

Monografia de Graduação

QUANTIFICAÇÃO DE LIPÍDIOS PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DO CULTIVO DA MICROALGA *Isochrysis Galbana*

Zaniel Souto Dantas Procópio

Natal, fevereiro de 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**QUANTIFICAÇÃO DE LIPÍDIOS PARA PRODUÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DO CULTIVO DA MICROALGA
*Isochrysis Galbana***

Zaniel Souto Dantas Procópio

**Trabalho de conclusão de curso
apresentado à Universidade
Federal do Rio Grande do Norte
como parte dos requisitos para
obtenção do título de Engenheiro
Químico.**

Área de Concentração:

Engenharia Química

Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho
Orientador

Prof^a. Dr^a. Ofélia De Queiroz F. Araújo
Co-Orientadora

*Natal – RN
Fevereiro de 2012*

RESUMO

A concentração de gases do efeito estufa na atmosfera vem aumentando demasiadamente desde a era pré-industrial. Esse aumento tem provocado o aquecimento global causando a elevação da temperatura média do planeta. Atualmente, o excesso de CO₂ resulta principalmente da queima de combustíveis fósseis, em especial o petróleo. A capacidade de remoção de CO₂ do meio ambiente, realizado pelas microalgas durante o processo de fotossíntese, pode ser considerada como um eficiente processo de redução deste gás da atmosfera, os nutrientes empregados no cultivo de microalgas, carbono e nitrogênio, representam também componentes importantes capazes de reduzir a quantidade utilizada de meio inorgânico, sem perda de produtividade, podendo ser usado como um artifício para tornar mínimo os custos de produção.

As microalgas têm sido apontadas como um processo biológico alternativo, tendo em vista o seu potencial de fixação de CO₂. Através da realização da fotossíntese as microalgas fixam o CO₂ transformando em carboidratos e lipídios. A biomassa produzida pode ser aplicada na produção de biocombustíveis, tais como biodiesel, gás de síntese, biogás dentre outros. De acordo Gavrilescu, Chisti (2005), a ideia de usar microalgas como fonte de combustível não é nova. Contudo, para diferentes ambientes e espécies, a rentabilidade e eficiência no uso de microalgas como matéria-prima para o biodiesel, a possibilidade de utilizá-las com esta finalidade foi recentemente demonstrada (BELARBI et al, 2000; SANCHEZ MIRÓN et al, 2003 apud NASCIMENTO et al, 2009).

O objetivo do projeto é analisar as variáveis que influenciam nos níveis de produção de lipídios obtidos da microalga *Isochrysis galbana* e definir assim, suas capacidades de produção de biocombustíveis, considerando suas propriedades de biofixação de CO₂, de uma forma que, por meio do desenvolvimento desta tecnologia, seja possível diversificar a matriz energética brasileira e minimize o efeito estufa. Para execução do processo proposto serão utilizadas diferentes modalidades de radiação concentradas, as quais atuarão sobre as microalgas como fonte energética, sendo elas a solar e a artificial. A tecnologia do reator será desenvolvida considerando os objetivos do projeto, fabricação e montagem do equipamento, testes, modelagem e otimização.

Palavras Chaves: Microalga, *Isochrysis Galbana*, Biomassa, Biocombustível.

ABSTRACT

The concentration of greenhouse gases in the atmosphere has increased too much since pre-industrial. This increase has caused global warming causing the rise in global average temperature. Currently, the excess CO₂ results primarily from burning fossil fuels, especially oil. The ability to remove CO₂ environment performed by the microalgae in the process of photosynthesis, can be considered an effective reduction process of this gas atmosphere, the nutrient used in the cultivation of microalgae, carbon and nitrogen, are also important components capable used to reduce the amount of inorganic environment without loss of productivity, can be used as a device to make a minimum production costs.

The microalgae have been identified as a biological process alternative in view of their potential for fixation of CO₂. By performing the photosynthetic microalgae fix the transforming CO₂ into carbohydrates and lipids. The biomass produced can be applied in the production of biofuels such as biodiesel, syngas, biogas and others. According Gavrilescu, Chisti (2005), the idea of using microalgae as a fuel source is not new. However, for different environments and species, profitability and efficiency in the use of microalgae as a feedstock for biodiesel, the possibility of using them for this purpose has recently been demonstrated (BELARBI et al, 2000; MIRON SANCHEZ et al, 2003 cited in Nascimento et al, 2009).

The project objective is to analyze the variables that influence production levels of lipids obtained from the microalgae *Isochrysis galbana* and set thus their ability to produce biofuels, considering its properties biofixation CO₂, in a way that, through the development of this technology, it is possible to diversify the Brazilian energy and minimize greenhouse. For the implementation of the proposed process will use different types of radiation concentrated, which will act on microalgae as an energy source, which would be solar and artificial. The reactor technology will be developed considering the objectives of the design, manufacture and assembly of equipment, testing, modeling and optimization.

Keywords: Microalgae, *Isochrysis galbana*, Biomass, Biofuel.

Dedico esta monografia aos meus pais e a minha noiva Aline B. Rachel G..

"Sempre que houver alternativas tenha cuidado. Não opte pelo conveniente, pelo confortável, pelo respeitável, pelo socialmente aceitável, pelo honroso. Opte pelo que faz o seu coração vibrar. Opte pelo que gostaria de fazer, apesar de todas as consequências."

OSHO

SUMÁRIO DO RELATÓRIO DETALHADO

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE GRÁFICOS	XII
1 – INTRODUÇÃO.....	13
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3 – METODOLOGIA	26
3.1 - MICRORGANISMO.....	26
3.2 – MANUTENÇÃO DA <i>ISOCHYSIS GALBANA</i>	27
3.3 - DESCRIÇÃO DE UM EXPERIMENTO TÍPICO.....	31
3.4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5 – CONCLUSÕES	41
6 – CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO.....	43
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:A evolução dos biocombustíveis no Brasil	18
Figura 2: Imagem microscópica da microalga Isochysis Galbana	26
Figura 3: Imagem microscópica da microalga Isochysis Galbana	27
Figura 4: Fotobiorreator	34
Figura 5: Modelo de Cultivo de Microalga	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Produtividade dos mais importantes cereais produtores de biocombustíveis.	22
Tabela 2: Comparação dos sistemas de cultivos de microalgas aberto (lagoa) e fechado (fotobiorreator)	23

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Evolução mensal da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP (2011).....	19
Gráfico 2: Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP.....	20
Gráfico 3: Principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (janeiro/2010 a outubro/2011).....	21
Gráfico 4: Modelo Padrão Guillard f/2 modificado.....	37
Gráfico 5: Modelo Padrão Guillard f/2 modificado.....	38
Gráfico 6: Comparativo entres os diferentes modelos de cultivo.....	38
Gráfico 7: Clorofila a por grama de célula.....	39
Gráfico 8: Clorofila c por grama de célula.....	40
Gráfico 9: Carotenoides por grama de célula.....	40

1 – INTRODUÇÃO

A conservação do planeta e de suas fontes naturais atualmente visa os resultados decorrentes do desenvolvimento industrial desenfreado que ao longo do tempo desgastou suas fontes energéticas. A necessidade de tornar processos produtivos cada vez mais limpos faz com que haja incentivos em pesquisas que busquem matérias-primas e processos sustentáveis. (KOCHEM, 2010)

O crescimento e o desenvolvimento trazem consigo melhoramentos para a vida que não podem ser mensurados. Entretanto, quando esta realidade acontece em um arquétipo desordenado e caótico, onde o poder público e a sociedade não são capazes de controlar as suas necessidades de consumo; não havendo políticas objetivas e leis rigorosas que procurem proteger o meio ambiente, o esgotamento e a devastação dos recursos naturais tornam-se uma certeza para o futuro de um povo.

Segundo Layrargues (2011), a escolha se coloca precisamente entre que tipo de desenvolvimento se deseja implementar de agora em diante, uma vez que, após a criação das tecnologias limpas – a nova vantagem competitiva no mercado –, desenvolvimento e meio ambiente deixaram de ser considerados como duas realidades antagônicas, e passaram a ser complementares.

Desta forma chega-se a um momento onde é necessário realizar uma escolha sobre a maneira com a qual se dará este desenvolvimento, já que, presencia-se atualmente, um modelo insustentável de produção e consumo de bens. Esses sinais de fraqueza crescentes tornaram-se compreensíveis a partir da vivência de problemas econômicos, sociais e ambientais em escala mundial. Ao mesmo tempo, presencia-se uma corrida por cenários alternativos e inovadores que busquem uma elaboração teórico-prática para novos estilos de desenvolvimento.

Diante desta perspectiva, tecnologias de processos de captura de CO₂ vêm sendo pesquisadas e as microalgas têm sido apontadas como um processo biológico alternativo, tendo em vista o seu potencial de fixação de CO₂. Através da realização da fotossíntese, estes microrganismos fixam o CO₂ transformando-o em carboidratos e lipídios. A biomassa produzida pode ser aplicada na produção de biocombustíveis, tais como biodiesel, gás de síntese, biogás dentre outros.

As microalgas pertencem a um grupo muito heterogêneo de microrganismos, predominantemente aquáticos e geralmente microscópicos unicelulares, que podem

formar colônia, com pouca ou nenhuma diferenciação celular. São caracterizadas pela presença de pigmentos, responsáveis por coloração variada e por mecanismo fotoautotrófico. Filogeneticamente, as microalgas são compostas de espécies procarióticas ou eucarióticas, antigas ou mais recentes, conforme o período em que surgiram no planeta (Raven et al., 2001). Esses microrganismos têm sido apontados como um processo biológico alternativo, tendo em vista o seu potencial de fixação de CO₂. Através da realização da fotossíntese as microalgas fixam o CO₂ transformando-o em carboidratos e lipídios. A biomassa produzida pode ser aplicada na produção de biocombustíveis, tais como biodiesel, gás de síntese, biogás dentre outros.

A capacidade de remoção de CO₂ do meio ambiente pelas microalgas durante o processo de fotossíntese pode ser considerada como um eficiente processo de redução deste gás da atmosfera. Os nutrientes empregados no cultivo de microalgas, carbono e nitrogênio, representam também componentes importantes capazes de reduzir a quantidade utilizada de meio inorgânico, sem perda de produtividade, podendo ser usado como um artifício para tornar mínimo os custos de produção.

O objetivo geral do projeto é analisar as variáveis que influenciam nos níveis de produção de lipídios obtidos da microalga *Isochrysis galbana* e definir assim, suas capacidades de produção de biocombustíveis, considerando suas propriedades de biofixação de CO₂, de forma que, por meio do desenvolvimento desta tecnologia, seja possível sugerir uma nova alternativa para diversificar a matriz energética brasileira e minimizar o efeito estufa. O estudo ainda tem por objetivo a construção de um modelo de fotobiorreator para realização de experimentos no tocante ao crescimento de microalgas.

Para execução do processo proposto serão utilizadas diferentes modalidades de radiação concentradas, as quais atuarão sobre as microalgas como fonte energética, sendo elas a solar e a artificial. A tecnologia do reator foi desenvolvida considerando os objetivos do projeto, fabricação e montagem do equipamento, testes, modelagem e otimização.

Além disso, tem-se como objetivos específicos desenvolver a tecnologia do fotobiorreator. A cinética da reação será investigada formulando as leis de velocidade apropriadas e os parâmetros cinéticos associados serão determinados experimentalmente em estudos termogravimétricos em laboratório. As informações termodinâmicas e cinéticas definirão as restrições a serem impostas no projeto e na operação eficiente do reator químico.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O pensamento ecológico atualmente não se situa mais entre desenvolvimento ou proteção do meio ambiente. A escolha se coloca precisamente entre que tipo de desenvolvimento se deseja implantar de agora em diante, uma vez que, após a criação de tecnologias limpas, desenvolvimento e meio ambiente deixaram de ser considerados como duas realidades antagônicas, e passaram a ser complementares.

Verifica-se, em todos os foros de debate, documentos oficiais e publicações científicas, o uso indiscriminado do conceito desenvolvimento sustentável, termo definitivamente legitimado e absorvido pela comunidade ambientalista após a Conferência do Rio. Julga-se que ocorreu uma evolução conceitual do ecodesenvolvimento para o desenvolvimento sustentável e, portanto, ambas as expressões poderiam ser consideradas e utilizadas como sinônimo. Mas, esses conceitos apresentam algumas diferenças.

O conceito ecodesenvolvimento nasceu em junho de 1973, consistia na definição de um estilo de desenvolvimento adaptado às áreas rurais do Terceiro Mundo, baseado na utilização criteriosa dos recursos locais, sem comprometer o esgotamento da natureza, pois nestes locais ainda havia a possibilidade de tais sociedades não se engajarem na ilusão do crescimento mimético. Com a Declaração de Cocoyoc no México em 1974, também as cidades do Terceiro Mundo passam a ser consideradas no ecodesenvolvimento. O termo foi proposto por Maurice Strong e, em seguida, ampliado pelo economista Ignacy Sachs, que, além da preocupação com o meio ambiente, incorporou as devidas atenções às questões sociais, econômicas, culturais, de gestão participativa e ética.

Como uma derivação do conceito, surgiu a ideia de desenvolvimento sustentável. Em 1983, a Assembléia Geral do ONU criou a Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (CMMAD), presidida pela a então primeira-ministra da Noruega, Gro Harlem Brundtland, que adotou o conceito de Desenvolvimento Sustentável em seu relatório *Our Common Future* (Nosso Futuro Comum), também conhecido como Relatório Brundtland. Esse relatório tinha como objetivo: “Propor estratégias ambientais de longo prazo para se obter um desenvolvimento sustentável por volta do ano 2000 e daí em diante; recomendar maneiras para que a preocupação com o meio ambiente se traduza em maior cooperação

entre os países em desenvolvimento e entre países em estágios diferentes de desenvolvimento econômico e social e leve à consecução de objetivos comuns e interligados que considerem as inter-relações de pessoas, recursos, meio ambiente e desenvolvimento”. O conceito de desenvolvimento sustentável foi definitivamente incorporado como um princípio durante a Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento - a Cúpula da Terra de 1992 (Eco-92) - no Rio de Janeiro.

Em sua essência, o desenvolvimento sustentável também busca o equilíbrio entre proteção ambiental e desenvolvimento socioeconômico e serviu como base principal para a formulação do documento Agenda 21 Global, com o qual mais de 170 países se comprometeram. A premissa básica do Relatório Brundtlan é: Independente da existência de atores sociais implicados na responsabilidade da degradação ambiental, a busca de soluções seria uma tarefa comum a toda humanidade.

Dessa forma o desenvolvimento sustentável propõe, dentre outras medidas, que se realize uma reflexão acerca dos insumos que são utilizados como suprimento da base energética mundial.

É significativo destacar que o consumo de petróleo tem se intensificado nos últimos anos. O Anuário 2011 da ANP constatou que em 2010, o consumo mundial de petróleo foi 3,2% superior a 2009, totalizando 87,4 milhões de barris/dia. Essa situação reflete um modelo cultural econômico baseado na exploração de combustíveis fósseis para suprir a matriz energética contemporânea.

Contudo, é mister ponderar que a combustão secundária a utilização dos derivados de petróleo gera diversos impactos negativos ao meio ambiente e sociedade, incluindo a intensificação do aquecimento global devido a emissão de gases estufa; alteração da composição físico, química e biológica do ar; como também, promoção de diversos problemas de saúde, abrangendo complicações pulmonares e cardiovasculares.

Considerando as estimativas que direcionam a uma futura escassez do petróleo em âmbito mundial, o Brasil vem desenvolvendo tecnologias voltadas para produção e uso de fontes renováveis de energia.

O Programa Brasileiro de Biocombustíveis criou, através da Portaria MCT 702 de 30 de outubro de 2002, o Programa Probiodiesel que, juntamente com o Proálcool, firma-se como uma forte perspectiva na matriz energética brasileira (NASCIMENTO et al, 2007).

A sustentabilidade de um programa como este, além das dificuldades de cunho tecnológico, tem, na vertente ecológica, outro desafio, cujo alcance depende também da

formação de um profissional capaz de atuar na solução de problemas relacionados com aspectos ambientais que perpassam todos os elos das cadeias produtivas de bioenergia (NASCIMENTO et al, 2007).

A sociedade contemporânea se encontra, então, diante de um novo conjunto de fatores sociais, políticos, econômicos e tecnológicos capazes de transformar, com grande magnitude, a maneira com a qual o desenvolvimento é produzido, aperfeiçoado e compreendido em nosso meio.

Sendo assim, diante da necessidade de renovação da matriz energética mundial, trazem-se como alternativa, os biocombustíveis, definidos como derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2011).

Consoante a ANP, no Brasil, cerca de 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos são renováveis. Nos outros países do mundo, 86% da energia vêm de fontes energéticas não-renováveis. Diante dessa realidade energética, o Brasil se enquadra como pioneiro mundial no uso de biocombustíveis, alcançando uma posição almejada por muitas nações que buscam fontes renováveis de energia como alternativas estratégicas ao petróleo.

A figura 1 reporta a evolução dos biocombustíveis no Brasil, trazendo consigo uma reflexão acerca das crises referentes ao uso do petróleo, assim como, ao advento da produção e de políticas favoráveis aos biocombustíveis.

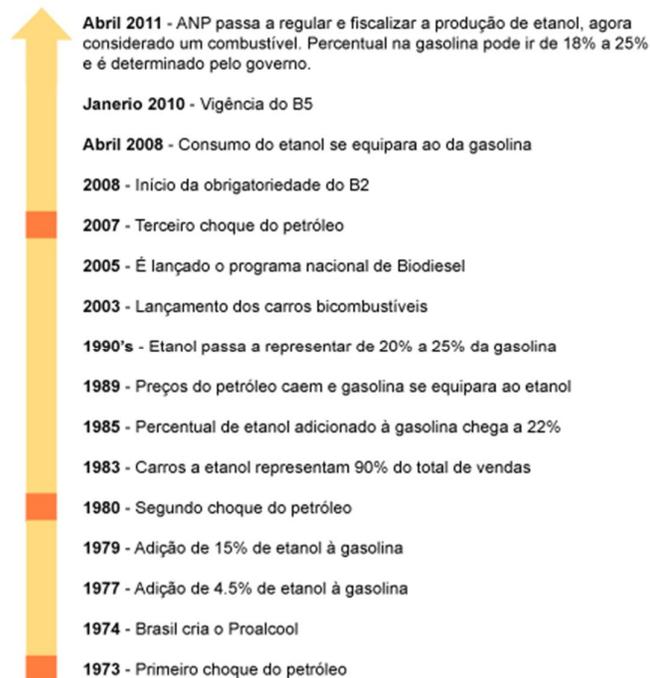


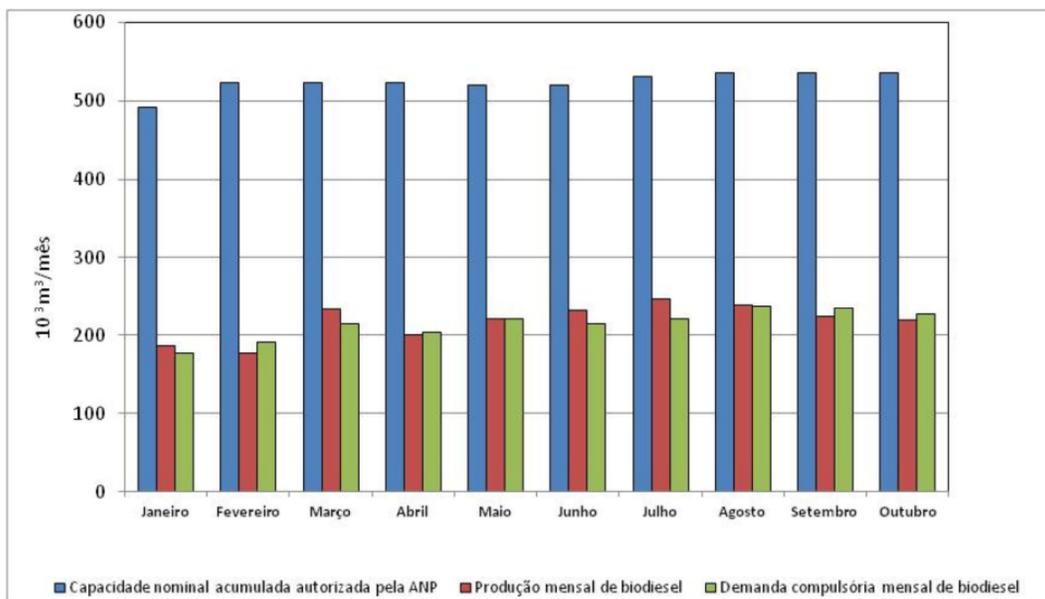
Figura 1: A evolução dos biocombustíveis no Brasil
 Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2011.

A Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e ampliou a competência administrativa da ANP, que passou desde então a denominar-se Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e assumiu as atribuições de especificar e fiscalizar a qualidade dos biocombustíveis e garantir o abastecimento do mercado, em defesa do interesse dos consumidores. A Agência também executa as diretrizes do Conselho Nacional de Política Energética para os biocombustíveis (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, 2011).

Os biocombustíveis apresentam capacidade poluente reduzida em virtude de emitirem menos compostos do que os combustíveis fósseis no processo de combustão dos motores e também porque seu processo de produção tende a ser mais limpo. Na comparação com o diesel de petróleo, o biodiesel também tem significativas vantagens ambientais. Estudos do National Biodiesel Board (associação que representa a indústria de biodiesel nos Estados Unidos) demonstraram que a queima de biodiesel pode emitir em média 48% menos monóxido de carbono; 47% menos material particulado (que penetra nos pulmões); 67% menos hidrocarbonetos (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, 2011).

Ponderando as vantagens da produção do biodiesel, ressalta-se compreender a caracterização da produção deste insumo no Brasil. O gráfico 1 representa a evolução mensal da produção em análise, a seguir:

Gráfico 1: Evolução mensal da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP (2011).

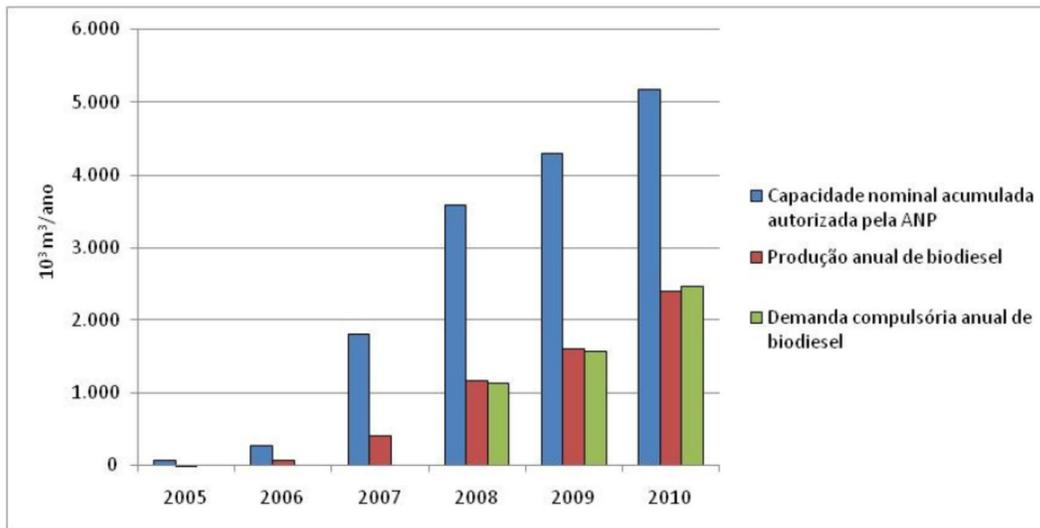


Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2011.

O gráfico 1 ilustra que a ANP permite uma produção significativa de biocombustíveis no Brasil, considerando metas acima de 500.000 m³ desse produto por mês. Contudo, observa-se que a produção nacional ainda se encontra em quantidades inferiores àquelas preconizadas pela referida empresa. Desse modo, é possível observar que as condições estabelecidas pela ANP são favoráveis às tecnologias produtoras de biocombustíveis, e que o cenário nacional apresenta demanda importante desse produto para o seu mercado.

O gráfico 2, a seguir, reafirma a realidade da produção dos biocombustíveis nacionais, quando traz:

Gráfico 2: Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP

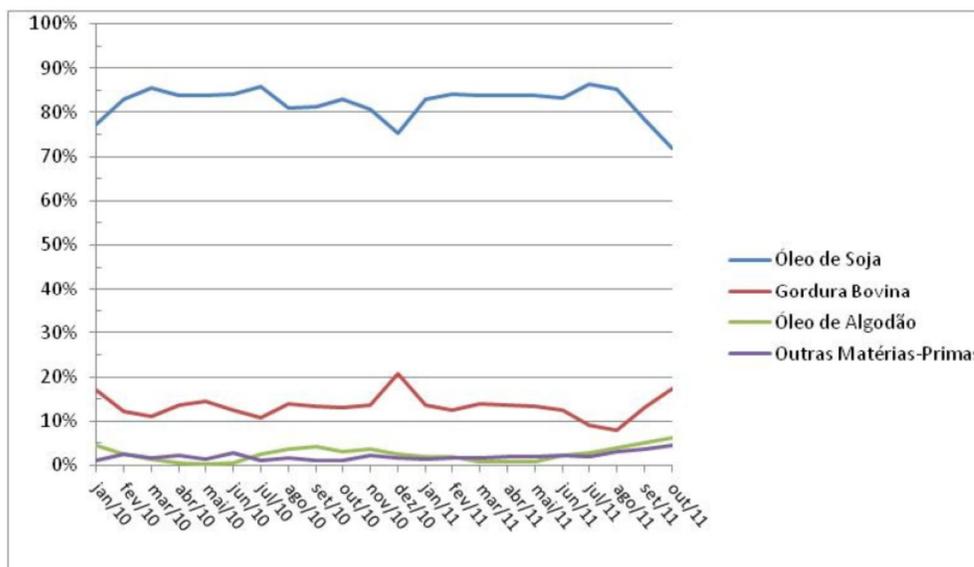


Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2011.

Conforme interpretação do gráfico constata-se que a demanda de biocombustíveis autorizada pela ANP assume evolução positiva a cada ano, o que se traduz no aumento da capacidade acumulada, da produção anual, assim como, na demanda compulsória de biodiesel. Contudo, é perceptível a necessidade de incrementar a produção de biocombustíveis.

As matérias-primas mais utilizadas para a produção do biodiesel são retratadas no gráfico 3:

Gráfico 3: Principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (janeiro/2010 a outubro/2011)



Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2011.

Os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol extraído de cana-de-açúcar e, em escala crescente, o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais e adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis.

Frente esse cenário, considera-se que o cultivo de microalgas para produção de biodiesel se insere na condição de “outras matérias-primas”, e apesar de ser menos utilizada na produção de biocombustíveis em relação às matérias-primas retratadas no gráfico, aponta para uma tendência em importante crescimento.

As microalgas são organismos microscópicos fotossintetizantes que crescem rapidamente e em diferentes condições ambientais devido a sua estrutura celular simples, unicelular ou multicelular (Mata et al, 2009). O cultivo de microalgas pode ser considerado um sistema biológico muito eficiente no armazenamento de energia solar, através da produção de compostos orgânicos via processo fotossintético, sendo que a maioria das espécies apresenta crescimento mais rápido que as plantas terrestres, possibilitando maior rendimento de biomassa (Vonshak, 1990).

As plantas apresentam composição química diferenciada para cada órgão, já as microalgas são organismos unicelulares, apresentando a mesma composição química em toda a biomassa numa cultura (Raven et al., 2001), estes microrganismos são ainda fontes de macronutrientes, vitaminas e elementos-traço que influenciam o valor

nutricional de herbívoros aquáticos, pois são ricas fontes de proteínas, carboidratos e especialmente ácidos graxos essenciais (Hoff & Snell 1987; Whyte *et al.* 1989; De Pauw & Persoone 1988; Valenzuela-Espinoza *et al.* 2002; Rocha 2003).

A composição das microalgas são fundamentalmente carboidratos, lipídeos e proteínas. As proporções de lipídeos presente nesses microrganismos, de acordo com a literatura, variar normalmente de 5% a 75% em porcentagem de biomassa seca, a depender da microalga em questão, sendo que, as espécies estudadas em sua maioria apresentam em torno de 20% a 50% de lipídeos. Os triglicerídeos das microalgas conhecidas apresentam composição em ácidos graxos (14 a 22 átomos de carbono) semelhante a dos óleos vegetais usados na produção de biodiesel (METTING, 1996; SPOLAORE *et al.*, 2006; SONG *et al.*, 2008; MATA *et al.*, 2009).

Conforme Nascimento *et al* (2009), existem diversos benefícios associados ao cultivo de microalgas. Pode-se considerar as vantagens relacionadas à alta eficiência de conversão fotossintética; ao fornecimento de uma produção mais alta por hectare, quando comparadas com outros tipos de culturas; à obtenção da alta taxa de seqüestro de CO₂; à produção contínua durante o ano, atingindo um alto rendimento na obtenção de óleo, com reduzido uso de água; além de uma variação da composição da biomassa e da quantidade de óleo produzido por alteração de parâmetros de cultivo.

De acordo com Teixeira *et al* (2007), “as microalgas comparadas a outras matérias primas produtoras de óleo apresentam uma elevadíssima produtividade (dezenas de ton.ha/ano), sendo, portanto, uma matéria-prima capaz de suprir a totalidade do necessário em biodiesel.” Tal afirmação pode ser ponderada a partir da tabela 1 abaixo:

Crop	Oil Yield Gallons/acre
Corn	18
Cotton	35
Soybean	48
Mustard seed	61
Sunflower	102
Rapeseed/Canola	127
Jatropha	202
Oil palm	635
Algae (10 g/m ² /day at 15% TAG)	1,200
Algae (50 g/m ² /day at 50% TAG)	10,000

Tabela 1: Produtividade dos mais importantes cereais produtores de biocombustíveis.

Fonte: NREL (National Renewable Energy Laboratory)

Estudos estão sendo desenvolvidos no intuito de converter lipídios, extraídos das microalgas em biocombustíveis, substitutos ao combustível fóssil derivado do petróleo (Brown & Zeiler 1993).

Atualmente os cultivos estão sendo estudado em um equipamento específico, o fotobiorreator, que visa alcançar o máximo de produção tolerado por estes microrganismos, o cultivo ocorre em um sistema fechado, que pode ser na forma de painéis achatados ou em serpentinas, espirais ou cilindros, podendo ser também cultivado em tubos de plástico, vidro ou policarbonato. Os cultivos realizados em fotobiorreatores possuem melhores condições de controle já que é possível determinar as condições de cultivo (quantidade dos nutrientes, temperatura, iluminação, pH e outros.), isto implica uma elevada produtividade, viabilizando a produção comercial de uma série de compostos de elevado valor (TREDICI, 2004). Portanto, a seleção de espécies e de condições de cultivo para as espécies selecionadas, em função da quantidade e qualidade do óleo produzido, se constitui de etapas importantes para a inovação, que consiste na produção de biomassa algal como matéria- prima para biocombustíveis (BANERGEE ET AL., 2002; ETZGER; LARGEAU, 2005; GUSCHINA ;HARWOOD, 2006). Um comparativo do modelo de cultivo e custo pode ser analisado diretamente pela tabela 2 abaixo.

Parâmetros	Tanques (lagoas) abertos	Fotobiorreatores (sistemas fechados)
Custo de implantação	Baixo	Alto
Custo de operação	Baixo	Alto
Risco de contaminação	Extremamente alto	Baixo
Controle das espécies	Difícil	Fácil
Evaporação da cultura	Extremamente alta	Insignificante
Eficiência de utilização da luz	Baixa	Alta
Qualidade da biomassa	Baixa	Alta
Reprodutibilidade dos parâmetros de produção	Difícil	Fácil
Controle do processo	Difícil	Fácil
Padronização	Muito difícil	Possível
Ação de chuvas	Afeta diretamente a produção	Insignificante, pois o sistema fechado permite a produção com chuva
Start-up	6 a 8 semanas	2 a 4 semanas
Produtividade de biomassa	Baixa	3 a 5 vezes > lagoa

Tabela 2: Comparação dos sistemas de cultivos de microalgas aberto (lagoa) e fechado (fotobiorreator)
Fonte: Soares, 2010.

De acordo Gavrilesco, Chisti (2005), a ideia de usar microalgas como fonte de combustível não é nova. Contudo, para diferentes ambientes e espécies, a rentabilidade e eficiência no uso de microalgas como matéria-prima para o biodiesel, a possibilidade de utilizá-las com esta finalidade foi recentemente demonstrada (BELARBI et al, 2000; SANCHEZ MIRÓN et al, 2003 apud NASCIMENTO et al, 2009).

Conforme Soares (2010) página 25, a capacidade de produção de biodiesel em comparação com outras matérias primas disponíveis destaca-se por varias vantagens sendo as principais:

- os sistemas de cultivo de microalgas podem ser construídos em solo não arável, não competindo com o solo para a agricultura. O cultivo de microalgas consome menos água do que o cultivo de oleaginosas, pois a água utilizada para o cultivo pode ser reaproveitada após a recuperação da biomassa. Além disso, as microalgas podem crescer em água do mar, que é imprópria para consumo humano;
- a produção de biomassa pode ser combinada com fixação de dióxido de carbono (CO₂) proveniente de gases de exaustão liberados nos processos industriais. Isto contribui para o aumento da produtividade de biomassa microalgal e redução de CO₂ na atmosfera;
- o ciclo de vida das microalgas se completa mais rapidamente do que das plantas terrestres, e dependendo da região e da espécie cultivada, as algas podem produzir o ano inteiro;
- as microalgas são unicelulares, o que permite uma composição uniforme das células de um meio de cultura, o que não ocorre com as oleaginosas, que podem ser divididas em diferentes partes (frutos, folhas, sementes e raízes) com composições variadas.

Apesar dessas vantagens e da flexibilidade (operacional e tecnológica) do sistema de produção de biomassa, as unidades produtivas necessitam de investimentos altíssimos, tanto em relação ao custo de implantação quanto à produção de biomassa (nutrientes, energia, mão-de-obra, separação etc.), além disso, há risco de contaminação dos cultivos (Richmond, 1990 e 2004; Borowitzka, 1994; Molina et al., 1995).

De acordo com a literatura, percebe-se que o cultivo de microalgas tem sua relevância na área de produção de biocombustíveis devido seu significativo potencial energético, associado ao fato de ser uma fonte de energia limpa e por contribuir significativamente para áreas de pesquisas biotecnológicas intermediadas pela Engenharia Química, é visto que os estudos laboratoriais contribuem de forma significativa para uma

tentativa de ampliação de escala dos projetos, de forma a minimizar os custos de produção desta fonte alternativa de energia.

3 – METODOLOGIA

Os experimentos realizados na Universidade Federal do Rio de Janeiro tiveram o intuito de analisar o comportamento da microalga *Isochysis Galbana* a partir de condições de estresse, com variações das quantidades de nitrato e fosfato. O desempenho da microalga foi avaliado através de testes de quantificação de hidrogênio, carbono e nitrogênio presentes na biomassa, por meio também da quantificação da capacidade de produção de lipídios e pelo ganho de biomassa, todos os experimentos foram realizados com a injeção de CO₂ no meio a 0,05 volume de CO₂/volume de ar.

3.1 - Microrganismo

As culturas laboratoriais foram realizadas utilizando a microalga *Isochysis Galbana* proveniente do laboratório H₂CIN da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Abaixo pode-se verificar o modelo estrutural da microalga, através de fotografias microscópicas retiradas em laboratório.

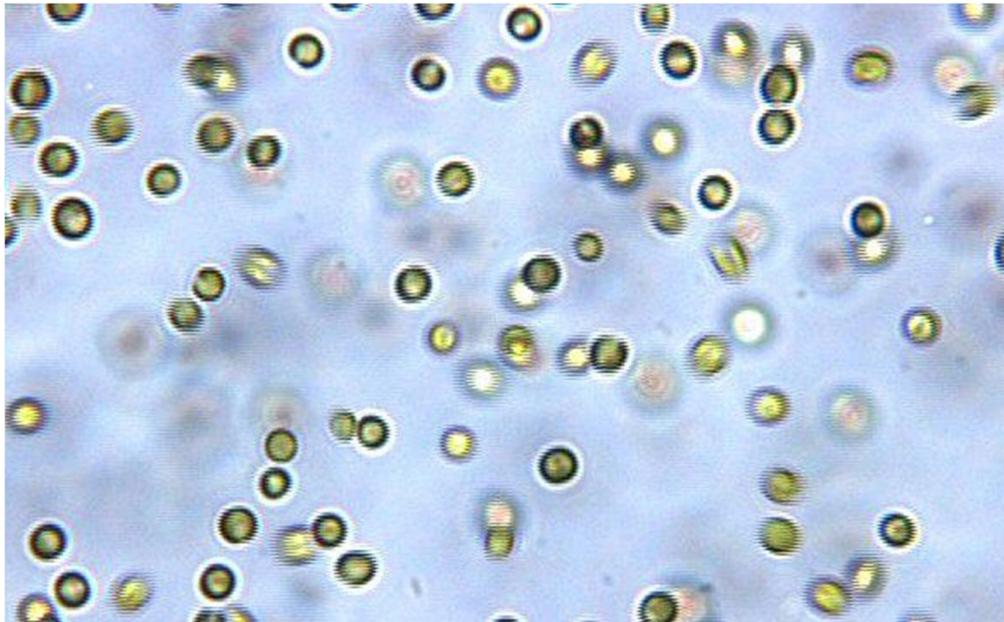


Figura 2: Imagem microscópica da microalga *Isochysis Galbana*
Fonte: Aquaculture (2011)

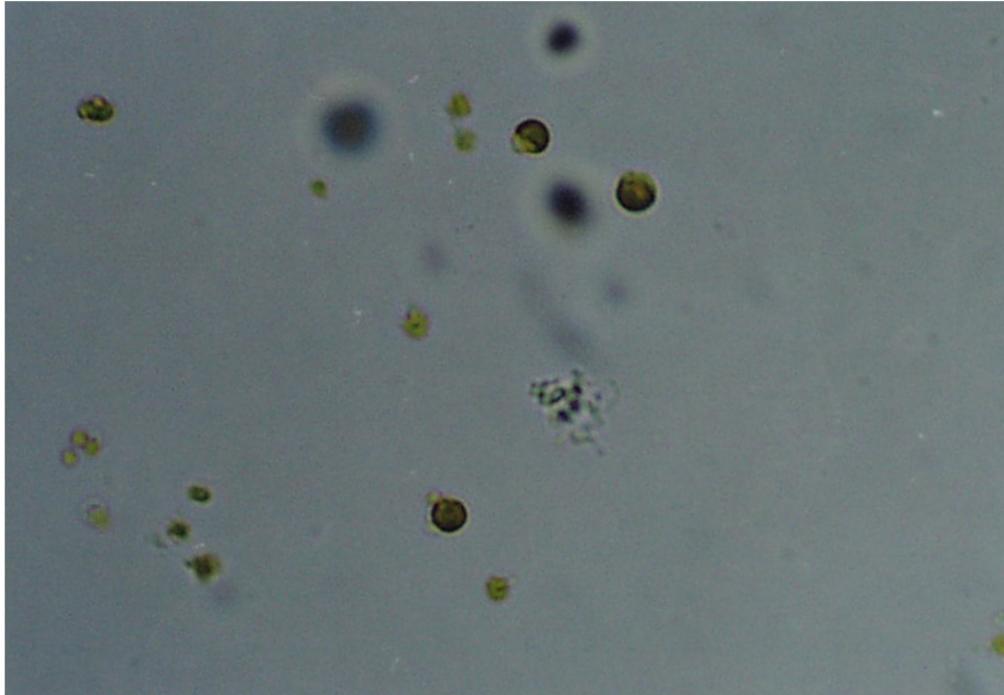


Figura 3: Imagem microscópica da microalga *Isochysis Galbana*
Fonte: Korea Marine Microalgae Culture Center (2002)

3.2 – Manutenção da *Isochysis Galbana*

Inicialmente, o cultivo é realizado com a inserção de cepas das microalgas em questão, para uma análise comparativa de tempo versus crescimento, e frente a isso, será possível definir a qualidade e a funcionalidade do fotobiorreator no tocante às referidas variáveis.

A microalga foi mantida assepticamente em meio de cultivo Guillard f/2 (GUILLARD; RYTHER, 1962; GUILLARD, 1975) modificado. O pH do meio de cultura foi mantido em $8,0 \pm 0,5$, para o cultivo sem a injeção de CO₂ no meio e $6,9 \pm 0,2$, para o meio com injeção CO₂.

O meio de cultivo f/2 contem as seguintes composições:

Soluções Estoques:

- 1 - CuSO₄.5H₂O 0,1 g
- 2 - ZnSO₄.7H₂O 0,2 g
- 3 - CoCl₂.6H₂O 0,1 g
- 4 - MnCl₂.4H₂O 1,8 g

Para cada uma das soluções estoques os sais foram pesados e solubilizados separadamente em 100 ml de água deionizada.

Solução de Metais:

- Na₂EDTA 0,436 g
- FeCl₃ 6H₂O 0,315 g
- Solução estoque 1 0,1 ml
- Solução estoque 2 0,1 ml
- Solução estoque 3 0,1 ml
- Solução estoque 4 0,1 ml

Soluções de Nutrientes:

- NaNO₃ 7,5 g
- NaH₂PO₄. H₂O 0,5 g

Para cada uma das soluções de nutrientes os compostos foram pesados e solubilizados separadamente em 100 ml de água deionizada.

Solução Vitaminas:

- Tiamina 100 mg
- Biotina 0,5 mg
- Vitamina B12 0,5 mg

Para cada uma das soluções de vitaminas os compostos foram pesados e solubilizados separadamente em 100 ml de água deionizada.

- Preparo do meio de cultivo (Água do Mar)

- Material

- Sal Marinho (Ocean Fish) – sem fosfato e sem nitrato

- Nutrientes
- Balão volumétrico
- Membrana de 0,2 μm para filtração
- Bastão de Vidro
- Bequer
- Filtro à vácuo
- Medidor de salinidade modelo RTS-101ATC Instrutherm instrumentos de medição LTDA.

- Procedimento

1. Cálculo da quantidade de sal que será utilizado:

35g de sal marinho para cada litro de água deionizada.

2. Lavagem do Filtro

Antes do início da filtração, filtrar 600 ml de água deionizada para lavagem do filtro e da membrana.

3. Água do mar

Dissolver todo o sal pesado na quantidade calculada de água deionizada, fazendo uso do béquer para o sal e ao poucos vertendo o sal diluído do béquer em um balão.

4. Filtração

Após o preparo do balão com água do mar filtrar toda a solução em filtro pré-lavado. A solução filtrada deve ser transferida para um erlenmeyer contendo uma rolha (feita de algodão e gaze). Filtrar mais 10% do total de água deionizada inicial, para eventuais perdas, essa quantidade deve também ser adicionada ao erlenmeyer.

Ao fim da filtração e transferência da água do mar vedar o erlenmeyer com papel jornal ou revista e fita crepe.

5. Autoclavagem

Autoclavar por 30 minutos a 1 atmosfera o erlenmeyer, mangueiras, rolhas e demais itens necessários para os procedimentos de cultivo e inóculo.

6. Adição de Nutrientes

Assim que for retirada a água do mar da autoclave verificar se a salinidade do meio encontra-se em $\pm 30\%$ caso não esteja adicionar sal até atingir a salinidade necessária, não sendo necessário autoclavar novamente.

Cada amostra deve ser preparada da seguinte forma:

*Vitaminas

0,1 mL de vitaminas \rightarrow 1000 mL de água do mar

*Traço de metais, nitrato e fosfato

1 mL de traços \rightarrow 1000 mL de água do mar

OBS1: As soluções acima devem ser adicionadas a água do mar pós-autoclavagem. O processo de abertura e manuseio do meio deve ser todo realizado na capela de fluxo laminar para evitar possíveis contaminações.

OBS2: Usar álcool para higienizar as mãos antes de qualquer procedimento com o meio de cultivo.

OBS3: Todo o material autoclavado só deve ser aberto dentro da capela de fluxo laminar.

OBS4: Caso seja necessário, devido reincidência de contaminação, pode ser adicionado 0,1% em volume de hipoclorito de sódio com o intuito de deixar o meio mais purificado. (Processo realizado antes da autoclavagem e posterior a filtração.)

7. Inóculo (Pós-adição de substrato)

Coletar uma amostra de um cultivo já preparado (amostra mãe) nas seguintes condições:

Partindo da solução de Stokes, concentração inicial de 70000 células/mL.

$$c_1 v_1 = c_2 v_2$$

C_1 = concentração de células da amostra mãe.

C_2 = concentração inicial desejada para o cultivo.

v_1 = volume x retirado da amostra mãe

v_2 = volume total do novo cultivo.

OBS: Volumes a partir de 2 L necessitam de aeração.

3.3 - Descrição de um experimento típico

Os experimentos seguiram um padrão para todas as análises, conforme enumerado abaixo:

- Inoculo inicial do meio com aproximadamente dez milhões de células/ml;
- Manutenção diária dos nutrientes sob condições específicas de estresse;
- Coleta diária de amostra para quantificação do HCN (hidrogênio, carbono e nitrato);
- Contagem diária da cultura, realizado em microscópio;
- Aumento de 0,03 para 0,05 a injeção de volume de CO_2 por volume de ar no dia 1;
- Coleta de 200 ml de meio nos dias 3 e 6 para quantificação de produção de lipídios;
- Coleta de 1 ml de meio para peso seco nos dias 3 e 6.

3.4 – Procedimento experimental

- Contagem

Diluir amostra do meio em água deionizada para um total de 3 ml, adicionar a solução 25 μ l de lugol acético. Promover agitação vigorosa para separação das células, levar a solução para câmara de fuchs-rosenthal de contagem espelhada, deixar a amostra na câmara em repouso por aproximadamente 5 minutos antes de iniciar a contagem no microscópio.

- Preparo do Lugol acético

Material

10g de KI

10g de I₂ cristalino
100mL de H₂O destilada
100mL de ácido acético glacial

Dissolver o KI em 100 mL de H₂O destilada. Dissolver o I₂ cristalino em 100 mL de Ac. Acético glacial, em seguida misturar as duas soluções, remover eventuais precipitados e guardar em frasco âmbar (manter no escuro) hermeticamente fechado.

- Procedimentos de Obtenção de Lipídios

(2:1 clorofórmio-metanol (v/v))

Deve ser preparado inicialmente duas amostras uma contendo apenas metanol e outra contendo apenas clorofórmio, em um volume total de 15 mL para a soma dos volumes das duas amostras separadas, na proporção de 2:1 clorofórmio-metanol (v/v).

Colete das amostras liofilizadas em torno de 50-60 mg, que devem ser inicialmente homogeneizadas em vortex, em um tubo de ensaio contendo perolas de vidro, somente em metanol (5 mL), durante um período de 5 minutos, as perolas de vidros servem para romper as barreiras da microalga para que o lipídio passe para a solução aquosa.

Após esta etapa deve ser adicionado clorofórmio na relação de 2:1 da adição anterior do metanol totalizando 15 mL. Agora a solução 15 mL de 2:1 clorofórmio-metanol (v/v) deve ser tratada em vortex, em velocidade média, por 5 minutos.

Após trituração (homogeneização vigorosa), a amostra deve ser centrifugada a 4000 RPM por 8 minutos a 4°C, caso não haja centrifuga refrigerada, a centrifugação pode ser realizada em um tempo menor a temperatura ambiente, o sobrenadante pós-centrífuga deve ser transferido para uma proveta graduada e adicionado cloreto de potássio (KCL) 0,88%, o volume do cloreto adicionado corresponde a ¼ do volume do sobrenadante na proveta.

A solução deve ser agitada manualmente com delicadeza (isto é feito invertendo-se as posições da parte superior com a inferior por 3 vezes, para que em seguida seja colocada em repouso por alguns minutos, até que seja observada formação de duas fases distintas, sendo uma superior incolor, contendo água-metanol e substâncias hidrofílicas e a inferior com lipídios dissolvidos em clorofórmio.(OBS: Se a proveta for agitada

vigorosamente poderá haver formação de uma terceira fase, que corresponderá a uma emulsão entre a fase superior e inferior, essa emulsão pode demorar a se desfazer o que acarretará em um atraso na análise). A fase superior deve ser removida com o auxílio de uma pipeta de Pasteur. Na solução remanescente devem ser adicionados $\frac{1}{4}$ do volume da fase inferior de uma mistura metanol-água (1:1, v/v). O sistema deve ser novamente agitado delicadamente e posto em repouso para uma segunda separação de fases, a partir daí deve-se novamente coletar o sobrenadante e descartá-lo. A fase inferior (clorofórmio-lipídeo) deve ser filtrada por meio de filtros cônicos em papel filtro qualitativo (12,5-14,0 cm de diâmetro) preenchido com sulfato de sódio (Na_2SO_4) anidro. É recomendado usar funis de vidro pequenos para auxiliar a filtração, e a amostra filtrada pode ser recolhida em balões de vidro de boca esmerilhada.

As amostras devem ser evaporadas em um evaporador rotativo ou em estufa a 40 °C por um período aproximado de 2 horas, ou até percepção de que as amostras estão completamente secas, onde o solvente será totalmente evaporado. Em seguida as amostras secas no interior do balão devem ser solubilizadas com 5 mL de clorofórmio. Para maior precisão do processo é adequado o lançamento cuidadoso de clorofórmio ($\leq 5,0$ mL) no balão com amostra seca. Uma alíquota de 1 mL da solução do passo anterior deve ser transferida para um vidro de relógio pré-pesado para determinação dos lipídios totais por gravimetria, após evaporação total do solvente em estufa. (OBS: Como a pesagem deve ser feita a temperatura ambiente, os vidros de relógio devem esfriar dentro de um dessecador contendo gel de sílica). A quantidade real de lipídeos da amostra corresponde à multiplicação da massa obtida por 5, pela divisão do volume retirado da amostra para quantificação dos lipídios pode-se obter a concentração dos mesmos.

O restante da amostra de lipídeos pode ser guardado em frascos pequenos, recebendo antes um jato de nitrogênio para eliminar o oxigênio do ar contido no frasco e evitar oxidação das amostras. Os frascos devem ser hermeticamente fechados e mantidos em freezer a 18°C.

- Determinação de HCN e Ácidos Graxos

As determinações das composições de HCN e de ácidos graxos foram feitas em equipamentos laboratoriais específicos para tais medidas.

Através do acompanhamento de experimentos já em andamento e de testes para aprendizagem do manuseio de equipamentos, durante a mobilidade acadêmica realizada no semestre de 2011.1 na Universidade Federal do Rio de Janeiro, foi percebido que a utilização de CO₂ nos meios de cultivos da microalga *Isochrysis Galbana* trouxe um ganho considerável de biomassa quando comparado ao cultivo padrão, o qual se introduz ao meio apenas o ar atmosférico. Este ganho na biomassa, quantificado por meio de análises de peso seco e pelas apreciações gravimétricas de lipídeo, confirmam as expectativas iniciais esperadas para o projeto.

Os experimentos são realizados dentro de um fotobiorreator o qual é constituído por duas partes principais, a primeira é uma estrutura de madeira, que servirá de suporte para as lâmpadas e também para isolamento luminoso do meio, e a segunda parte é a região de cultivo que compreende um recipiente produzido em vidro transparente. Conforme segue as imagens abaixo.



Figura 4: Fotobiorreator
Fonte: O autor, 2011.

Os ensaios também são procedidos seguindo padrão de cultivo realizado no laboratório H₂CIN, para obtenção de mais dados experimentais e para que sejam mais bem entendidas as variáveis do projeto, as imagens abaixo ilustram como será a configuração dos meios de cultivo para experimentação.



Figura 5: Modelo de Cultivo de Microalga
Fonte: O autor, 2011.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

O ambiente de cultura das microalgas era composto por um espaço de dois (2) litros de água do mar, que recebia uma injeção interna de ar atmosférico, com uma adição de 5%, em relação ao volume da corrente de ar, de uma corrente de dióxido de carbono (CO₂). O controle experimental parte do pressuposto, já comprovado pelo laboratório H2CIN da UFRJ, de que a *Isochrysis Galbana* possui um crescimento acelerado com a injeção de CO₂ no meio. Desta forma para análise dos lipídeos afirmou-se que quanto maior for o número de células no meio de cultivo, maior também será a concentração de lipídeos.

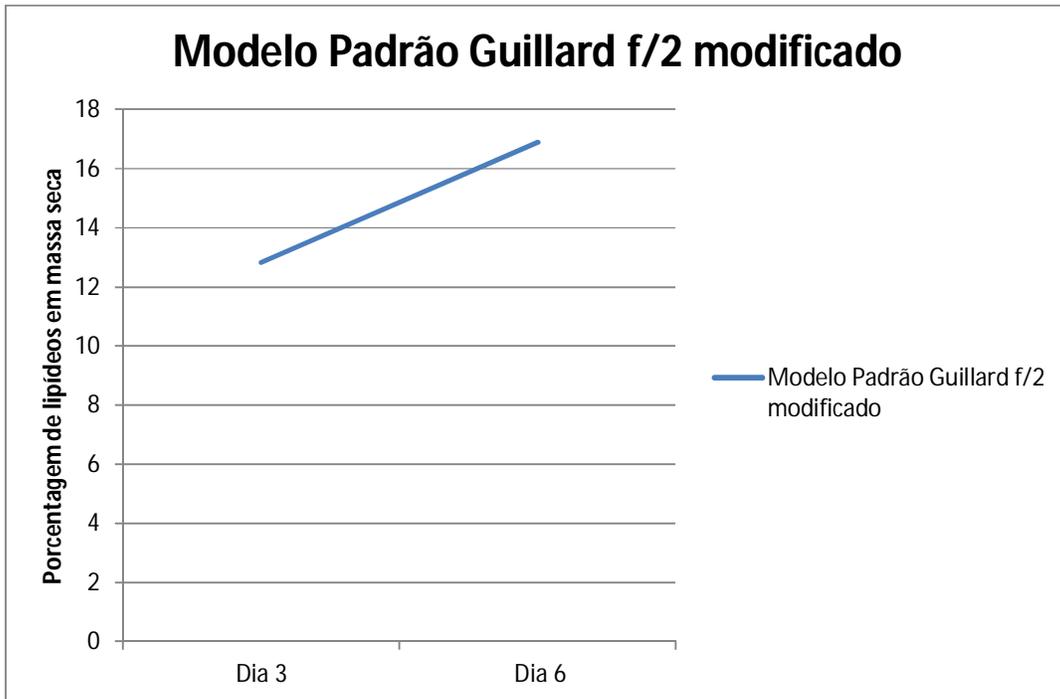
Os testes de cultivo para análise dos lipídeos, provenientes das microalgas, foram realizados primeiramente para um cultivo padrão Guillard f/2 (GUILLARD; RYTHYER, 1962; GUILLARD, 1975) modificado, em seguida dois modelos diferentes foram estudados a fim de entender o comportamento da *Isochrysis Galbana* sob estresse nutricional no meio, sendo esse estresse caracterizado pela quantidade de nitrato disponível. As quantidades relacionadas a esse estresse foram de 60% e 80% de nitrato do meio de cultivo padrão Guillard f/2 modificado.

Todos os experimentos foram realizados em duplicatas a fim de validar os procedimentos experimentais, e garantir que o crescimento do microrganismo manteria um padrão constante.

O período de experimento também seguiu um padrão, onde o “start up” do reator foi dado sempre numa segunda-feira e o dia zero (0) foi sempre o dia seguinte, a terça-feira, seguindo com uma coleta para análise de dados no dia três (3) e no dia seis (6), onde por fim a base de cultivo do reator era substituída por uma nova de modo que fosse possível se iniciar um novo meio de cultivo.

Para o modelo padrão de cultivo Guillard f/2 modificado tivemos os resultados conforme o gráfico 4 abaixo.

Gráfico 4: Modelo Padrão Guillard f/2 modificado

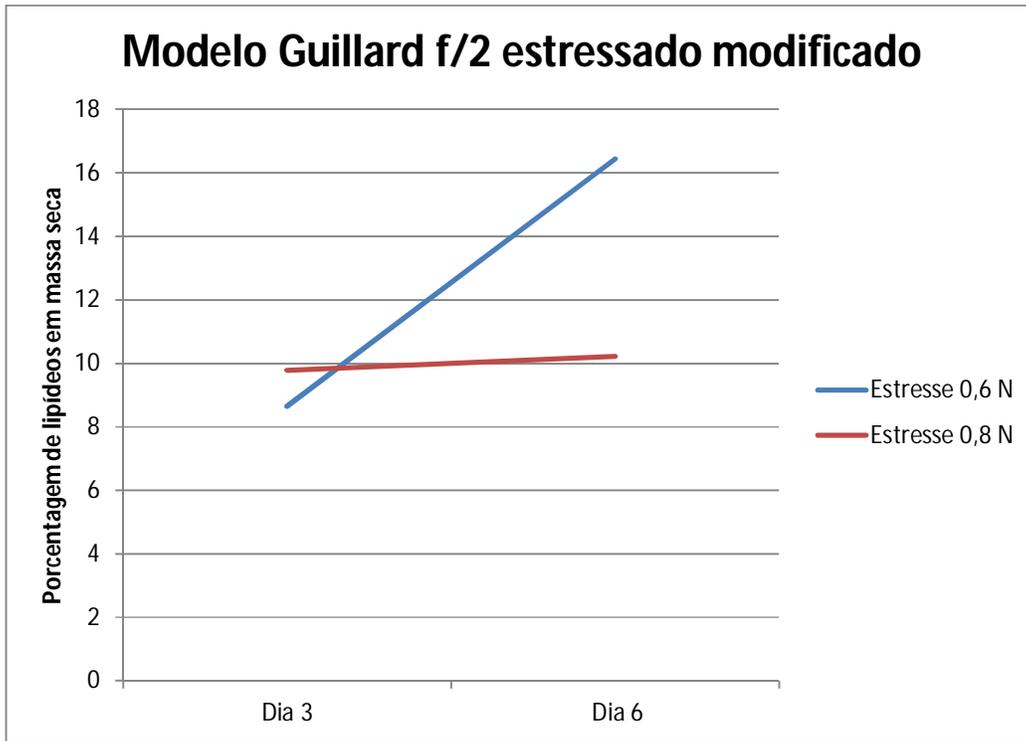


Fonte: O autor, 2011.

O resultado demonstrado acima evidencia a capacidade de produção de biocombustível pela microalga em questão. Considerando uma massa de 58,2 mg para o dia 6, temos um total de 9,83 mg de lipídeos na amostra, o que corresponde a uma produção de 0,068 mL de biodiesel para um reator de 2 litros, ponderando-se um rendimento de aproximadamente 55% na transesterificação do lipídeo. Apesar deste valor parecer ínfimo em escala laboratorial, quando extrapolamos para uma escala industrial, em que os reatores podem chegar a volumes de aproximadamente 200 m³, teríamos uma produção de aproximadamente 7000 litros ou 7 m³ de biodiesel no sétimo dia de cultivo, valor extremamente significativo.

Os experimentos sob estresse tiveram o comportamento de acordo com o gráfico 5 abaixo.

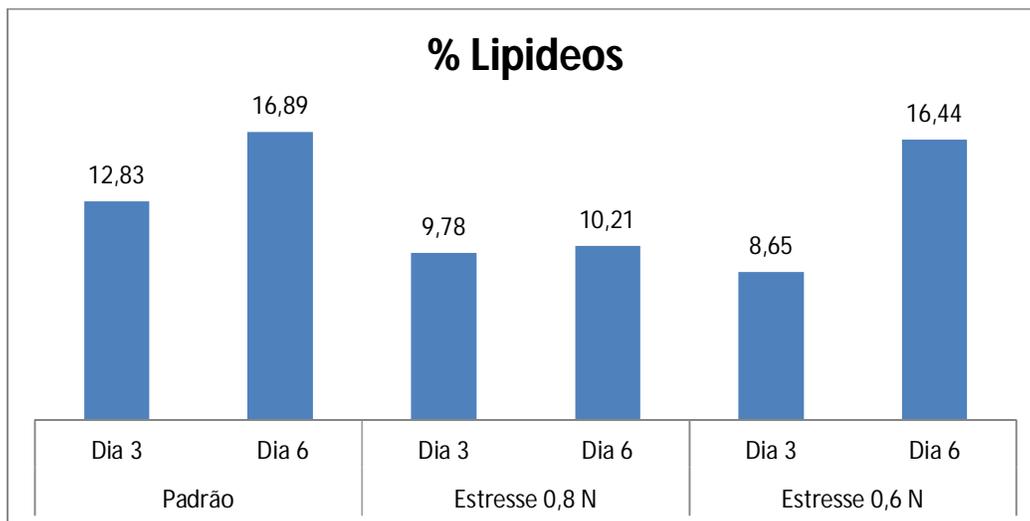
Gráfico 5: Modelo Padrão Guillard f/2 modificado



Fonte: O autor, 2011.

O gráfico seguinte faz um comparativo entre os dois gráficos analisados acima, conferindo melhor visualização do comportamento quantitativo de lipídeos presentes em cada tipo de meio de cultivo.

Gráfico 6: Comparativo entres os diferentes modelos de cultivo



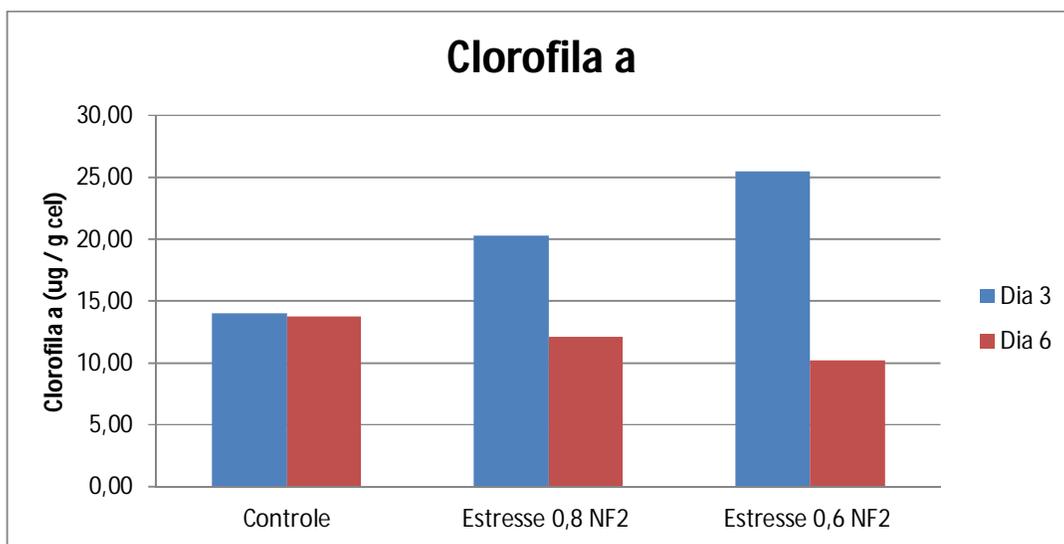
Fonte: O autor, 2011.

Ao interpretar o gráfico 6, percebe-se que ocorre uma variação significativa dos valores percentuais de lipídeos produzidos quando o estresse realizado à microalga corresponde a 0,8 N em relação aos outras duas condições. Desta forma pode-se observar que entre os cultivos estressados houve maior produção de lipídeos para aqueles os quais foi adicionado apenas 60% de nitrato. Nestas condições, o que ocorre provavelmente se explica pelo fato da microalga direcionar suas reservas energéticas para produção de outros tipos de ácidos graxos.

Além dos estudos referentes à quantificação de lipídeos, a pesquisa ainda abrangeu a análise dos pigmentos da *Isochrysis Galbana* em condições de estresse, de modo a deixar os estudos sobre o comportamento do seu crescimento mais conclusivos. Foram avaliados os aspectos da manutenção dos pigmentos na célula durante seu desenvolvimento nos respectivos experimentos, visto a importância dos mesmos para a sobrevivência celular no ambiente de cultivo. Os pigmentos considerados foram clorofila a, clorofila c e carotenoides, haja vista que estes compostos são de grande magnitude para a realização da fotossíntese.

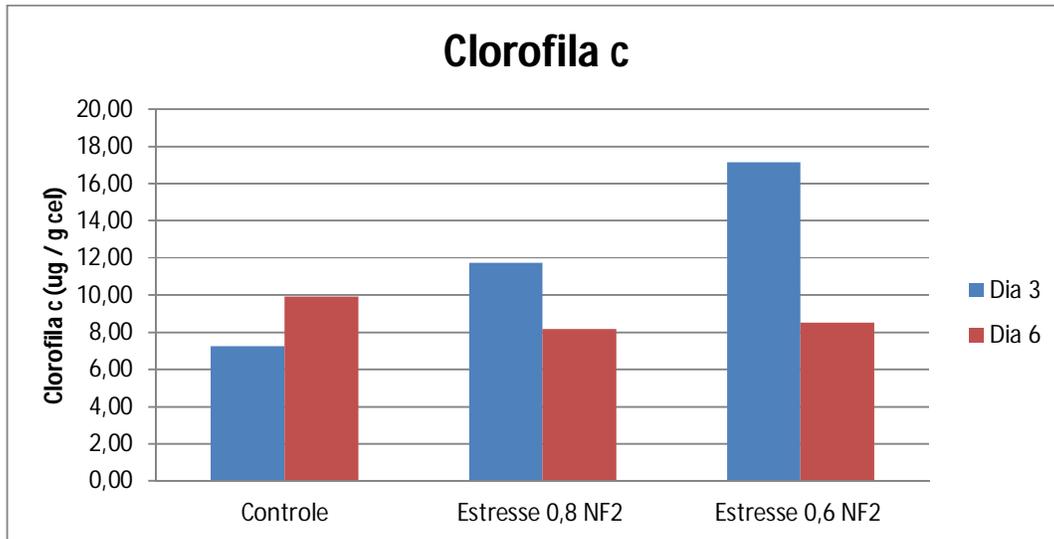
Os gráficos 7, 8 e 9 abaixo quantificam os valores nas amostras estudadas.

Gráfico 7: Clorofila a por grama de célula



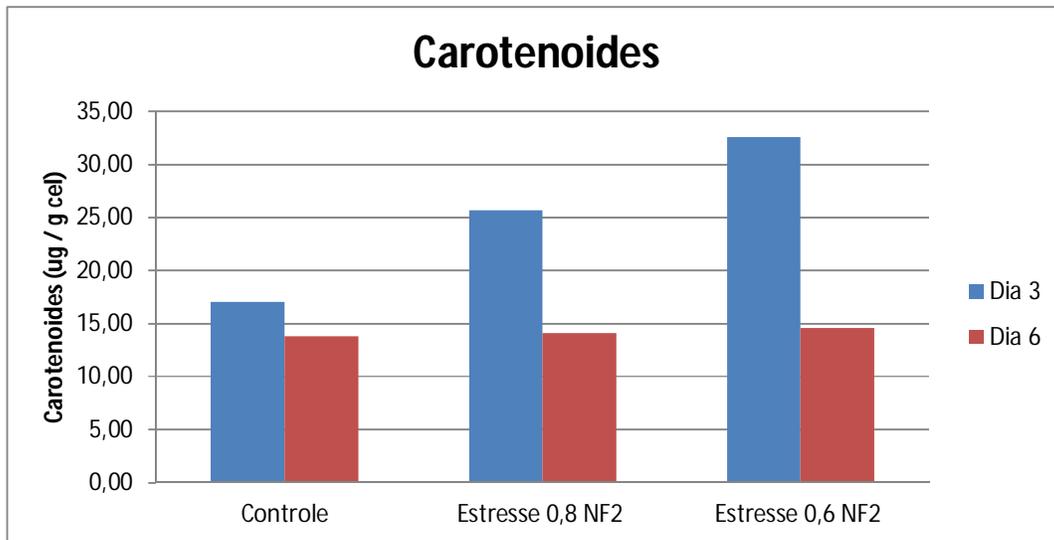
Fonte: O autor, 2011.

Gráfico 8: Clorofila c por grama de célula



Fonte: O autor, 2011.

Gráfico 9: Carotenoides por grama de célula



Fonte: O autor, 2011.

Analisando os pigmentos da microalga percebe-se um padrão comportamental semelhante tanto para a clorofila a quanto para o carotenoide. No caso da clorofila c observou-se uma inversão de valores para os cultivos em estresse, o que indica que o microrganismo, para manter sua capacidade metabólica, aumenta a produção deste tipo de clorofila. Este evento possivelmente é evidenciado porque a clorofila c possui uma influência significativa na capacidade de fotossíntese deste ser vivo.

5 – CONCLUSÕES

Considerando-se as variáveis que interferem na eficiência da reação de fotossíntese, é de fundamental importância conhecer como cada uma delas influencia na taxa de conversão energética da espécie *Isochrysis*, incluindo o teor de CO₂, o ponto máximo de saturação de luz para a produção fotossintética e o comportamento metabólico das algas sob diferentes condições de luminosidade e densidade populacional, o que exige monitorização constante, a fim de evitar danos ao mecanismo fotossintetizantes.

Desta forma constata-se que as análises realizadas durante toda a iniciação científica se mostraram de extrema importância para configurar a microalga como um organismo gerador de bio óleo, através da biomassa. Sendo assim, considera-se a microalga um organismo apropriado a ser inserido no mercado como uma alternativa economicamente e ambientalmente mais viável em relação às oleaginosas e outras fontes de biocombustível, como é o caso do etanol.

Os resultados demonstrados neste trabalho confirmam esta capacidade de produção de lipídeos, e ainda demonstram o comportamento característico da microalga em alguns ambientes de hostilidade nutricional. Desta forma pode-se afirmar que o intuito inicial do projeto foi atingido com êxito, já que o modelo de quantificação de lipídeos foi bem desenvolvido, atingindo uma análise direta de produção, por meio de procedimentos experimentais já relatados na literatura, onde a fonte de análise desses lipídeos é a própria biomassa cultivada.

O projeto ainda gerou resultados para representações comportamentais extras, com o intuito de prever o desempenho metabólico da *Isochrysis Galbana*, onde a mesma foi submetida a ambientes de estresse.

Por fim, avaliações futuras dos ácidos graxos provindas do laboratório H2CIN serão relatadas, já que amostras de biomassa foram congeladas com finalidade de aguardar o conserto do cromatógrafo presente neste laboratório.

Vale salientar também que a mobilidade acadêmica ocorrida no semestre de 2011.1 entre as Universidades Federais do Rio de Janeiro e do Rio Grande do Norte, foi capaz de fornecer um aprendizado sem precedentes, que contribuiu de forma única com o projeto, visto as áreas de conhecimento inseridas para que fosse possível a implantação de um espaço de cultivo de microalgas na UFRN. Apesar de o laboratório

estar em fase de teste e de obtenção de materiais reagentes para prosseguimento dos experimentos, com certeza sem a integração dos esforços por parte dos envolvidos no projeto não teria sido possível fazer com que este estudo atingisse o patamar atual.

Desse modo, entende-se que esta parceria visou atender as necessidades de ambas as instituições com o intuito de que se possa compartilhar as estruturas e o conhecimento necessários para o desenvolvimento do projeto.

Considera-se por fim, que o presente estudo deixa sua contribuição peculiar para a engenharia química, sobretudo, para a área de biotecnologia por oferecer subsídios à pesquisa futuras neste âmbito, estimulando o desenvolvimento de tecnologias limpas, além de contribuir para sustentabilidade.

6 – CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO

Atividades	Semestres			
	2010.1	2010.2	2011.1	2011.2
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				

1 – Disciplinas obrigatórias e opcionais.

2 – Revisão bibliográfica.

3 – Obtenção de bancada.

4 – Testes Experimentais e confronto de dados teóricos.

5 – Estudo da implementação do processo em larga escala.

6 – Redação dos trabalhos para publicações.

7 – Redação da monografia a ser apresentada.

8 – Mobilidade Acadêmica.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETROLÉO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Biocombustíveis**: O que são os biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=470>>. Acesso em: 11 nov. 2011.
- AQUACULTURE. **Microalgues**. Disponível em: <<http://aquaculture.ifremer.fr/les-Filieres/Filiere-Algues/La-decouverte-des-algues/Microalgues>>. Acesso em: 10 out. 2011.
- BANERGEE, A., SHARMA, R., CHISTI, Y., BANERGEE, U.C. **Bothryococcus braunii: a renewable source of hydrocarbons and others chemicals**. Crit. Rev. Biotechnol., 22: 245-279, 2002.
- BEZERRA, Raquel Pedrosa. **Influência do tempo de alimentação e da intensidade luminosa no cultivo de Spirulina platensis sob alimentação com cloreto de amônio**. 2006. 153 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/9/9134/tde-15122006-124231/publico/RaquelPedrosaBezerra.pdf>>. Acesso em: 09 ago. 2011.
- Borowitzka, M. A. 1994. Commercial production of microalgae: ponds, tanks, tubes and fermenters. **Journal of Biotechnology**, 70:313-321.
- BRASIL. Anp. Governo Federal. **Biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=470>>. Acesso em: 20 dez. 2011.
- BROWN, LM & KG ZEILER. 1993. Aquatic biomass and carbon dioxide trapping. *Energy Convers. Mgmt. Vol. 34, n° 9-11: 1005-1013*.
- DERNER, Roberto Bianchini et al. Microalgas, produtos e aplicações. **Ciência Rural**, Florianópolis, n. , p.1959-1967, nov-dez. 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/cr/v36n6/a50v36n6.pdf>>. Acesso em: 07 ago. 2011.
- GAVRILESCU, M.; CHISTI, Y. **Biotechnology- a sustainable alternative for chemical industry**. Biotechnol. Adv., 23: 471-499, 2005.
- GUILLARD, R. R. L.; RYTHER, J. H. Studies of marine planktonic diatoms I – *Cyclotella nana* Hustedt and *Detonula confervaceae* Gran. *Can. J. Microbiol.* v. 8, p. 229-239, 1962.
- GUSCHINA, I. A., HARWOOD, J. L. **Lipids and lipid metabolism in eukaryotic algae**. Prog.Lipid.Res. 45: 160-186.2006.
- HOFF, FH & TW SNELL. 1987. Plankton Culture Manual. Published by Florida Aqua Farms, Inc. Florida, 126 p.
- KOCHEM, Luce Helena. **Caracterização de fotobioreator air-lift para cultivo de microalgas**. 2010. 35 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade

Federal Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2010. Disponível em:
<<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/35198/000792984.pdf?sequence=1>>
. Acesso em: 02 out. 2011.

KOREA MARINE MICROALGAE CULTURE CENTER. **Isochrysis galbana**.
Disponível em: <http://www.kmmcc.re.kr/dataroom/product_img/7-2/h00201.jpg>.
Acesso em: 10 out. 2011.

LAYRARGUES, Philippe Pomier. **Do ecodesenvolvimento ao desenvolvimento sustentável: Evolução de um conceito?**. Disponível em:
<<http://www.aracaecosistemas.com.br/artigos/Layrargues%201992.pdf>>. Acesso em:
11 nov. 2011.

MATA, T. M.; 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, 2009. Disponível em
<www.elsevier.com/locate/rser>. Acesso em: 8 ago. 2011.

MEINERZ, Lisandra Isabel. **Influência da temperatura, salinidade e nutrientes dissolvidos (n e p) no cultivo de microalgas de água estuarina e costeira**. 2007. 66 f. Dissertação (Mestrado) - Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2007. Disponível em: <http://btd.furg.br/tde_arquivos/8/TDE-2008-03-06T171130Z-76/Publico/Lisandra.pdf>. Acesso em: 8 ago. 2011.

METTING, F. B., Biodiversity and application of microalgae. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v.17, p.477-489, 1996.

METZGER, P., LARGEAU, C **Brotryococcus braunii a rich source for hydrocarbons and related Esther lipids**. *Appl. Microbial. Biotechnol.* 66: 486-496, 2005.

Molina, G. E.; Sánchez, P. J. A.; Garcia C. F.; Robles M. A. 1995. The production of polyunsaturated fatty acids by microalgae: from strain selection to product purification. **Process Biochemistry**, **30** (8): 711-719.

MORAIS, Michele Greque de; COSTA, Jorge Alberto Vieira. Bioprocessos para remoção de dióxido de carbono e óxido de nitrogênio por microalgas visando a utilização de gases gerados durante a combustão do carvão. **Química Nova**, Rio Grande, v. 31, n. 5, p.1038-1042, 9 abr. 2008. Disponível em:
<<http://www.scielo.br/pdf/qn/v31n5/a17v31n5.pdf>>. Acesso em: 08 ago. 2011.

NASCIMENTO, Iracema Andrade et al. Microalgas como matéria-prima para biocombustíveis: Importância no cenário atual, principais entraves e resultados promissores na Bahia. **Diálogos & Ciência**: Revista da rede de ensino FTC, Bahia, n. , p.11-29, dez. 2009. Disponível em:
<http://dialogos.ftc.br/index.php?option=com_content&task=view&id=196&Itemid=4>
. Acesso em: 27 jul. 2010.

NASCIMENTO, Iracema Andrade et al. **Sustentabilidade do programa brasileiro e biocombustíveis**: formação de pessoal com um novo perfil profissional como premissa. Disponível em: <http://www.ftc.br/dialogos/upload/27-11-2007_16-01-05_art.mestrado.pdf>. Acesso em: 20 dez. 2011

OHSE, Silvana et al. Crescimento de microalgas em sistema autotrófico estacionário. **Biotemas**, Florianópolis, n. , p.8-18, 21 jun. 2008. Disponível em: <<http://www.biotemas.ufsc.br/volumes/pdf/volume212/p7a18.pdf>>. Acesso em: 08 ago. 2011.

Raven, P. H.; Evert, R. F.; Eichhorn, S. E. 2001. **Biologia Vegetal**. 6ª ed. Editora Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, Brasil, 906pp.
Richmond, A. 1990. Outdoor mass cultures of microalgae: Biological principles, production systems. In: Richmond, A. (ed.). **CRC Handbook of microalgal mass culture**. CRC Press, Florida, USA, p.285-330.

ROCHA, JMS, JEC GARCIA & MHF HENRIQUES. 2003. Growth aspects of the marine microalgae *Nannochloropsis gaditana*. *Biomolecular Engineering* 20:237-24.

SOARES, Diniara. **Avaliação do crescimento celular e da produtividade de lipídeos de microalgas marinhas em diferentes regimes de cultivo**. 2010. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Curitiba, 2010.

SPOLAORE, P.; CASSAN, C. J. ; DURAN, E.; ISAMBERT, A. Commercial applications of microalgae. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 101, p. 87-96, 2006.

SONG, D.; FU, J.; SHI, D. Exploitation of oil-bearing microalgae for biodiesel, **Chinese journal of biotechnology**, v. 24, p. 341-348, 2008.

TEIXEIRA, Cláudia Maria Luz Lapa et al. **Um novo sistema de cultivo de microalgas para a produção de biodiesel**. Disponível em: <www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/agricultura/74.pdf>. Acesso em: 27 jul. 2010.

TREDICI, M.R. Mass production of microalgae: photobioreactors. In: RICHMOND, A. (Ed). **Handbook of microalgal culture**: biotechnology and applied phycology. Oxford: Blackwell Science, 2004. p.178-214.

TZOVENIS, L, N DE PAUW & P SORGELOOS. 1997. Effect of different light regimes on the docosahexaenoic acid (DHA) content of *Isochrysis* aff. *Galbana* (clone T-ISO). *Aquaculture Int.* 5: 489-507.

VALENZUELA-ESPINOZA, E, R MILLÁN-NUÑEZ & F NÚÑEZ-CEBRERO. 2002. Protein, carbohydrate, lipid and chlorophyll a content in *Isochrysis* aff. *Galbana* (clone T-Iso) cultured with a low cost alternative to the f/2 medium. *Aquacultural Engineering* 25: 207-216.

Vonshak, A. 1990. Recent advances in microalgal biotechnology. **Biotechnology Advances**, 6: 709-727.

WHYTE, JNC, N BOURNE & CA HODGSON. 1989. Influence of algal diets on biochemical composition and energy reserves in *Patinopecten yessoensis* (Jay) larvae. *Aquaculture*, 78: 333-347.

ANEXO II
HISTÓRICO ESCOLAR

Histórico Escolar - Emitido em: 27/02/2012 às 10:34h

Dados Pessoais

Nome: **ZANIEL SOUTO DANTAS PROCÓPIO** Matrícula: **2008023494**
 Data de Nascimento: **01/10/1984** Local de Nascimento: **NATAL/RN**
 Nome do Pai: **MARIO ZANI PROCÓPIO DE FRANÇA**
 Nome da Mãe: **ELDIMAR SOUTO DANTAS TORRES**
 Endereço: **RUA CONSOLAÇÃO, 113** Bairro: **NOSSA SENHORA DA**
 Município: **NATAL** UF: **RN**

Dados do Curso

Curso: **ENGENHARIA QUÍMICA - NATAL - PRESENCIAL - CT - FORMAÇÃO - MTN**

Ênfase:

Currículo: **04 - 2009.1**

Status: **GRADUANDO**

Índices Acadêmicos	
MC: 8.3425	MCN: 607.9291

Reconhecimento do Curso: **DECRETO Nº 82.170**

Ato Normativo: **24/08/1978**

D.O.U.: **25/08/1978**

Ano/Período Letivo Inicial: **2008.1**

Forma de Ingresso: **VESTIBULAR**

Período Letivo Atual: **8**

Prazo para Conclusão: **2015.2**

Perfil Inicial: **0**

Trancamentos: **Nenhum**

Prorrogações: **0 períodos letivos**

Ano/Período Letivo de Saída:

Data da Colação de Grau:

Tipo Saída:

Trabalho de Conclusão de Curso: **Quantificação de lipídeos para produção de biocombustíveis a partir do cultivo da microalga Isochrysis galbana**

Componentes Curriculares Cursados/Cursando

Ano/Período Letivo		Componente Curricular	CH	Turma	Freq %	Nota	Situação
--		DEQ0524 ENGENHARIA BIOQUIMICA	60	--	--	--	CUMPRIU
--		DEQ0525 CIENCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS	60	--	--	--	TRANSFERIDO
--		DEQ0526 MODELAGEM E SIMULACAO DE PROCESSOS QUIMICOS	60	--	--	--	CUMPRIU
--		DEQ0528 ENGENHARIA DE PROCESSOS	60	--	--	--	CUMPRIU
--		DEQ0532 GESTÃO TECNOLÓGICA E ECONÔMICA	60	--	--	--	TRANSFERIDO
2008.1	e	ARQ0030 EXPRESSAO GRAFICA	60	02	90.0	8.9	APROVADO
2008.1	e	DCA0800 ALGORITMOS E LOGICA DE PROGRAMACAO	60	03	100.0	9.7	APROVADO
2008.1	e	DEQ0301 INTRODUCAO A ENGENHARIA QUIMICA	45	01	93.33	8.4	APROVADO
2008.1		FIS0311 MECANICA CLASSICA	90	08	100.0	7.0	APROVADO
2008.1		FIS0315 FISICA EXPERIMENTAL I	45	14	100.0	7.7	APROVADO
2008.1		MAT0311 MATEMATICA PARA ENGENHARIA I	90	03	100.0	9.1	APROVADO
2008.1	e	QUI0310 QUIMICA GERAL	60	01	100.0	8.3	APROVADO
2008.1		QUI0312 QUIMICA EXPERIMENTAL	45	18	100.0	8.3	APROVADO
2008.2	*	CIV0302 MECANICA TECNICA	60	04	90.0	7.6	APROVADO
2008.2	#	DCA0801 PROGRAMACAO APLICADA	60	01	90.0	9.7	APROVADO
2008.2	#	DEF0650 ATIVIDADE FISICA, SAUDE E QUALIDADE DE VIDA	60	01	96.66	9.4	APROVADO
2008.2		FIS0312 ELETRICIDADE E MAGNETISMO	60	08	96.66	7.8	APROVADO
2008.2		MAT0312 MATEMATICA PARA ENGENHARIA II	90	01	100.0	8.2	APROVADO
2008.2	#	PRO1701 GESTÃO AMBIENTAL	60	02	96.66	8.4	APROVADO
2008.2	*	QUI0320 ESTRUTURA ATOMICA E LIGACAO QUIMICA	60	01	100.0	8.0	APROVADO
2008.2	#	QUI0350 QUIMICA ANALITICA I	60	01	91.66	9.4	APROVADO
2009.1		DEQ0503 TERMODINÂMICA QUIMICA	90	01	100.0	8.2	APROVADO
2009.1		EST0323 ESTATISTICA APLICADA A ENGENHARIA I	60	02	93.33	9.5	APROVADO
2009.1		MAT0314 MATEMATICA PARA ENGENHARIA III	90	01	100.0	7.7	APROVADO
2009.1		QUI0111 QUIMICA ANALITICA APLICADA	90	02	100.0	8.9	APROVADO
2009.1		QUI0321 QUIMICA INORGANICA	60	01	100.0	8.7	APROVADO
2009.1		QUI0322 QUIMICA INORGANICA EXPERIMENTAL	30	04	86.66	7.0	APROVADO
2009.1		QUI0340 ORGANICA I	60	01	90.0	9.1	APROVADO

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <http://www.sigaa.ufrn.br/documentos/> informando a matrícula, data de emissão e o código de verificação: a13f2b1a72

Página 1 de 3

Histórico Escolar - Emitido em: 27/02/2012 às 10:34h

Nome: **ZANIEL SOUTO DANTAS PROCÓPIO**

Matrícula: **2008023494**

Componentes Curriculares Cursados/Cursando

Ano/Período Letivo		Componente Curricular	CH	Turma	Freq %	Nota	Situação
2009.1		QUI0341 ORGANICA EXPERIMENTAL I	30	01	100.0	9.5	APROVADO
2009.2	e	DEQ0305 FENOMENOS DE TRANSPORTE EXPERIMENTAL	60	01	93.33	8.0	APROVADO
2009.2		DEQ0504 TRANSPORTE DE QUANTIDADE DE MOVIMENTO	60	01	80.0	6.1	APROVADO
2009.2		DEQ0510 TERMODINÂMICA EXPERIMENTAL I	30	01	100.0	7.1	APROVADO
2009.2		DEQ0512 PRINCIPIOS DOS PROCESSOS QUIMICOS	60	01	83.33	7.3	APROVADO
2009.2		FIS0316 FISICA EXPERIMENTAL II	45	07	100.0	7.7	APROVADO
2009.2		MAT0313 ALGEBRA LINEAR APLICADA	90	03	100.0	9.1	APROVADO
2010.1		DEQ0506 TRANSFERÊNCIA DE CALOR	60	01	100.0	7.5	APROVADO
2010.1		DEQ0509 TERMODINAMICA DO EQUILIBRIO	60	01	80.0	7.6	APROVADO
2010.1		DEQ0513 MÉTODOS COMPUTACIONAIS APLICADOS À ENGENHARIA QUÍMICA	60	01	100.0	8.6	APROVADO
2010.1		DEQ0514 PROCESSOS DAS INDUSTRIAS QUIMICAS	30	01	100.0	8.8	APROVADO
2010.1		DEQ0519 TERMODINÂMICA EXPERIMENTAL II	30	01	100.0	8.6	APROVADO
2010.1	e	DEQ0530 QUALIDADE E SEGURANCA NA INDÚSTRIA QUIMICA	30	01	100.0	7.1	APROVADO
2010.1		FIS0313 ONDAS E FISICA MODERNA	60	01	100.0	8.2	APROVADO
2010.1		QUI0342 ORGANICA II	60	01	90.0	6.5	APROVADO
2010.1		QUI0343 ORGANICA EXPERIMENTAL II	30	02	96.66	9.3	APROVADO
2010.2	*	DEQ0370 REFINO DE PETROLEO E PETROQUIMICA	60	01	100.0	8.4	APROVADO
2010.2		DEQ0507 TRANSFERÊNCIA DE MASSA	60	01	100.0	7.5	APROVADO
2010.2		DEQ0515 OPERAÇÕES UNITÁRIAS COM SISTEMAS SÓLIDO-FLUIDO	60	01	80.0	9.7	APROVADO
2010.2		DEQ0516 LABORATÓRIO DE OPERAÇÕES UNITÁRIAS I	30	02	100.0	10.0	APROVADO
2010.2		DEQ0517 OPERAÇÕES UNITÁRIAS COM TROCA DE CALOR E MASSA	90	01	100.0	7.0	APROVADO
2010.2		DEQ0521 CINÉTICA E REATORES QUÍMICOS	90	01	82.22	7.0	APROVADO
2010.2		DEQ0523 INTRODUÇÃO AOS BIOCATALISADORES	60	01	93.33	7.4	APROVADO
2010.2		ELE0390 ELETROTECNICA BASICA	60	05	93.33	8.6	APROVADO
2011.2	@	DEQ0024 ATIVIDADE COMPLEMENTAR	245	--	100.0	--	APROVADO
2011.2		DEQ0518 LABORATÓRIO DE OPERAÇÕES UNITÁRIAS II	30	01	100.0	8.9	APROVADO
2011.2		DEQ0522 CÁLCULO DE REATORES	60	01	100.0	7.1	APROVADO
2011.2		DEQ0527 CONTROLE DE PROCESSOS	60	01	83.33	8.7	APROVADO
2011.2		DEQ0529 INSTRUMENTAÇÃO NA INDÚSTRIA QUÍMICA	30	01	100.0	7.4	APROVADO
2011.2		DEQ0531 ENGENHARIA AMBIENTAL	60	01	100.0	8.1	APROVADO
2011.2		DEQ0534 INTRODUÇÃO AO PROJETO DE PROCESSOS	30	01	100.0	9.0	APROVADO
2011.2	@	DEQ0535 PROJETO DE PROCESSOS QUÍMICOS	30	--	100.0	9.0	APROVADO
2011.2	@	DEQ0536 TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO	0	--	--	10.0	APROVADO
2011.2	@	DEQ0537 ESTAGIO SUPERVISIONADO	360	--	100.0	9.5	APROVADO
2011.1		ENADE Realizou o exame. DATA DA PROVA: 06/11/2011	0	--	--	--	--

Legenda:

* Comp. Optativo	e Comp. Equivalente a Obrig.	& Comp. Equivalente a Optativo	# Comp. Eletivo	@ Ativ. Obrigatória	§ Ativ. Optativa
------------------	------------------------------	--------------------------------	-----------------	---------------------	------------------

	Obrigatórias				Optativos		Total	
	Comp. Curricular		Atividade	CH Total	Comp. Curricular/Atividade		Total	
	CR	CH	CH		CH	CR		
Exigido	195	2925	635	3560	360	195	3920	
Integralizado	195	2925	635	3560	420	195	3980	
Pendente	0	0	0	0	0	0	0	

Componentes Curriculares Obrigatórios Pendentes: 1

Código	Componente Curricular	CH
ENADE	ENADE INGRESSANTE PENDENTE	0 h

Equivalências:

Cumpriu DIM0320 - ALGORITMO E PROGRAMACAO DE COMPUTADORES (60h) através de DCA0800 - ALGORITMOS E LOGICA DE PROGRAMACAO (60h)

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <http://www.sigaa.ufrn.br/documentos/> informando a matrícula, data de emissão e o código de verificação: a13f2b1a72



Histórico Escolar - Emitido em: 27/02/2012 às 10:34h

Nome: **ZANIEL SOUTO DANTAS PROCÓPIO**

Matrícula: **2008023494**

Equivalências:

Cumpriu QUI0070 - QUIMICA GERAL E INORGANICA (60h) através de QUI0310 - QUIMICA GERAL (60h)
Cumpriu ARQ0530 - INTRODUÇÃO AO DESENHO COMPUTACIONAL (30h) através de ARQ0030 - EXPRESSAO GRAFICA (60h)
Cumpriu DEQ0501 - INTRODUÇÃO À ENGENHARIA QUÍMICA (30h) através de DEQ0301 - INTRODUCAO A ENGENHARIA QUIMICA (45h)
Cumpriu DEQ0505 - FENÔMENOS DE TRANSPORTE EXPERIMENTAL I (30h) através de DEQ0305 - FENOMENOS DE TRANSPORTE EXPERIMENTAL (60h)
Cumpriu DEQ0508 - FENÔMENOS DE TRANSPORTE EXPERIMENTAL II (30h) através de DEQ0305 - FENOMENOS DE TRANSPORTE EXPERIMENTAL (60h)
Cumpriu DEQ0481 - QUALIDADE E SEGURANCA NA INDÚSTRIA QUIMICA (60h) através de DEQ0530 - QUALIDADE E SEGURANCA NA INDÚSTRIA QUIMICA (30h)

Mobilidade Estudantil:

Foi autorizado a Mobilidade Estudantil do tipo EXTERNA, NACIONAL, na Instituição de Ensino Superior UFRN, durante o(s) Período(s) Letivo(s) de 2011.1.
Observação: Aluno participante do programa de mobilidade estudantil ANDIFES no período de 2011.1. UFRN/UFRJ

Atenção, agora o histórico possui uma verificação automática de autenticidade e consistência, sendo portanto dispensável a assinatura da coordenação do curso ou do DAE. Favor, ler instruções no rodapé.

ANEXO III
PUBLICAÇÕES



**6º CONGRESSO
BRASILEIRO DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS**
09 a 13 de Outubro de 2011
FLORIANÓPOLIS | SC
Costão do Santinho Resort, Golf & Spa

CERTIFICADO

Certificamos que
ZANIEL SOUTO DANTAS PROCOPIO
participou do

**6º PDPETRO - Congresso Brasileiro de P&D em
Petróleo e Gás**
realizado em Florianópolis-SC
de 9 a 12 de outubro de 2011
como CONGRESSISTA.


Cláudio José de Araújo Mota (UFRJ)
Presidente da ABPG


Clovis R. Malsjka (UFSC)
Presidente do Congresso

PROMOÇÃO



APOIO INSTITUCIONAL



PATROCÍNIO





6º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS

09 a 13 de Outubro de 2011
FLORIANÓPOLIS | SC
Costa do Santinho Resort, Golf & Spa

CERTIFICADO

Certificamos que
o Trabalho "PÓS-TRATAMENTO DAS ÁGUAS PRODUZIDAS TRATADAS
NAS ETE DE CAMPOS DE PRODUÇÃO E UNIDADES DE
PROCESSAMENTO DE PETRÓLEO E GÁS, UTILIZANDO UM PROCESSO
FOTO-OXIDATIVO"

de ANDRÉ LUIS NOVAIS MOTA, ZANIEL SOUTO DANTAS PROCOPIO,
GISELE KALLINE GOMES CARVALHO, MARIA LUIZA DE MEDEIROS
TEXEIRA, CLAUDIO AUGUSTO OLLER DO NASCIMENTO e OSVALDO
CHIAVONE-FILHO
foi apresentado no 6º PDPETRO - Congresso Brasileiro de P&D em
Petróleo e Gás

realizado em Florianópolis-SC
de 9 a 12 de outubro de 2011.


Cláudio José de Araújo Mota (UFRJ)
Presidente da ABPG


Clóvis R. Maliska (UFSC)
Presidente do Congresso

PROMOÇÃO



APOIO INSTITUCIONAL



PATROCÍNIO



6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Pós-tratamento das águas produzidas tratadas nas ETE de campos de produção e unidades de processamento de petróleo e gás, utilizando um processo foto-oxidativo

AUTORES:

André Luís Novais Mota¹, Zaniel Souto Dantas Procopio¹, Giselle Kalline Gomes Carvalho¹, Maria Luíza de Medeiros Texeira¹, Cláudio Augusto Oller do Nascimento², Osvaldo Chiavone-Filho¹

INSTITUIÇÃO:

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Departamento de Engenharia Química, Campus Universitário, Lagoa Nova, Natal-RN, 59066-800. andremota@eq.ufrn.br

² Universidade de São Paulo (USP), Departamento de Engenharia Química – Escola Politécnica, Cidade Universitária, São Paulo-SP, 05508-900. oller@usp.br

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado,

PÓS-TRATAMENTO DAS ÁGUAS PRODUZIDAS TRATADAS NAS ETE DE CAMPOS DE PRODUÇÃO E UNIDADES DE PROCESSAMENTO DE PETRÓLEO E GÁS, UTILIZANDO UM PROCESSO FOTO-OXIDATIVO

Abstract

In the oil processing there is a great amount of wastewater generated rich in hydrocarbons that without treatment can cause environmental impact. The so called oil field produced waters are treated and sent to the sea or reinjected to the well, due to the presence of toxic compounds. This work presents an alternative treatment for these waters using the photo-Fenton process, which is classified as advanced oxidative process. This type of process is able to generate hydroxyl radicals with high potential of oxidation. For the application of this technique a photochemical reactor that operates with solar and UVA lamp (black light) has been used and evaluated aiming the corresponding comparison. The results demonstrated that solar radiation was more efficient than UVA lamp. This represents an important economic factor to the proposed process. At determined conditions the reduction of organic load in the wastewater was completed, i.e., total mineralization. In other experiments it was observed that the dispersed and free oil in excess was dissolved during the time and later decomposed in the aqueous phase.

Introdução

Durante o processamento do petróleo há geração de um grande volume de efluente rico em hidrocarbonetos que, sem tratamento, causa sérios impactos ambientais (Durell et al., 2006). Grande parte deste efluente são águas que são produzidas juntamente com o petróleo, durante o processo de extração de óleo e gás em poços de petróleo, que podem chegar a índices superiores a 95% em relação ao que é extraído de petróleo em determinados poços de produção de petróleo. A água produzida apresenta características variáveis que dependem do campo de produção de petróleo e do período em que é extraída. No caso do efluente da água produzida tratada, sua composição depende dos processos em que a água produzida é submetida em seu tratamento, além da origem da mesma (campo de produção). Além dos constituintes de hidrocarbonetos devido à presença do óleo, outras substâncias podem estar presentes na água produzida como os produtos químicos que são adicionados no processo de exploração do poço, como fluidos de perfuração, e no tratamento, como desmulsificantes, anti-espumantes, polieletrólitos e biocidas. A água produzida ainda pode sofrer outros tipos de contaminação, externos à contaminação natural devido ao óleo e aos processos de extração e produção, como os defensivos agrícolas, que podem estar presentes nas águas produzidas dos campos de produção de petróleo (*onshore*) localizados próximos a zonas de produção agrícola (Schlüter, 2007).

O processo de tratamento das águas produzidas em uma estação de tratamento de águas típica de um campo de produção *onshore* é mostrado no fluxograma da Figura 1 (os valores apresentados na figura são ideais esperados). O produto bruto (óleo + água) é enviado para a estação de tratamento na qual passa por uma série de etapas de separação (decantação, flotação e filtração). Após tratada, dependendo campo, parte desta água é reinjetada nos poços e o

restante é lançado mar por emissários submarinos de acordo com as normas estabelecidas pela resolução 393/07 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), o qual estabelece que um teor de óleos e graxas médio de 29 mg/L para a água produzida descartada. Contudo, em reuniões do conselho disponíveis ao público, já se prevê uma redução drástica desses valores, além das empresas apresentarem um detalhamento maior do efluente descartado. A água é descartada, pois mesmo após todo o processo de tratamento a mesma contém compostos orgânicos dissolvidos de difícil remoção e alta toxicidade, como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPA, fenóis, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), tornando-a inadequada para reutilização em fins mais nobres, como irrigação.

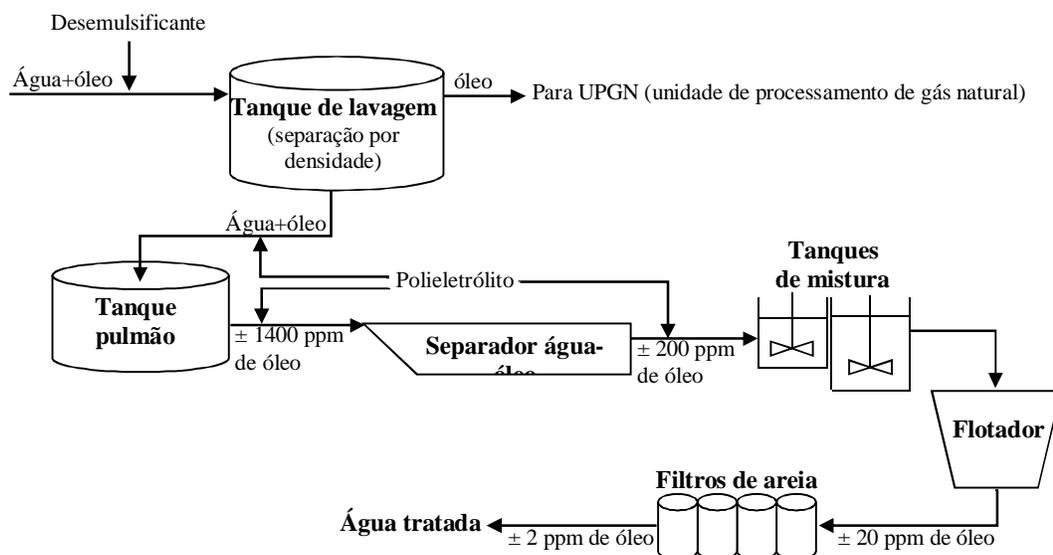


Figura 1 – Fluxograma da estação de tratamento de água produzidas do campo de Canto do Amaro (Adaptado de Kunert, 2007).

Uma alternativa para o tratamento destas águas consiste na aplicação dos processos oxidativos avançados (POA), que são tecnologias caracterizadas pela geração de radicais hidroxila (HO^\bullet), substâncias altamente reativas e não-seletivas, capazes de reagir e levar à degradação de compostos orgânicos presentes no efluente.

O objetivo geral do trabalho foi aplicar um sistema de tratamento foto-oxidativo desenvolvido, através do processo foto-Fenton, no pós-tratamento das águas produzidas em campos de produção de petróleo e gás para redução da carga orgânica, visando reuso.

A reação foto-Fenton consiste de uma primeira etapa escura, a reação de Fenton, a qual a combinação aquosa de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons ferrosos (Fe^{2+}), em meio ácido, leva à decomposição do H_2O_2 em um íon hidroxila e um radical hidroxila e à oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} (Bossmann *et al.*, 1998), como apresentado na Equação (1). Em seguida, sob irradiação UV, segundo Pignatello (1992), os complexos Fe^{3+} formados com a água são regenerados a Fe^{2+} , permitindo que este Fe^{2+} reaja novamente com o H_2O_2 disponível. A espécie dominante (entre pH 2,5–3,5) no processo foto-Fenton é o complexo férrico $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (forma simplificada de representar o complexo aquoso $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$), sendo a fotólise deste complexo (Equação (2)) a maior fonte de radicais hidroxila (Faust & Hoigné, 1990).





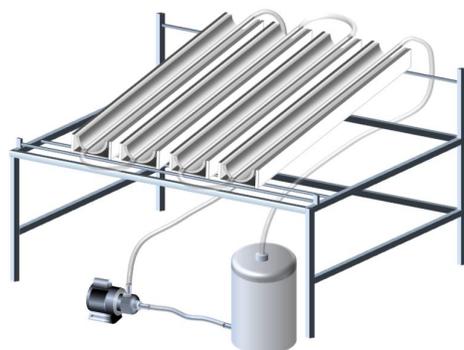
Metodologia

Para a realização dos experimentos de foto-degradação pelo processo foto-Fenton foram utilizados os seguintes reagentes: sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%), ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), além de uma solução inibidora do sistema foto-Fenton, consistindo de uma mistura de iodeto de potássio (KI; 0,1 M), sulfito de sódio (Na_2SO_3 ; 0,1 M) e hidróxido de sódio (NaOH; 0,1 M). Os efluentes foram oriundos de águas produzidas tratadas nas ETE (estação de tratamento de efluentes) de dois campos de produção de petróleo, localizados na Bacia Potiguar, e de uma unidade de processamento de gás natural, no Rio Grande do Norte.

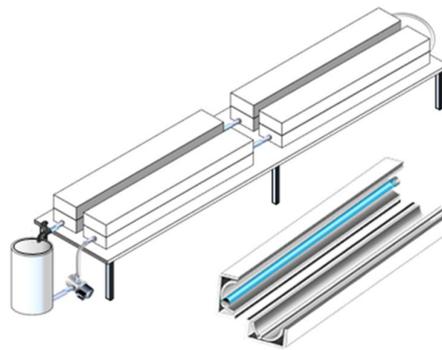
Devido à instabilidade da água produzida, cujas características variam com o tempo de estocagem da mesma, o uso da água produzida nos ensaios experimentais não ultrapassou 7 dias após a sua coleta. As amostras para análise foram conservadas apenas com ácido sulfúrico, sem refrigeração, para evitar uma possível separação de fases devido à mudança de temperatura.

Análises realizadas com amostras deste mesmo efluente (água produzida tratada pós-filtro de areia) indicaram um teor de óleos e graxas variando entre 5 a 20 mg/L e cloretos médio de 900 mg/L. Amostras coletadas logo após o flutuador em outros campos apresentaram teor de óleos e graxas entre 10 e 40 mg/L.

Os experimentos foram realizados em um reator fotoquímico tubular composto por quatro módulos, cada um contendo um tubo de quartzo (área irradiada igual a $0,05 \text{ m}^2$) disposto no eixo central de um refletor parabólico de alumínio. Estes módulos foram ligados em série e conectados a um tanque de mistura. Uma eletrobomba (34 W) promoveu a circulação do efluente no sistema. Este sistema pode ser adaptado para operar com radiação UV proveniente de lâmpadas fluorescentes ou com radiação solar. Para operar com radiação solar, o sistema tubo-refletor foi disposto em uma estrutura metálica com uma inclinação baseada na latitude local ($5^\circ 50,6' \text{ S}$), conforme mostrado na Figura 2a. Outro módulo, contendo uma lâmpada fluorescente de luz negra (radiação UVA, 320 – 400 nm) de 40 W disposta no eixo central de outro refletor parabólico, foi colocado sobre o sistema tubo-refletor para operar com radiação UV, conforme a Figura 2b.



(a)



(b)

Figura 2 – (a) Reator tubular parabólico solar. (b) Reator tubular parabólico com lâmpadas fluorescentes de luz negra.

Foram coletadas amostras para análise ao longo de cada ensaio experimental e analisadas quanto ao carbono orgânico total (COT), utilizando um analisador de TOC (*Total Organic Carbon*) da Shimadzu (modelo 5000A), situado no Laboratório de Engenharia Ambiental e Controle de Qualidade (LEACQ) da UFRN. O preparo das amostras para serem analisadas consistiu na adição de uma solução inibidora (uma mistura de KI, Na₂SO₃ e NaOH) às amostras para precipitação do ferro na forma de hidróxido e eliminação do peróxido de hidrogênio residual, procedido de uma filtragem com um filtro (0,45 µm) acoplado a uma seringa para remoção do ferro. A determinação do COT é a melhor forma de acompanhar a degradação/remoção da carga orgânica dissolvida por meio de um processo oxidativo avançado. Isto se deve à formação de diversos compostos intermediários durante o processo de degradação do substrato orgânico, os quais são difíceis de identificar e quantificar, sendo necessária a quantificação da carga orgânica total do sistema.

Resultados e Discussão

Um experimento branco (sem adição de reagentes) foi realizado para verificar se há algum tipo de redução (ou modificação) do valor do COT do efluente da água produzida (pós-flotação) causada apenas pela circulação do efluente no reator fotoquímico. Alguma possível separação da fase dissolvida ou efeito reverso com a passagem de alguma fração que esteja dispersa para a fase dissolvida, causadas pelo cisalhamento da bomba de circulação ou impregnação do material orgânico no reator podem ocorrer. O resultado deste teste é mostrado na Figura 3, na qual pode ser verificado que praticamente não há alteração no valor do COT, apresentando um desvio padrão de apenas 2,21, em termos absolutos.

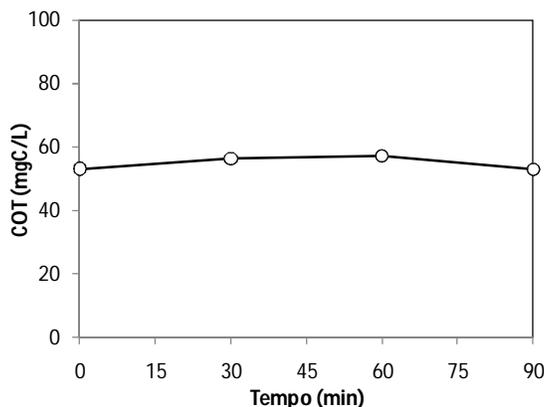


Figura 3 – Experimento branco com o efluente oriundo da etapa pós-flotação do tratamento da água produzida.

A Figura 4 apresenta dois experimentos de degradação fotoquímica com o efluente da água produzida tratada na estação de tratamento de uma unidade de processamento de gás natural (UPGN) e, em seguida, descartada, em termos de COT (mgC/L) e de percentual de COT degradado. Os experimentos foram realizados nas mesmas condições experimentais ($[Fe^{2+}] = 1$ mM, $[H_2O_2] = 100$ mM, $A_{irradiada} = 0,2$ m²), sendo um realizado com radiação solar e outro com radiação UVA proveniente de quatro lâmpadas de luz negra, contendo inicialmente 43,6 mgC/L

e 27,2 mgC/L de COT, respectivamente. Nesta Figura 4, comparando os dois resultados, pôde ser observado que em termos de COT, mesmo partindo de um valor de COT 60 % maior, o valor final da carga orgânica obtida com o emprego da radiação solar foi menor do que a obtida com as lâmpadas. Em termos de percentual de COT degradado fica mais evidente a melhor eficiência de redução da carga orgânica obtida com a radiação solar, atingindo uma redução 67 % maior do que a alcançada com as lâmpadas.

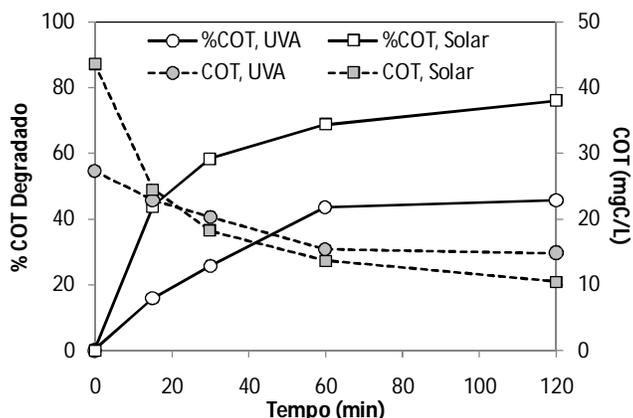
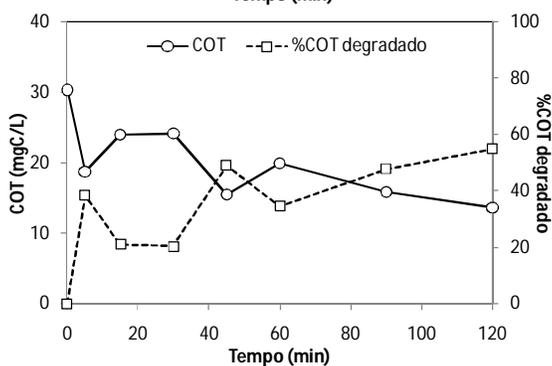
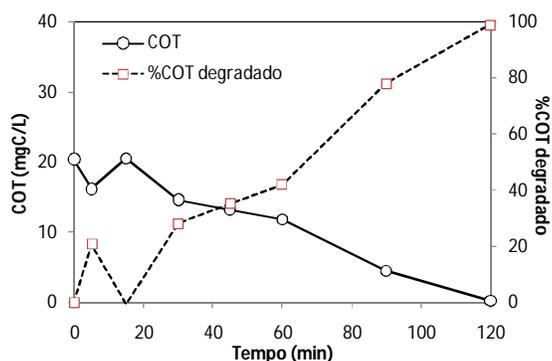


Figura 4 – Degradação do efluente tratado da ETE da UPGN, usando radiação solar e UVA proveniente de lâmpadas fluorescentes de luz negra.

Um dos fatores que contribuem para o melhor desempenho da radiação solar é sua maior irradiância. Segundo dados do INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais), a irradiância solar média (potência incidente em uma superfície, por unidade de área, em W/m^2) que chega à superfície em um dia claro (sem nuvens), condição em que foram realizados os experimentos, é de $1000 W/m^2$. Os dados fornecidos pelo fabricante das lâmpadas fluorescentes de luz negra de 40 W indicam que a mesma possui uma irradiância máxima de $250 W/m^2$. Dessa forma, uma quantidade maior de energia (fótons) chega ao reator quando é utilizada a radiação solar, favorecendo a absorção da mesma pelos compostos foto-sensíveis. Outro fator pode ser devido ao efeito térmico causado pela temperatura mais elevada dos experimentos solares (que atingiram em torno de $40^\circ C$) comparada à temperatura dos experimentos feitos com as lâmpadas (média de $24^\circ C$). O aumento da temperatura pode aumentar a taxa de reação, reduzindo assim o tempo necessário para degradar completamente a carga orgânica, conforme verificado por Gernjak *et al.* (2006).

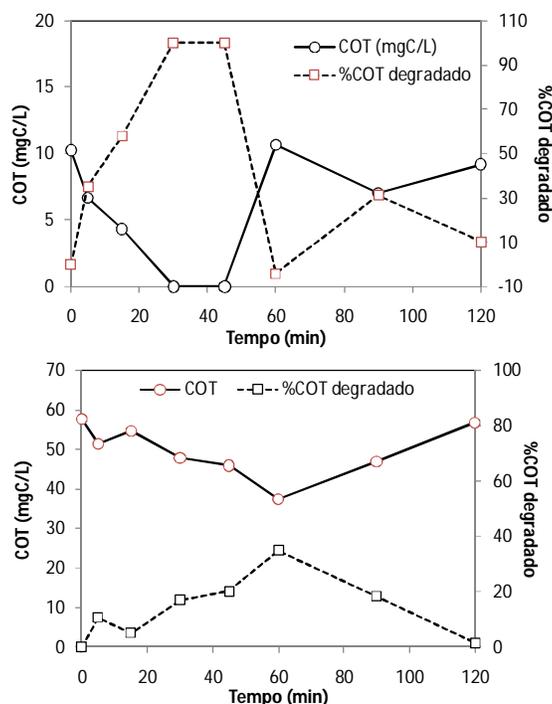
Os gráficos da Figura 5 mostram a degradação da carga orgânica do efluente de água produzida tratado (pós-flotador) na ETE de um campo de produção da bacia potiguar. As condições utilizadas nos experimentos foram 1 mM de íons ferrosos e 50 mM de peróxido de hidrogênio, sendo que os experimentos referentes aos gráficos ‘a’, ‘b’ e ‘c’ foram realizados com o uso das lâmpadas (processo foto-Fenton) e o do gráfico ‘d’ sem irradiação (Fenton). Os experimentos referentes aos gráficos ‘c’ e ‘d’ foram feitos com a mesma amostra de efluente, porém realizados em dias distintos. Os outros experimentos (referentes aos gráficos ‘a’ e ‘b’) foram realizados com efluentes coletados em dias distintos, mas todos oriundos do mesmo local e etapa de processo, como citado. No experimento mostrado no gráfico ‘a’, pode ser observado que, praticamente, toda a carga orgânica foi degradada ao final do tempo de reação, obtendo um percentual de redução de 98 % do COT inicial. No mesmo experimento (gráfico ‘a’), no tempo de 15 minutos houve um aumento no valor COT em relação ao tempo anterior (5 minutos),

voltando a reduzir o valor de COT logo em seguida (após os 15 minutos). Esse mesmo comportamento, no início da reação, também foi verificado nos experimentos mostrados nos gráficos 'b' e 'd'. Além deste aumento no valor de COT com o tempo também ocorreu em outros tempos reacionais nestes experimentos. Esta casual oscilação dos valores de COT, com a redução seguida de um aumento, possivelmente ocorre devido ao efluente conter ainda frações de óleo disperso e livre. Assim, à medida que ocorre a degradação dos compostos orgânicos dissolvidos, parte dos compostos que estão dispersos passa para a fase dissolvida, como também constatado e relatado por Moraes (2003). Isto ocorreu devido à degradação dos compostos dissolvidos da parte aquosa, estando esta, supostamente, inicialmente saturada, ou, então, com a ocorrência do processo de degradação da fração dispersa, que estariam formando intermediários solúveis, aumentando assim o valor de COT. Este comportamento foi melhor constatado no experimento de Fenton (gráfico 'd'), sem irradiação, o qual se tem uma redução no valor COT até o tempo de 60 minutos e, após esse período de tempo, ocorrendo um aumento no valor de COT até um valor próximo ao do COT inicial. Assim, a partir do tempo de 60 minutos houve uma interrupção do processo degradativo devido à inibição da reação de Fenton, com oxidação dos íons Fe^{2+} a Fe^{3+} (Equação (1)) e, conforme reportado por Balanosky *et al.* (2000) e citado por Maciel *et al.* (2004), a formação de complexos orgânicos estáveis com os produtos de degradação (Equação (3)).



(a)

(b)



(c)

(d)

Figura 5 – Degradação da água produzida tratada na ETE do Campo de Amaro, usando 1 mM de íons Fe^{2+} e 50 mM de H_2O_2 .

Conclusões

Em termos de degradação da matéria orgânica foi mostrado que o tratamento da água produzida pelo processo foto-Fenton apresentou resultados bastante satisfatórios, em certas condições experimentais, chegando a reduzir à, praticamente, zero a carga orgânica inicial.

O aproveitamento da radiação solar no processo foto-Fenton representa um fator-chave para redução de custos de operação do sistema. O uso de lâmpadas também é importante para a aplicação industrial, na qual uma planta de tratamento de efluente precisa operar também nos períodos em que não há incidência de radiação solar.

Agradecimentos

Ao CNPq – Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento, à UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, ao LEACQ – Laboratório de Engenharia Ambiental da UFRN, ao NUPEG – Núcleo de Pesquisas em Petróleo e Gás da UFRN, ao PRH-ANP Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ao INCT-EMA – Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia - Estudos do Meio Ambiente, e à CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Projeto PROCAD UFRN-UFPE-USP “Reuso de Água em Indústria Química”.

Referências Bibliográficas

BALANOSKY, E., HERRERA, F., LOPEZ, A., KIWI, J. Oxidative degradation of textile waste water. Modeling reactor performance. *Water Research.*, v. 34 (2), p. 582–596, 2000.

BOSSMANN, S. H., OLIVEROS, E., GÖB, S., SIEGWART, S., DAHLEN, E. P., PAYAWAN JR., L., STRAUB, M., WÖRNER, M., BRAUN, A. M., New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 102, p. 5542-5550, 1998.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução N° 393, de 08 de agosto de 2007.

DURELL, G., UTVIK, T. R., JOHNSEN, S., FROST, T., NEFF, J. Oil well produced water discharges to the North Sea. Part I: Comparison of deployed mussels (*Mytilus edulis*), semi-permeable membrane devices, and the DREAM model predictions to estimate the dispersion of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Marine Environmental Research*, n. 62, p. 194–223, 2006.

KUNERT, R. *Processamento primário de petróleo*. Apresentação digital. Universidade Petrobrás, Escola de Ciência e Tecnologia do E&P, janeiro de 2007.

FAUST, B. C., HOIGNÉ, J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmospheric Environment*, v. 24A, n. 1, p. 79-89, 1990.

GERNJAK, W., FUERHACKER, M., FERNÁNDEZ-IBAÑEZ, P., BLANCO, J., MALATO, S. Solar photo-Fenton treatment – Process parameters and process control. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 64, p. 121–130, 2006.

MACIEL, R., SANT'ANNA JR., G. L., DEZOTTI, M. Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions. *Chemosphere*, v. 57, p. 711–719, 2004.

MORAES, J. E. F. *Aplicação do processo foto-fenton na degradação de efluentes industriais contendo poluentes orgânicos*. 2003. 139f. Tese de doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química. São Paulo.

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe³⁺ catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, v. 26, p. 944-951, 1992.

SCHLÜTER, H. E. P., Caracterização e amostragem da água produzida do campo de fazenda belém, bacia potiguar, em níveis de potabilidade. 2007. 159f. Dissertação de mestrado. pós-graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.