogêneos tem a capacidade de executar a reação de transesterificação e esterificação ao mesmo tempo, impedindo assim a etapa de pré-esterificação (VELJKOVIC VB, 2012).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A exigência de se desenvolver formas de produção de energia limpa por força das condições climáticas atuais, torna o desenvolvimento de novas tecnologias de produção de biocombustíveis como o biodiesel em algo próspero de curto e médio prazo. Essas tecnologias de conversão também ajudam no aperfeiçoamento dos métodos convencionais, preenchendo lacunas e tornando-os viáveis para a produção em larga escala.

Nesse cenário então entra a transesterificação in-situ com catálise heterogênea de biomassa microalgal com alto potencial de rendimentos lipídicos, onde ocorre a ruptura, extração e conversão em uma só etapa. A junção dessas três etapas convencionais em uma, torna o processo global menos oneroso. Embora uma série de tipos de catalisadores possam ser utilizados neste processo, tais como, homogêneos ácidos e básicos, os catalisadores heterogêneos ácidos ou básicos são favorecidos por contribuir ainda mais na otimização do

processo em questões técnicas, econômicas e ambientais, pois possuem vantagens como sua reutilização, fácil separação dos produtos de reação, mínima geração de resíduos com a dispensa da lavagem do produto, dentre outros.

Portanto a união da transesterificação in-situ com catalisador heterogêneo em óleo de microalgas, se torna um método otimizado com grandes chances de viabilidade industrial na produção de biodiesel, embora careça de mais estudos complementares.

Palavras-chave: Transesterificação in-situ, Catalisador heterogêneo, Microalgas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto de Química da UFRN pelo fomento à pesquisa e ao PRH-37.1/ANP-FINEP pelo financiamento.

REFERÊNCIAS

- “MICROALGAS”. **Embrapa Agroenergia em Revista**, n. 10, p. 9, IV.
- CHANG C.-H., W. H.-Y. . C. B.-Y. . T. C.-S. In situ catalyst-free biodiesel production from partially wet microalgae treated with mixed methanol and castor oil containing pressurized CO₂. **Journal of Supercritical Fluids**, p. 157, 2020.
- DERNER, R. B. et al. Microalgae, products and applications. **Ciência Rural**, v. 36, p. 1959-1967, 2006.
- DESHMUKH S., K. R. . B. K. Microalgae biodiesel: A review on oil extraction, fatty acid composition, properties and effect on engine performance and emissions. **Fuel Processing Technology**, v. 191, p. 232-247, 2019.
- DI SÉRIO, M. et al. **Energy Fuels**, v. 22, p. 207, 2008.
- FRANCO, A. L. C.; I, L. P.; CRUZ, R. S./ TEIXEIRA, C. M. L. / J. A. A. / M. R. S. **Quim. Nova**, Revisão; v. 36, n. 3, p. 437-448, 2013.
- MANDAL, S.; MALLICK, N. Microalga *Scenedesmus obliquus* as a potencial source for biodiesel production. **Appl Microbiol Biotechnol**, v. 84, p. 281-291, 2009.
- NAGAPPAN S., D. S. . T. P.-C. . D. S. . D. H.-U. . P. V. K. Passive cell disruption lipid extraction methods of microalgae for biofuel production – A review. **Fuel**, v. 252, p. 699-709, 2019.
- PIVA, R. B. *Economia Ambiental sustentável: os combustíveis fósseis e as alternativas energéticas*, TCC (Graduação de Ciências Econômicas), Porto Alegre UFRGS, 2010.
- RAFAEL A. SOLDI, A. R. S. O. L. P. R. . M. A. F. C.-O. *New heterogeneous acid catalysts in the synthesis of biodiesel*, 2007.
- SILVA, G. S. **Extração de óleos de microalgas para produção de biodiesel**, Paraná (UFP), 2013. pag 8-24.
- SUAREZ, P. A. Z. et al. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Quim. Nova**, v. 32, p. 768-775, 2009.
- VELJKOVIC VB, A. J. . S. O. Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 2, p. 1193-1209, 2012.

Formato: o arquivo deverá ser anexado no formato PDF, com tamanho máximo de 2MB. O uso do papel timbrado/template do evento é obrigatório!