

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

**OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DA MICROALGA
Scenedesmus obliquus POR DIFERENTES METODOLOGIAS**

AUTORES:

Anne Caroline Defranceschi Oliveira¹, José Viriato Coelho Vargas¹, Carlos Itsuo Yamamoto², André Bellin Mariano¹

INSTITUIÇÃO:

Bolsista PRH-24 ANP, annewcaroline@hotmail.com, ¹Departamento de Engenharia Mecânica, NPDEAS, Universidade Federal do Paraná, ²Departamento de Engenharia Química, LCAUT, Universidade Federal do Paraná

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. 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, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DA MICROALGA *Scenedesmus obliquus* POR DIFERENTES METODOLOGIAS

Abstract

Microalgae are unicellular photosynthetic organisms capable of producing several compounds of commercial interest, for example, oil and pigments. With the growing biofuels industry, microalgae appear as a possibility of obtaining oil for biodiesel synthesis. For optimal use of biomass, the most appropriate method for the extraction of its oil should be investigated. The objective of this study was to investigate the best methodology for extraction of oil from the microalgae *S. obliquus*. The dry biomass was used for the extraction: Hot, supercritical, to the hot mixture of solvents and the wet process of saponification. Several compounds are extracted by different methods depending on the affinity that these compounds are involved with the solvent, then, what was evaluated was the percentage of fatty acids extracted by each method, as are the fatty acid compounds capable of going through the process esterification to biodiesel production. The process using only hot hexane did not show great advantages, as well as draw a lot of pigment, the content of fatty acids obtained was about 1.5%. When mixed with ethanol as co-solvent, the yield was 6.5% fatty acid, same result of saponification. The supercritical extraction although it is a promising method still requires much research because the maximum obtained fatty acids was 2.5% for propane fluid mixed with ethanol. These fluids besides they can not be recovered, they are fuel, a fact that does not justify their use to obtain a raw material to be used for production of another fuel. New supercritical fluids, lower and easy to obtain should be tested as well as variations in temperature and pressure values used.

Introdução

O uso de energias renováveis não é mais uma opção, mas sim uma necessidade, o que torna essencial o desenvolvimento de métodos para a obtenção de biocombustíveis.

O Brasil é um país dependente de sua malha rodoviária, e o diesel é o combustível mais empregado. O biodiesel vem sendo gradativamente adicionado ao diesel, mas para a adição de maiores quantidades de biodiesel são necessárias providências que venham a garantir a constância de sua fabricação.

A utilização de microalgas para obtenção de óleo para a produção de biodiesel vem sendo uma ideia cada vez mais cogitada, pois apresenta vantagens como: a redução da área necessária para a obtenção da biomassa, além de não haver disputa pela área agricultável destinada a produção de alimentos.

Microalgas são organismos fotossintéticos geralmente microscópicos. Estes organismos têm necessidades nutricionais simples, podendo até serem aplicados resíduos agroindustriais como fontes de nutriente para sua produção (ANDRADE e COSTA, 2008).

A utilização do óleo extraído da biomassa microalgal tem sido bastante explorada, pois alguns fatores levam a crer que a produção de biodiesel a partir deste óleo pode apresentar algumas vantagens sobre a utilização de oleaginosas além de ser possível a obtenção de produtos de alto valor agregado, como os suplementos alimentares, a partir dos subprodutos da produção do óleo, tornando a produção ainda mais viável economicamente (CAMPOS *et al.*, 2010; CHAICHALERM *et al.*, 2012).

Uma das principais razões pelo atual interesse na utilização de microalgas no setor energético é sua obtenção em espaços compactos, não ocasionando competição com áreas agriculturáveis, como no caso das oleaginosas. Pode-se tomar como exemplo a produção de microalgas com baixo conteúdo lipídico (30% lipídios), que apresentam produtividade de 58.700 litros de óleo por hectare/ano enquanto que a produtividade de uma oleaginosa como a soja (18% lipídios) é de 636 litros (AHMAD *et al.*, 2011).

O objetivo deste trabalho foi investigar o melhor modo de extração do óleo da microalga *S. obliquus*.

Metodologia

Obtenção da biomassa

A microalga *Scenedesmus obliquus* foi isolada no NPDEAS (Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável) localizado em Curitiba, Paraná, Brasil. *Scenedesmus obliquus* foi cultivada em fotobioreator compacto tubular de 12 m³ de volume, em um regime autotrófico utilizando resíduos biodigeridos de dejetos suínos na proporção de 2,5% (v/v) como meio de cultivo. O reator não é iluminado durante a noite, e a fonte de carbono inorgânica utilizada é o CO₂, que é comprimido e injetado a 8 m por uma coluna gasser-degasser de 0,11 m de diâmetro [0,04% (v/v)]. 15 dias após a inoculação, 1 m³ de meio de cultura foi colhido e a biomassa de microalgas separada por floculação utilizando um produto à base de tanino (Tanfloc SG 200 mg.L⁻¹, em pH de 7,5), seguido por centrifugação (3.000 rpm) . A biomassa foi seca num gabinete de secagem a uma temperatura constante (60 ° C) até 5-8% de umidade.

Extração a quente com solventes orgânicos

A extração de lipídios a quente foi conduzida em frascos erlenmeyers, e o volume solvente empregado foi mantido para todos os experimentos na proporção de 5 mL.g⁻¹ de biomassa seca. Cerca de 100 g de biomassa seca foi adicionada aos solventes: Hexano, Heptano, Isopropanol, Metanol, Acetona e Etanol, isoladamente, ou as misturas de: Hexano-Acetona, Hexano-Metanol, Hexano-Isopropanol, Hexano-Etanol e Heptano-Etanol, na proporção de 70:30 (v/v) e incubada a 60°C. Três condições de agitação foram testadas: 2 horas sem agitação e 1 ou 3 horas de reação com agitação. Após a incubação, as amostras foram filtradas para remoção da biomassa e com posterior remoção dos solventes utilizando rotaevaporador rotativo.

Extração a frio com solventes orgânicos

A extração de lipídios a frio foi conduzida em frascos erlenmeyers, e o volume de solvente empregado foi mantido para todos os experimentos na proporção de 5 mL.g⁻¹ de biomassa seca. Cerca de 100 g de biomassa seca foi adicionada aos solventes: Hexano, Heptano, Isopropanol, Metanol, Acetona e Etanol, isoladamente, ou as misturas de: Hexano-Acetona, Hexano-Metanol, Hexano-Isopropanol, Hexano-Etanol e Heptano-Etanol, na proporção de 70:30 (v/v) e incubada a 23°C, sem

agitação, por um período de 24 horas. Após a incubação, as amostras foram filtradas para remoção da biomassa e com posterior remoção dos solventes utilizando rotaevaporador rotativo.

Extração com fluido supercrítico

Esta extração foi realizada no Laboratório de Tecnologia Supercrítica da Universidade Estadual de Maringá. O equipamento utilizado foi o extrator supercrítico Teledyne Isco, modelo 500D. Cerca de 40 g de biomassa seca foram utilizadas para cada extração, sendo variadas as condições de temperatura, pressão e vazão do gás e/ou solvente de arraste. Foram testados os gases propano e dióxido de carbono, e o solvente etanol individualmente ou combinados. Cada extração foi conduzida por 1 hora.

Resultados e Discussão

O método de extração escolhido tem por finalidade retirar o máximo possível de material graxo presente na biomassa de microalgas. Cada espécie destes micro-organismos varia quanto a quantidade e tipo de material produzido, sendo isso ligado não só a espécie escolhida, mas também a condição que esta foi cultivada.

Para eficaz extração do óleo de microalgas, se faz necessário o estudo de diversos processos de extração e pré-tratamento para poder chegar a melhor condição de obtenção deste material. Na Tabela 1 podemos observar os rendimentos de ácido graxo e material apolar total obtidos para a extração a quente aplicando diversos solventes individual ou combinadamente, bem como a agitação e tempo utilizados em busca do melhor rendimento.

A melhor condição observada para a extração de ácidos graxos da microalga *S. obliquus* foi com a mistura de etanol e hexano, aplicando agitação por um período de 3 horas. Em todas as condições de tempo e agitação, a mistura de etanol e Hexano foi a melhor condição, levando em consideração o rendimento, custo e toxicidade dos solventes utilizados.

A mistura de solventes polares e apolares tem sido descrita como a melhor forma de extração do óleo de microalgas. Assim como nos resultados obtidos neste trabalho, Teo e Idris (2014) utilizaram duas diferentes espécies de microalgas, sendo observados os resultados mais promissores para extração a quente aplicando a mistura de solventes polares com apolares, sendo a mistura de Isopropanol e Hexano para a microalga *Tetraselmis* sp. e a mistura de clorofórmio e metanol para *Nannochloopsis* sp.

Tabela 1. Percentual de material apolar e de ácido graxo extraídos por solventes a quente.

SOLVENTE UTILIZADO	% MATERIAL EXTRAÍDO	% ÁCIDO GRAXO
Extração sem agitação		
Hexano	1,92	0,96
Heptano	1,58	0,45
Etanol	8,58	2,84
Metanol	7,14	2,47
Acetona	2,55	0,70
Isopropanol	2,00	0,73
Hexano + Acetona (70:30)	3,64	1,62
Hexano + Isopropanol (70:30)	2,12	0,50
Hexano + Metanol (70:30)	6,34	1,59
Hexano + Etanol (70:30)	5,32	3,00
Heptano + Etanol (70:30)	4,40	2,36
Extração com agitação (1 hora de reação)		
Hexano + Etanol (70:30)	11,59	4,24
Heptano + Etanol (70:30)	11,50	4,36
Extração com agitação (3 horas de reação)		
Hexano	9,98	3,80
Etanol	8,21	3,01
Hexano + Etanol (70:30)	12,79	6,51

Na Tabela 2 podemos observar os resultados obtidos para extração por solvente a frio, e sem agitação.

Como é possível observar comparando as duas tabelas, os resultados são bastante semelhantes. O fato da temperatura e agitação influenciou bastante no rendimento final das extrações, mas os desempenhos frente a cada solvente foram similares. Em uma extração por solventes, todos os compostos que possuem afinidade com este solvente serão arrastados, não sendo especificamente o produto desejado, por este motivo, torna-se tão importante a avaliação não só do material total extraído, mas sim do óleo propriamente dito.

Tabela 2. Percentual de material apolar e de ácido graxo extraídos por solventes a frio.

SOLVENTE UTILIZADO	% MATERIAL EXTRAÍDO	% ÁCIDO GRAXO
Hexano	3,28	0,26
Heptano	1,02	0,25
Etanol	4,66	1,11
Metanol	4,10	2,76
Acetona	0,99	0,80
Isopropanol	4,41	0,72
Hexano + Acetona (70:30)	2,23	0,81
Hexano + Isopropanol (70:30)	1,71	0,70
Hexano + Metanol (70:30)	6,50	1,53
Hexano + Etanol (70:30)	5,75	2,94
Heptano + Etanol (70:30)	6,32	1,61

O teor máximo de material apolar obtido foi de 6,5% para a mistura de Hexano e metanol, porem o teor de ácidos graxos obtidos não foi o mais satisfatório. A mistura de etanol e Hexano apresentou melhores resultados para a obtenção de ácidos graxos, sendo obtidos 2,94%.

Tabela 3. Percentual de material apolar e de ácido graxo extraídos por fluido supercrítico.

SOLVENTE E/OU GÁS UTILIZADO	TEMPERATURA (°C)	PRESSÃO (bar)	% MATERIAL EXTRAÍDO	% ÁCIDO GRAXO
Dióxido de carbono	40	180	1,82	0,15
Dióxido de carbono + Etanol (5%)	60	220	4,10	1,51
Propano	60	60	3,17	0,68
Etanol	60	150	3,83	0,80
Propano + Etanol (10%)	60	60	9,19	2,50

Na Tabela 3 é possível observar as condições e resultados obtidos para a extração por fluido supercrítico.

Melhor condição observada foi quando foi utilizado o propano em combinação com o etanol, mas mesmo assim o percentual de ácidos graxos foi insatisfatório (2,5%). Solana *et al.* (2014) relata resultado seu melhor resultado para a microalga *S. obliquus* para o fluido supercrítico CO₂ junto ao co-solvente etanol (5%), apresentando quantidades inferiores de material extraído quando aplicado apenas um fluido supercrítico.

Conclusões

Podemos concluir que para a tão almejada produção de biodiesel de microalgas muitas barreiras devem ser ultrapassadas, e o processamento ideal da biomassa de modo a obter-se o máximo possível dos compostos presentes neste material.

As microalgas como todos os microrganismos, se comportam de uma maneira que lhes é peculiar, variando de espécie para espécie. Por este motivo se faz necessária a otimização dos processos empregados para cada espécie estudada, como neste trabalho, onde foi realizada uma investigação detalhada da melhor maneira de se obter ácidos graxos provenientes da biomassa de *S. obliquus*.

Muitos outros processos ainda devem ser estudados para esta microalga, como a melhor condição de purificação deste óleo e da síntese de biodiesel.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pelo financiamento aos projetos do grupo e ao PRH-24 pela concessão da bolsa de doutorado.

Referências Bibliográficas

AHMAD, A.L.; YASIN, N.H.M; DEREK, C.J.C.; LIM, J.K. Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 584–593, 2011.

ANDRADE, M.R.,e COSTA, J.A.V. Cultivo da microalga *Spirulina platensis* em fontes alternativas de nutrientes. **Ciência Agrotécnica**, v. 32, p. 1551-1556, 2008.

CAMPOS, V.B; BARBARINO, E.; LOURENÇO, S.O. Crescimento e composição química de dez espécies de microalgas marinhas em cultivos estanques. **Ciência Rural**, v. 40, p. 339 – 347, 2010.

CHAICHALERM, S; POKETHITIYOOK, P.; YUAN, W.; MEETAM, M.; SRITONG, K.; PUGKAEW, W.; KUNGVANSAICHOL, K.; KRUATRACHUE, M.; DAMRONGPHOL, P. Culture of microalgal strains isolated from natural habitats in Thailand in various enriched media. **Applied Energy**, v. 89, p. 296–302, 2012.

SOLANA, M.; RIZZA, C.S.; BERTUCCO, A. Exploiting microalgae as a source of essential acids by supercritical fluid extraction lipids: Comparison between *Scenedesmus obliquus*, *Clorella protothecoides* and *Nannochloropsis salina*. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.92, p. 311-318, 2014.

TEO, C.H.; IDRIS, A. Enhancing the various solvent extraction method via microwave irradiation for extraction of lipids from marine microalgae in biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 171, p. 477-481, 2014.