



Universidade de Aveiro
2012

Departamento de Engenharia Mecânica

MAGDA PATRÍCIA
SANTOS CARMO

BIODIESEL DE MICRO-ALGAS: BALANÇO ENERGÉTICO E ECONÓMICO



**MAGDA PATRÍCIA
SANTOS CARMO**

BIODIESEL DE MICRO-ALGAS: BALANÇO ENERGÉTICO E ECONÓMICO

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob a orientação científica do Doutor Fernando José Neto Da Silva, Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro e da Doutora Margarida Isabel Cabrita Marques Coelho, Professora Auxiliar Convidada do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais e ao Pedro que sempre me apoiaram nesta caminhada e que se fizeram notar nos momentos de maiores dificuldades.

O júri

Presidente

Prof. Doutor Vítor António Ferreira da Costa
Professor Associado com agregação do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro.

Prof. Doutor Joaquim José Borges Gouveia
Professor Catedrático do Departamento de Economia, Gestão e Engenharia Industrial da Universidade de Aveiro.

Prof. Doutor Fernando José Neto da Silva
Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro.

Prof. Doutora Margarida Isabel Cabrita Marques Coelho
Professora Auxiliar Convidada do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro.

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar ao Doutor Fernando Neto por todos os esclarecimentos, debates de ideias, e orientação do trabalho que foi sendo desenvolvido.

Agradeço à Doutora Margarida Coelho por todas as diretrizes e sugestões propostas que contribuíram para um melhor trabalho final.

Aos meus pais que são a base constante e fundamental e que sem eles nada seria possível. Pela atenção e carinho ao longo destes anos, obrigada!

Ao Pedro, por ser a minha inspiração, a minha força e o companheiro de todos os dias desta jornada. Porque sempre me apoiou e se fez notar nos momentos de maior dificuldade, obrigada!

Agradeço ao Narciso Soares e à Smriti Dutta pelas explicações que valeram uma melhor compreensão inicial do tema que no início se mostrava como um mundo desconhecido.

Também um agradecimento ao Doutor Vítor Santos e Doutor Jorge Ferreira pela disponibilização de um local de trabalho, que em tanto ajudou a um maior contato com o meu orientador e em que a minha integração num grupo de trabalho (apesar de numa área díspar) se mostrou fundamental para ultrapassar as situações de maior dificuldade. Por isso, um obrigado também aos “efetivos” do LAR.

Um obrigado especial a todas as outras pessoas especiais que ao longo desta caminhada contribuíram com o seu apoio e carinho para que todos os obstáculos acabassem por ser vencidos.

“Look deep into nature, and then you will understand everything better.”

Albert Einstein

Palavras-chave

Balanço, biodiesel, energia, microalgas, transesterificação.

Resumo

Os biocombustíveis apresentam um interessante potencial de redução da dependência energética relativamente aos combustíveis fósseis. As microalgas oferecem vários benefícios ambientais como a utilização mais efetiva de terrenos, a captura de CO₂, a purificação quando em tratamento de águas residuais e não provocam disputa entre a produção de matéria-prima para alimentação e combustíveis. Por isso mesmo, a cultura de microalgas para a produção de biodiesel tem recebido uma enorme atenção nos últimos anos devido ao potencial produtivo que apresentam. Neste trabalho pretende-se concluir quais as etapas de processamento das microalgas em biodiesel que envolvem maior dispêndio energético e maior custo económico. Para isso, formulou-se um modelo matemático (que contempla balanço mássico, energético e económico) capaz de concluir quais as etapas de processamento com maior peso nos valores energético e económico finais. Verifica-se que, para a sequência de processos definida, a colheita contribui em mais de 90% para os consumos energéticos totais. Quanto aos custos económicos, a aquisição da cultura e a extração somam mais de 90% do custo total de obtenção do biodiesel. O valor de custo final, segundo todos os pressupostos assumidos, é de várias ordens de grandeza superior ao valor de mercado. Analisou-se por isso a influência do custo de aquisição da cultura que é diretamente proporcional ao custo de produção do biodiesel. A concentração mássica das microalgas na cultura e o respetivo teor lipídico provocam uma variação inversa no custo do biodiesel obtido. Outras formas de diminuir o custo de produção prendem-se com a otimização das quantidades de solvente a utilizar, bem como métodos mais eficientes de processamento. Assim, um biodiesel de microalgas energética e economicamente viável poderá ser introduzido no mercado, caso os desenvolvimentos referidos sejam levados em consideração.

Keywords

Balance, biodiesel, energy, microalgae, transesterification.

Abstract

Biofuels today present an interesting potential for reducing energy dependence on fossil fuels. They offer several environmental benefits, such as effective land utilization, CO₂ sequestration, self-purification when coupled with waste-water treatment, and they also do not trigger opposition between food and fuel production. However, and despite having all 'theoretical' advantages, a revision of the problems related with the energy balance is not being clearly addressed. This work aims to determine which steps on microalgae processing in biodiesel involve higher energy spending and higher economic cost. Thus, a mathematical model was developed (covering mass, energy and economic balances), in order to provide the information on which are the processing steps with higher weight on the final energy and economic values. It was determined that the harvesting stage represents more than 90% of the total energy demands for the selected methodology. As for the economic costs, the culture and extraction stages represent up to 90% of the biodiesel production costs. The final value, according to the assumptions taken, is higher than the market price by several orders. Therefore, the influence of the culture acquisition costs was analyzed, and it was determined that they contribute proportionally to the biodiesel production cost. However, the microalgae culture concentration and respective lipid contents induce a negative variation in the obtained biodiesel costs. Other forms to reduce the biodiesel production costs can be linked to the optimization of the solvent quantities involved, and also to more efficient processing methods. An economical and energetically viable microalgae biodiesel can be introduced in the market, if all the referred improvements are taken into account.

Índice

Índice	i
Índice de figuras	iii
Índice de quadros	v
Lista de abreviaturas.....	vii
1. Introdução e objetivos	1
2. Metodologia.....	5
3. Revisão bibliográfica - Microalgas para a produção de biodiesel.....	7
3.1. <i>Produção de microalgas</i>	7
3.2. <i>Espécies de microalgas e tipos de culturas</i>	8
3.3. <i>Etapas usuais de processamento para obtenção de biodiesel</i>	10
3.3.1. Colheita e processamento da biomassa	11
3.3.2. Rompimento celular e extração de lípidos	12
3.3.3. Transesterificação.....	13
3.4. <i>Inovação nas etapas de processamento</i>	16
3.5. <i>Custos económico-ambientais</i>	18
3.5.1. Valor comercial da biomassa adquirida.....	18
3.5.2. Da biomassa ao biodiesel	20
3.5.3. Custos ambientais de produção	24
4. Análise crítica das tecnologias de processamento de microalgas	27
4.1. <i>Colheita</i>	28
4.2. <i>Extração lipídica</i>	28
4.3. <i>Transesterificação</i>	29
4.4. <i>Da biomassa ao biodiesel</i>	29
5. Formulação do modelo matemático.....	31
5.1. <i>Descrição geral do modelo</i>	31
5.2. <i>Balanço mássico</i>	32
5.2.1. Valores bibliográficos individuais para o balanço mássico	33
5.2.2. Formulação do balanço mássico.....	35
5.2.3. Valores obtidos do balanço mássico	44
5.2.4. Valores bibliográficos globais e validação do balanço mássico	45
5.3. <i>Balanço energético</i>	46
5.3.1. Valores bibliográficos individuais para o balanço energético	46
5.3.2. Formulação do balanço energético	47

5.3.3.	Valores obtidos do balanço energético.....	53
5.3.4.	Valores bibliográficos globais e validação do balanço energético	53
5.4.	<i>Balanço económico</i>	54
5.4.1.	Valores bibliográficos individuais para o balanço económico	54
5.4.2.	Formulação do balanço económico	57
5.4.3.	Valores obtidos do balanço económico	61
5.4.4.	Valores bibliográficos globais e validação do balanço económico.....	62
5.5.	<i>Etapas com maiores custos energéticos e económicos</i>	62
5.5.1.	Análise ao consumo energético	63
5.5.2.	Análise ao custo económico.....	64
5.6.	<i>Soluções de redução de consumo energético e custos</i>	65
5.7.	<i>Síntese conclusiva</i>	66
6.	Estudo de cenários	67
6.1.	<i>Cenário 1 – Variação do custo de aquisição da cultura</i>	67
6.2.	<i>Cenário 2 – Variação da concentração das microalgas na cultura</i>	67
6.3.	<i>Cenário 3 – Variação do conteúdo lipídico das células das microalgas</i>	68
6.4.	<i>Cenário 4 – Minimização do custo de produção do biodiesel</i>	69
7.	Conclusões gerais e trabalhos futuros	75
8.	Referências bibliográficas	77

Índice de figuras

Figura 1 – Exemplo de sistemas aberto e fechado. A – Lagoa aberta. B – Fotobiorreator tubular (adaptado de [6]).	8
Figura 2 – Produção de biodiesel a partir de microalgas (adaptado de [8]).	11
Figura 3 – Exemplo de combinação de técnicas de colheita de microalgas (adaptado de [6]).	11
Figura 4 – Equação estequiométrica da transesterificação alcalina (adaptado de [14]).	14
Figura 5 – Ilustração dos passos físicos do processo de transesterificação ácida ou básica (adaptado de [6]).	15
Figura 6 – Ilustração do processo de transesterificação com catálise enzimática (adaptado de [6]).	15
Figura 7 - Diagrama de fluxo de processos para a lagoa aberta produzindo FAME (adaptado de [18]).	17
Figura 8 – Fixação de CO ₂ e geração de energia de um sistema de produção de biodiesel de microalgas (adaptado de [28]).	25
Figura 9 – Das microalgas aos biocombustíveis (adaptado de [6])	27
Figura 10 – Extração lipídica: (a) por hexano; (b) por DME (adaptado de [31]).	29
Figura 11 – Sequência de processamento para obtenção de biodiesel comercial a partir de microalgas.	30
Figura 12 – Fluxograma geral de processos.	31
Figura 13 – Fluxograma do balanço mássico.	33
Figura 14 - Influência da variação do custo de aquisição da cultura no custo do biodiesel obtido.	67
Figura 15 - Influência da variação da concentração de microalgas na cultura no custo do biodiesel obtido.	68
Figura 16 - Influência da variação do conteúdo lipídico das microalgas no custo do biodiesel obtido.	69

Índice de quadros

Quadro 1 – Vantagens e desvantagens das microalgas como fonte de biocombustível (adaptado de [2]).	7
Quadro 2 – Conteúdo lipídico e produtividade de diferentes espécies de microalgas (adaptado de [5]).	9
Quadro 3 – Comparação entre microalgas e outras matérias-primas para biodiesel (adaptado de [5]).	10
Quadro 4 – Comparação entre as tecnologias de catálise enzimática e a química (ácida ou básica) para a produção de biodiesel (adaptado de [14]).	15
Quadro 5 – Sumário dos processos de transesterificação para produzir biodiesel (adaptado de [6])	16
Quadro 6 – Principais operações unitárias em categorias de alto nível para cada processo (adaptado de [18]).	17
Quadro 7 – análise comparativa entre sistemas aberto e fechado (adaptado de [6])	19
Quadro 8 – Estado da produção das microalgas (adaptado de [4]).	19
Quadro 9 – Parâmetros do modelo usado para o cálculo dos custos de capital (adaptado de [25]).	21
Quadro 10 – Valores correspondentes ao intervalo $Y_{25\%}$ a $Y_{75\%}$ para NER e custo de produção (adaptado de [25]).	22
Quadro 11 – Consumo dos principais equipamentos de potência usados na instalação (adaptado de [22]).	22
Quadro 12 - Custo dos principais equipamentos da instalação (adaptado de [22]).	23
Quadro 13 - Capital fixo estimado para a instalação (adaptado de [22]).	23
Quadro 14 - Custos diretos de produção (adaptado de [22]).	23
Quadro 15 – Energia fornecida e fixação de CO_2 do processo de produção de biodiesel de microalgas (adaptado de [28]).	25
Quadro 16 – Exemplo de valores definidos pelo utilizador para o balanço mássico.	34
Quadro 17 – Valores mássicos calculados para a cultura	35
Quadro 18 – Valores do balanço mássico para a colheita 1 (floculação + filtração)	36
Quadro 19 – Valores do balanço mássico para a colheita 2 (floculação + flutuação + filtração)	38
Quadro 20 – Valores do balanço mássico para a colheita 3 (centrifugação).	39
Quadro 21 – Valores do balanço mássico para a extração 1 (DME)	40
Quadro 22 – Valores do balanço mássico para a extração 2 (Hexano).	41
Quadro 23 – Valores do balanço mássico para a transesterificação 1 (Ácida)	42
Quadro 24 – Valores do balanço mássico para a transesterificação 2 (Básica)	44
Quadro 25 – Dados mássicos de entrada inerentes ao modelo	45
Quadro 26 – Dados mássicos de saída resultantes do modelo.	45
Quadro 27 – Validação dos valores resultantes do modelo mássico.	46
Quadro 28 – Exemplo de valores definidos pelo utilizador para o balanço energético.	47
Quadro 29 – Valores do balanço energético para a colheita 1 (floculação + filtração).	48
Quadro 30 – Valores do balanço energético para a colheita 2 (floculação + flutuação + filtração).	49
Quadro 31 – Valores do balanço energético para a colheita 3 (centrifugação).	49
Quadro 32 – Valores do balanço energético para a extração 1 (DME).	50
Quadro 33 – Valores do balanço energético para a extração 2 (Hexano)	50
Quadro 34 – Valores do balanço energético para a transesterificação 1 (Ácida).	51
Quadro 35 – Valores do balanço energético para a transesterificação 2 (Básica).	51
Quadro 36 – Dados energéticos de saída do balanço.	51
Quadro 37 – Valores do balanço energético.	52
Quadro 38 – Dados energéticos de entrada inerentes ao balanço energético	53
Quadro 39 – Dados energéticos de saída resultantes do balanço energético.	53
Quadro 40 – Validação dos valores resultantes do balanço energético.	53

Quadro 41 – Exemplo de valores referentes às etapas de processamento definidos pelo utilizador para o balanço económico.	55
Quadro 42 – Exemplo de valores referentes à instalação definidos pelo utilizador para o balanço económico.	56
Quadro 43 – Custos fixos do balanço económico.	58
Quadro 44 – Custos variáveis do balanço económico.	59
Quadro 45 – Custos totais do balanço energético.	59
Quadro 46 – Verificação da capacidade da instalação.....	60
Quadro 47 – Valores económicos de entrada do balanço económico.	61
Quadro 48 – Valores económicos de saída do balanço económico.....	61
Quadro 49 – Validação dos valores do balanço económico.	62
Quadro 50 – Valores de consumo energético.....	63
Quadro 51 – Percentagem de influência das etapas de processamento no consumo energético total.	63
Quadro 52 - Valores de consumo económico.....	64
Quadro 53 – Percentagem de influência das etapas de processamento no custo total.....	65
Quadro 54 – Valores mássicos de entrada do utilizador para o caso de menor preço possível do biodiesel. 70	
Quadro 55 – Valores energéticos de entrada do utilizador para o caso de menor preço possível do biodiesel.	71
Quadro 56 – Valores económicos de entrada do utilizador para o caso de menor preço possível do biodiesel (tabela 1.1).	72
Quadro 57 – Valores económicos de entrada do utilizador para o caso de menor preço possível do biodiesel (tabela 1.2).	73
Quadro 58 – Percentagem de influência de cada etapa no custo económico final do processo.	74
Quadro 59 – Custos económicos da produção de biodiesel de microalgas para o caso em estudo.	74

Lista de abreviaturas

GEE – Gases de Efeito de Estufa;

CO₂ – Dióxido de Carbono;

FAME – Free Acid Methyl Ether (esteres metílicos de ácidos gordos);

FFA – Free Fatty Acid (ácidos gordos livres);

FAEE – Free Acid Ethyl Ether (esteres etílicos de ácidos gordos);

NER – Net Energy Ratio (rácio energético líquido);

DME – Di-Methyl Ether (ester di-metílico);

TAG – Triglicerídeos;

ME – Esteres metílicos;

ISP – Imposto Sob os Produtos Petrolíferos;

IVA – Imposto de Valor Acrescentado.

1. Introdução e objetivos

Nas últimas décadas, os combustíveis fósseis têm-se tornado parte integrante do nosso dia-a-dia. A utilização de energia no sector dos transportes e na produção de eletricidade tem um papel importante na melhoria das condições de vida e na aceleração do avanço tecnológico. Contudo, os combustíveis que utilizamos não são renováveis sendo o seu fornecimento limitado à duração das reservas existentes. A isto somam-se inúmeros problemas ambientais causados pela sua combustão como por exemplo o aumento da concentração de gases de efeito de estufa (GEEs) na atmosfera e o contínuo aquecimento global [1,2].

O consumo energético tem crescido em quase todo o mundo devido à progressiva industrialização e aumento populacional. Desta forma, a pesquisa por fontes de energia renováveis que suportem o aumento de procura tem surgido como o grande desafio. Fontes renováveis como o sol, vento, água, geotermia e a biomassa terão sido usadas com sucesso por forma a limitar o uso dos combustíveis fósseis. Biocombustíveis como o biodiesel têm um papel crucial num futuro próximo propiciando uma maior diversidade das fontes energéticas particularmente no setor dos transportes [1,3].

O biodiesel é uma alternativa verde e renovável ao *gasóleo* e tem atraído interesses por parte de investigadores e governantes. A substituição do *gasóleo* fóssil por biodiesel traz vantagens, nomeadamente pelo facto de o biodiesel ser um combustível não tóxico, biodegradável e que cumpre com as exigências das normativas ambientais estabelecidas [1,2,3,4]. Também a emissão de GEEs resultante da combustão de biodiesel tem menor impacte ambiental, devido ao consumo de CO₂ inerente ao processo de crescimento da matéria-prima, diminuindo a diferença entre CO₂ emitido e consumido [1].

Para a produção da primeira geração de biodiesel utilizam-se como matéria-prima óleos vegetais oriundos de culturas alimentares como a soja, a colza, o girassol e a palma. Contudo, a utilização de óleos alimentares levanta inúmeras objeções nomeadamente no que reflete a utilização de bens alimentares para produção de biocombustíveis quando ainda existe uma parte da população mundial a sofrer de fome. Ainda a inflação de preços nos bens alimentares devido à maior procura dos mesmos e o aumento da utilização de água potável para a rega das grandes plantações que aumentam em número e dimensão. Para colmatar esse problema, foi desenvolvida uma segunda geração de biodiesel obtido a partir de óleos não alimentares. O óleo de *Jatropha curcas* apresenta-se como uma alternativa de matéria-prima atrativa para a indústria do biodiesel. A sua utilização em instalações já existentes não requer grandes modificações de equipamentos ou processos, uma vez que o óleo tem propriedades semelhantes às dos óleos alimentares. Outra vantagem da utilização destes óleos é o facto de as árvores de *Jatropha curcas* crescerem facilmente em terrenos não aráveis ou baldios. No entanto, são necessários fertilizantes e uma rega regular para garantir a sua elevada produtividade. O facto de o óleo de *Jatropha* ser rico em ácidos gordos é uma desvantagem, uma vez que implica um pré tratamento adicional. A procura por matéria-prima mais sustentável para biodiesel continua e foca-se agora nas microalgas [1,2].

As microalgas são dos microrganismos mais antigos do planeta, têm um rácio de crescimento elevado (que chega a ser 100 vezes superior ao das restantes plantas terrestres) podendo a quantidade de biomassa duplicar num período inferior a um dia. Algumas microalgas acumulam grandes quantidades de lípidos nas suas células o qual pode ser convertido em biodiesel. A produção de microalgas requer uma menor área de cultivo, o que se apresenta como uma melhor utilização efetiva dos terrenos. A sua produtividade ronda as 15 a 25 toneladas de microalgas por hectare ano [1,3]. Supondo um conteúdo lipídico celular de 30%, a corresponde produção de lípidos é de 4.5 a 7.5 toneladas por hectare ano. Este valor é superior ao da produção do óleo de soja (0.4 toneladas por hectare por ano), do óleo de colza (0.68 toneladas por hectare por ano), do óleo de palma (3.62 toneladas por hectare por ano) ou do óleo da *Jatropha curcas* (4.14 toneladas por hectare por ano) [1]. Para a *Chlorella* o valor é de 2000ton de biomassa seca/ano em locais

como Taiwan, Alemanha ou Japão [4]. A *Spirulina* apresenta valores um pouco mais elevados de 3000ton de biomassa seca/ano na China, Índia, EUA e Japão [4].

As microalgas têm ainda capacidade de fixar CO₂ atmosférico ou proveniente de gases de combustão. As microalgas são também uma matéria-prima possível para a produção de bio etanol pois algumas contêm hidrocarbonatos que podem ser usados como fonte de carbono ou substrato para a fermentação. Baseado nas evidências anteriores, as microalgas têm-se posicionado com sucesso como uma das mais promissoras matérias-primas para a produção de biocombustíveis abrindo uma nova dimensão na indústria das energias renováveis [1,2,3].

O presente trabalho visa elaborar um modelo que permita quantificar os custos energéticos e económicos da produção de biodiesel a partir de microalgas. Assim sendo, os principais objetivos são: 1) a identificação e a caracterização das tecnologias de produção do biodiesel de microalgas, 2) a identificação das fases de processamento das microalgas com recurso a diferentes tecnologias, 3) a análise e quantificação de fluxos mássicos e energéticos, e custos de cada fase de processamento. Através da elaboração de modelos matemáticos pretende-se quantificar os rácios de produção/consumo de energia, os custos associados e as fases mais energeticamente intensivas para cada conjunto de tecnologias de processamento utilizadas. Revela-se importante também chegar à identificação de novos desenvolvimentos que contribuam para a redução no consumo energético (em cada etapa de processamento e na globalidade do processo de produção do biodiesel de microalgas) bem como na redução de custos económicos associados. São utilizados balanços energéticos e económicos baseados em operações reais de processamento das microalgas partindo da cultura até à obtenção final do biodiesel. São investigadas as alternativas existentes para cada etapa de processamento, analisados os custos associados a cada possibilidade e identificadas quais dessas serão as mais eficientes na perspetiva económica e ambiental.

Nesta perspetiva, a estrutura da dissertação está orientada da seguinte forma:

- O primeiro capítulo apresenta uma abordagem introdutória ao tema para situar a problemática em estudo no seio da atual necessidade de investigação e desenvolvimento. São ainda especificados os objetivos do trabalho.
- No segundo capítulo descreve-se a metodologia utilizada.
- No terceiro capítulo encontra-se a revisão bibliográfica que foca a investigação realizada e que é necessária para a compreensão do tema em estudo. São inventariadas as etapas principais da produção e as tecnologias possíveis de aplicar em cada etapa de processamento. Aborda-se inicialmente a produção das microalgas, revendo-se as vantagens e desvantagens da sua utilização enquanto matéria-prima na produção de biodiesel. No segundo ponto do mesmo capítulo faz-se uma análise das diferentes espécies de microalgas e modos de cultura, comparando-as com outras culturas terrestres. O ponto três refere quais as principais etapas de processamento. Cada uma destas etapas é aprofundada em pormenor nos subpontos que se seguem. No ponto 3.4 apresentam-se as sequências de processamento documentadas na bibliografia que incluem algum tipo de inovação e que por esse motivo ainda se encontram em fase de desenvolvimento. Ainda neste capítulo são apresentados os custos económico-ambientais referidos na bibliografia estudada, nomeadamente o valor comercial da biomassa, os custos globais dos processos de processamento da biomassa até à obtenção de biodiesel e os custos ambientais inerentes à produção.
- No capítulo quatro analisam-se as tecnologias de processamento, ou seja, tendo como base o conhecimento adquirido aquando da revisão bibliográfica, evidenciam-se as técnicas mais apropriadas para a larga escala e fim comercial. No primeiro ponto aborda-se a colheita da biomassa, seguidamente a extração lipídica e no terceiro ponto a transesterificação. No quarto ponto é esquematizada a sequência de processos aplicáveis e que serão estudados.

- O capítulo 5 contém o modelo matemático que é composto por três balanços. No primeiro ponto são descritas as bases do modelo geral, *software* utilizado, forma de organização das folhas de cálculo e métodos de processamento do biodiesel tomados na análise. O ponto 5.2 descreve o balanço mássico, começando com uma abordagem à estrutura de raciocínio adotada e uma esquematização dos fluxos mássicos existentes. Segue-se a apresentação dos dados de entrada em que se mostram quais os valores selecionados para o modelo, sendo também referida a bibliografia consultada para definir esses valores. O ponto 5.2.2 contém toda a informação relativa aos cálculos realizados e resultados obtidos em cada metodologia. Obtém-se a massa de microalgas presentes na cultura, a massa de lípidos e a massa de biodiesel resultantes dos processos seguidos consoante os pressupostos assumidos. Num ponto seguinte são resumidos os valores de entrada necessários e os valores de saída do sistema. Por ultimo, o ponto 5.2.4 descreve o cálculo dos rácios mássicos resultantes do balanço e que servem de comparação com valores globais presentes na bibliografia consultada. De referir que as referências correspondentes aos valores de validação são implicitamente diferentes daquelas que fornecem os valores individuais para os cálculos anteriores. Seguidamente é descrito o balanço energético, no ponto 5.3, que segue a mesma ordem de pontos do balanço anterior: mostra-se o quadro com os valores de entrada, referem-se os cálculos e valores obtidos para cada etapa de processamento, os valores finais de energia a fornecer e obtida do sistema e finalmente é apresentada a validação do balanço energético dentro dos mesmos tramites que no caso anterior. O balanço económico é descrito no ponto 5.4, seguindo a mesma ordem dos balanços anteriores. O ponto 5.5 refere as etapas mais intensivas a nível energético e económico, sendo calculadas as percentagens de influência que cada etapa de processamento tem no consumo e custo final do processo de obtenção de biodiesel de microalgas. São depois referidas algumas soluções/sugestões para redução de consumo energético e custo económico das etapas de processamento. Finalmente, o ponto 5.7, apresenta as conclusões principais a retirar do modelo.
- Uma abordagem alternativa ao modelo é referida no capítulo 6, onde se selecionam valores para os balanços por forma a obter o menor custo possível para o biodiesel produzido segundo a sequência de processamento que acarrete também os menores custos.
- As conclusões gerais a reter deste trabalho são mencionadas no capítulo sete, bem como algumas sugestões para trabalhos futuros.
- Finalmente, a bibliografia consultada ao longo de todo o trabalho é listada no capítulo oito.

Pretende-se assim obter um plano que caracterize cada etapa de processamento e identifique os constrangimentos existentes à produção de biodiesel a partir de microalgas.

Com essa informação, espera-se que futuramente a terceira geração de biodiesel seja ainda mais promissora.

2. Metodologia

Uma vez que o presente trabalho não compreende componente laboratorial, a metodologia utilizada assenta na pesquisa bibliográfica a partir de artigos científicos, na posterior análise crítica dos conhecimentos adquiridos, na formulação de um modelo matemático, na validação do modelo e na análise dos resultados para avaliação dos custos económicos e energético-ambientais associados às etapas de processamento e ao global da produção.

Na revisão bibliográfica aprofunda-se o conhecimento sobre as etapas da produção de biodiesel compreendidas entre a obtenção das microalgas e a produção do biodiesel, e registam-se valores e alternativas de processamento.

Segue-se a análise das operações de processamento e a fundamentação da seleção dos processos mais convenientes a serem estudados posteriormente.

A formulação do modelo tem como objetivo construir o modelo de balanço mássico, energético e de custos e visa identificar as variáveis de entrada e saída e que têm por base os valores de *inputs* mássicos, energéticos e económicos de cada etapa de processamento documentados na bibliografia. É utilizado o *software* MS-Excel para todos os cálculos e apresentação dos resultados. A validação do modelo é uma tarefa de comparação em que se comparam os resultados finais globais obtidos pelo modelo matemático com os valores globais do processamento presentes na bibliografia.

Os resultados obtêm-se da análise do modelo, conseguindo-se concluir quais os custos energéticos e económicos associados à produção de biodiesel de microalgas. Esta produção pode ocorrer por diferentes sequências de processamento.

No final é realçada a necessidade de desenvolvimentos tecnológico, necessário a cada etapa do processo, para contribuir na redução dos custos e consumos energéticos.

3. Revisão bibliográfica - Microalgas para a produção de biodiesel

Na constante busca pela solução energética mais viável ambientalmente, tem-se estudado a hipótese da produção de biocombustíveis a partir de microalgas como uma possível resposta ao problema. Os pontos seguintes pretendem resumir a informação referente aos processos de produção de biodiesel de microalgas atualmente existentes e utilizados. A abordagem à produção de microalgas bem como ao tipo de espécies e culturas é importante para enquadrar o tema em estudo e compreender os mecanismos gerais inerentes ao desenvolvimento das microalgas. As etapas de processamento mais usuais, presentes na bibliografia, são também referidas neste texto para posterior estudo e análise. Formas inovadoras de processamento das microalgas referidas nos documentos consultados são aqui apresentadas e globalmente descritas, bem como os custos económicos e ambientais associados às diferentes fases e ao global da produção.

3.1. Produção de microalgas

As microalgas têm sido propostas como uma potencial fonte de combustível renovável. As microalgas têm o potencial de gerar quantidades significativas de biomassa e de óleo, passíveis de serem convertidos em biodiesel e outros biocombustíveis. As microalgas têm maior produtividade de biomassa que as culturas terrestres, necessitam de menor área de cultivo e têm o potencial para reduzir as emissões de gases de efeito de estufa. O quadro 1 resume algumas das principais vantagens e desvantagens da produção de biodiesel utilizando microalgas [2].

Quadro 1 – Vantagens e desvantagens das microalgas como fonte de biocombustível (adaptado de [2]).

Vantagens	Desvantagens
Elevado rácio de crescimento das microalgas;	Baixa concentração de microalgas na água da cultura;
Menor necessidade de água que as outras culturas vegetais terrestres;	Elevado custo de capital inicial;
Menor ocupação de terrenos;	Adição de nutrientes potencialmente contaminantes;
Possibilidade de utilização de terrenos impróprios para agricultura;	Condições ideais de envolvente muito restritas;
Possibilidade de desenvolvimento em água doce, salgada ou salobra;	Custos de manutenção dos equipamentos elevados;
Utilização de águas residuais urbanas ou industriais como fonte de nutrientes;	Dificuldades técnicas na etapa de recolha da biomassa;
Custo mais efetivo de cultivo;	Dificuldade de controlo das condições de cultivo quando em larga escala;
Possibilidade de obter elevadas concentrações de biomassa e conteúdo oleico em condições ideais de cultivo;	Elevada utilização de solventes na etapa de extração e transesterificação;
Elevada eficiência na redução de CO ₂ ;	Elevado dispêndio energético em todas as fases de processamento.

Tal como a matéria-prima derivada das plantas, a matéria-prima das microalgas pode ser utilizada diretamente ou transformada em combustíveis líquidos e gasosos por uma variedade de processos de conversão bioquímica ou termoquímica. A biomassa seca das microalgas pode ser usada para gerar energia por combustão direta o que no entanto é a alternativa menos atrativa para o uso da biomassa produzida. Também se pode produzir hidrogénio a partir das microalgas por bio fotólise. Os lípidos, principalmente os de triglicerol (triéster proveniente da combinação do glicerol com ácidos gordos), podem ser separados e isolados das microalgas colhidas e depois convertidos em biodiesel por transesterificação (processo que está na base da produção de biodiesel) [3,5].

3.2. Espécies de microalgas e tipos de culturas

O potencial de produtividade do óleo de microalgas pode ser significativamente superior ao das oleaginosas, nomeadamente ao da soja. É importante identificar as espécies de microalgas que são capazes de sintetizar quantidades significativas de lípidos e as condições de cultivo que podem fornecer as maiores produtividades de lípidos. A produtividade da biomassa está relacionada com o aumento do número de células de microalgas na cultura. Já a produtividade lipídica refere-se ao aumento da quantidade de lípidos no interior das células. A elevada acumulação de lípidos neutros (particularmente triglicerol) nas células das microalgas está relacionada com a disponibilidade ou limitação de nutrientes como o azoto ou o fósforo.

Dependendo da espécie de microalga, as culturas podem ser do tipo fototrófico ou heterotrófico. No primeiro caso, as culturas necessitam de luz e CO_2 para se reproduzir, sendo necessário um controlo da sua disponibilidade. Nas culturas heterotróficas não é necessária a presença de luz nem CO_2 mas antes a de compostos orgânicos carbónicos como fonte energética. O conteúdo lipídico das culturas fototróficas é normalmente inferior e o fornecimento de luz quando em ambiente interior torna-se um custo adicional. O fornecimento de maiores quantidades de CO_2 ajuda a aumentar a produtividade lipídica, no entanto acarreta também custos quando não é possível utilizar CO_2 atmosférico ou proveniente de gases industriais. Apesar da produtividade lipídica ser mais elevada, a adição de compostos carbónicos às culturas heterotróficas resulta também num aumento de custos quando não são possíveis de utilizar resíduos orgânicos carbonados acabando mesmo por tornar esta opção impraticável [6].

Para além do tipo de cultura, a produtividade lipídica depende também do meio de cultura, ou seja, se se trata de um sistema aberto (exposto às condições ambientais), ou de um sistema fechado. A figura 1 mostra estes tipos de cultivo sendo a imagem à esquerda um exemplo de sistema aberto e à direita um sistema fechado. Os sistemas abertos são normalmente lagoas ou tanques abertos que podem ser categorizados como lagoas circulares (como na figura), inclinadas ou sem misturação. Os fotobiorreatores podem ser tubulares (caso da figura), verticais, de plano, anulares, tipo fermentador ou internamente iluminados [6].

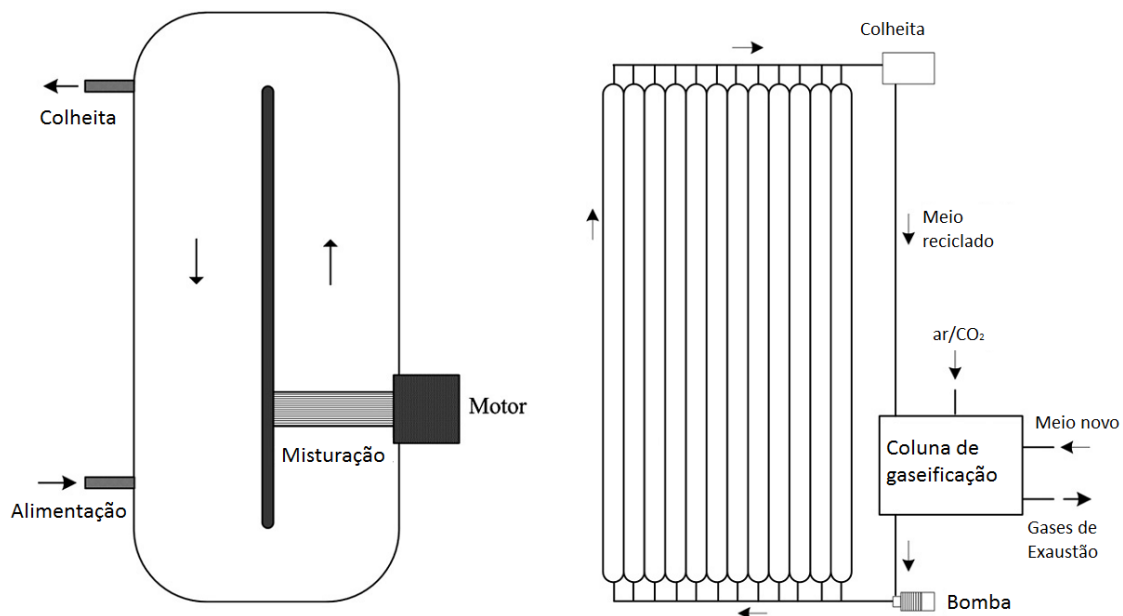


Figura 1 – Exemplo de sistemas aberto e fechado. A – Lagoa aberta. B – Fotobiorreator tubular (adaptado de [6]).

O fotobiorreator é um sistema mais complexo que a lagoa, uma vez que requer uma coluna de desgaseificação para remover o oxigénio que é produzido durante o processo fotossintético. A energia de iluminação para ambos os sistemas pode ser obtida diretamente da luz solar se o cultivo ocorrer ao ar livre ou usando luz artificial para cultivo em local fechado [6].

Várias espécies de microalgas podem ser induzidas a acumular quantidades substanciais de lípidos contribuindo assim para um maior rendimento oleico [3,5,7]. O quadro 2 apresenta o conteúdo lipídico e produtividade para diferentes espécies de microalgas.

Quadro 2 – Conteúdo lipídico e produtividade de diferentes espécies de microalgas (adaptado de [5]).

Espécies de microalgas marinham e de água doce	Conteúdo lipídico (% peso de biomassa seca)	Produtividade lipídica (mg/L.dia)
<i>Ankistrodesmus sp.</i>	24.0–31.0	–
<i>Botryococcus braunii</i>	25.0–75.0	–
<i>Chaetoceros muelleri</i>	33.6	21.8
<i>Chaetoceros calcitrans</i>	14.6–16.4/39.8	17.6
<i>Chlorella emersonii</i>	25.0–63.0	10.3–50.0
<i>Chlorella protothecoides</i>	14.6–57.8	1214
<i>Chlorella sorokiniana</i>	19.0–22.0	44.7
<i>Chlorella vulgaris</i>	5.0–58.0	11.2–40.0
<i>Chlorella sp.</i>	10.0–48.0	42.1
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	2.0	–
<i>Chlorella</i>	18.0–57.0	18.7
<i>Chlorococcum sp.</i>	19.3	53.7
<i>Cryptocodinium cohnii</i>	20.0–51.1	–
<i>Dunaliella salina</i>	6.0–25.0	116.0
<i>Dunaliella primolecta</i>	23.1	–
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	16.7–71.0	–
<i>Dunaliella sp.</i>	17.5–67.0	33.5
<i>Ellipsoidion sp.</i>	27.4	47.3
<i>Euglena gracilis</i>	14.0–20.0	–
<i>Haematococcus pluvialis</i>	25.0	–
<i>Isochrysis galbana</i>	7.0–40.0	–
<i>Isochrysis sp.</i>	7.1–33	37.8
<i>Monodus subterraneus</i>	16.0	30.4
<i>Monallanthus salina</i>	20.0–22.0	–
<i>Nannochloris sp.</i>	20.0–56.0	60.9–76.5
<i>Nannochloropsis oculata</i>	22.7–29.7	84.0–142.0
<i>Nannochloropsis sp.</i>	12.0–53.0	37.6–90.0
<i>Neochloris oleoabundans</i>	29.0–65.0	90.0–134.0
<i>Nitzschiasp.</i>	16.0–47.0	8.8–21.6
<i>Oocystis pusilla</i>	10.5	–
<i>Pavlova salina</i>	30.9	49.4
<i>Pavlova lutheri</i>	35.5	40.2
<i>Phaeodactylum tricorutum</i>	18.0–57.0	44.8
<i>Porphyridium cruentum</i>	9.0–18.8/60.7	34.8
<i>Scenedesmus obliquus</i>	11.0–55.0	–
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	1.9–18.4	35.1
<i>Scenedesmus sp.</i>	19.6–21.1	40.8–53.9
<i>Skeletonema sp.</i>	13.3–31.8	27.3
<i>Skeletonema costatum</i>	13.5–51.3	17.4
<i>Spirulina platensis</i>	4.0–16.6	–
<i>Spirulina maxima</i>	4.0–9.0	–
<i>Thalassiosira pseudonana</i>	20.6	17.4
<i>Tetraselmis suecica</i>	8.5–23.0	27.0–36.4
<i>Tetraselmis sp.</i>	12.6–14.7	43.4

O conteúdo de óleo pode chegar aos 75% do peso da biomassa seca, no entanto isso está associado a uma mais baixa produtividade de biomassa [5]. As microalgas mais comuns têm níveis de óleo entre os 20% e os 50% [5] mas podem ser alcançadas produtividades superiores. A *Chlorella* apresenta-se como uma boa opção para a produção de biodiesel. No entanto, para a escolha da espécie mais adequada, é necessário ter em conta outros fatores como a facilidade de desenvolvimento das microalgas usando apenas os nutrientes disponíveis e sob condições ambientais específicas. Também significativa é a composição dos ácidos gordos que pode ser afetada por fatores ambientais, condições de cultivo e fases de crescimento [3,5].

O quadro 3 compara o conteúdo e rendimento oleicos, o uso de terrenos e a produtividade do biodiesel por hectare por ano, para as microalgas e outras culturas oleicas vegetais.

Quadro 3 – Comparação entre microalgas e outras matérias-primas para biodiesel (adaptado de [5]).

Fonte vegetal	Conteúdo oleico (% de óleo/peso de biomassa)	Rendimento oleico (L/ha.ano)	Utilização de terreno (m ² .ano/kg biodiesel)	Produtividade do biodiesel (kg/ha.ano)
Milho	44	172	66	152
Soja	18	636	18	562
<i>Jatropha Curcas</i>	28	741	15	656
Canola	41	974	12	862
Girassol	40	1070	11	946
Óleo de palma	36	5366	2	4747
Microalgas (baixo conteúdo oleico)	30	587	0.2	51927
Microalgas (conteúdo oleico médio)	50	978	0.1	86515
Microalgas (alto conteúdo oleico)	70	1369	0.1	121104

Embora o conteúdo de óleo seja similar, as microalgas têm uma variação positiva na produção de biomassa, resultando num maior rendimento de produtividade de biodiesel. Adicionalmente as microalgas podem crescer em terrenos não passíveis de produzir culturas de outras plantas [3,5].

Um meio adicional para o crescimento sustentável das culturas de microalgas são as águas residuais. As microalgas podem ser utilizadas para tratamento de baixo custo económico e ambiental das águas residuais, (quando comparadas com outros processos de tratamento mais usados), enquanto utilizam os nutrientes presentes nessas águas para se desenvolverem [3,5].

3.3. Etapas usuais de processamento para obtenção de biodiesel

A obtenção do produto final a partir desta chamada terceira geração de biocombustíveis inclui três grandes etapas principais, partindo da solução de microalgas, ou seja, da cultura já produzida, e culminando no biodiesel pronto para ser comercializado. A figura 2 retrata a sequência de etapas necessária para a obtenção final do biodiesel de microalgas [8].

No presente trabalho a atenção está focada nas últimas três fases do processo e que são estudadas em detalhe nos pontos seguintes.

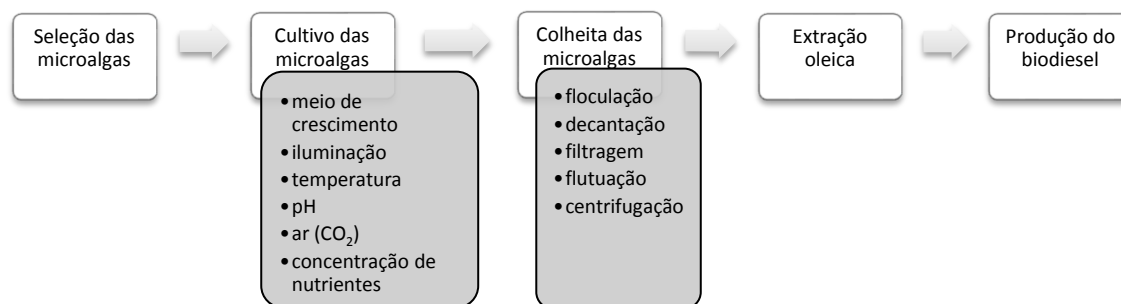


Figura 2 – Produção de biodiesel a partir de microalgas (adaptado de [8]).

3.3.1. Colheita e processamento da biomassa

Nesta primeira etapa, procede-se à recolha das microalgas que se encontram suspensas na água, o que pode ser levado a cabo de várias formas. A colheita está subdividida em duas fases de processamento: a primeira trata da efetiva colheita da biomassa de microalgas e de seguida procede-se ao espessamento dessa biomassa recolhida.

As tecnologias mais convencionais de colheita passam pela adição de substâncias à água que provocam a agregação das células e assim a mais fácil recolha. Estas tecnologias incluem a floculação, a precipitação química e a floculação assistida por ultrassons. Na floculação são adicionados à água floculantes como FeCl_3 (cloreto de ferro), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (sulfato de alumínio), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (sulfato de ferro), que são floculantes inorgânicos, ou o *Chitosan* que é um biofloculante, entre outros. Os floculantes reduzem a carga negativa das células proporcionando a sua agregação. O *Chitosan* tem a vantagem de a água excedente poder depois ser usada para repor a cultura. A sua eficiência é afetada pela salinidade e acidez da solução (cujo pH deve manter-se entre 5 e 8), e o seu custo é também elevado [4,6]. A floculação assistida ou a agregação ultrassónica apresenta-se como um complemento para a floculação, em que se aplicam ultrassons para aumentar o rendimento da agregação e o fator de concentração das células [4].

No entanto, estes processos não são suficientes, tendo depois que se recorrer a outros processos para a recolha efetiva das células floculadas. A formação de flocos facilita a posterior remoção por sedimentação sob ação da gravidade (sedimentação gravitacional), flutuação ou filtração [4].

A figura 3 mostra um exemplo de combinação de técnicas de colheita de microalgas com combinação de flutuação e filtração [6].

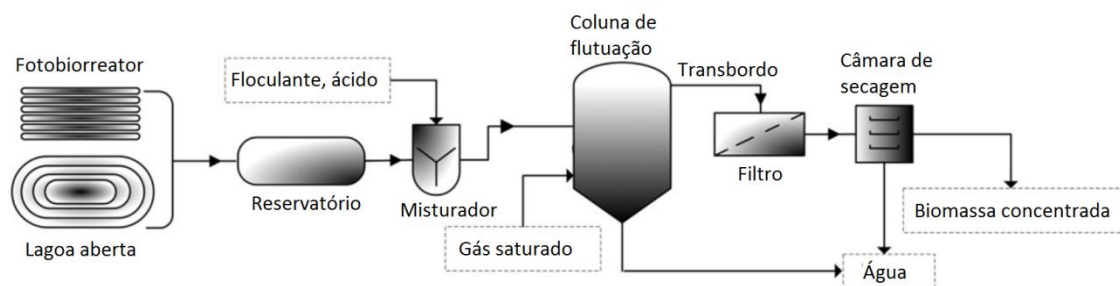


Figura 3 – Exemplo de combinação de técnicas de colheita de microalgas (adaptado de [6]).

A biomassa é primeiro tratada com floculante e ácido num reator misturador antes de ser bombeada para a coluna de flutuação. As microalgas floculadas são transferidas para uma unidade de filtração por um

sistema de transbordo, e a mistura restante (pobre em microalgas) é reciclada para a unidade de cultivo (quer seja fotobiorreator ou lagoa). A biomassa colhida é bombeada para uma câmara de secagem, resultando biomassa microalgal seca [6].

A sedimentação gravitacional é o método mais comum de colheita quando o caso é o tratamento de águas (devido à larga escala e ao baixo valor de biomassa), mas só está adequado para dimensões superiores a 70µm [4].

Devido às dimensões reduzidas das microalgas (normalmente valores próximos dos 20µm) a filtragem da solução é uma tarefa que implica condições e meios especiais, tendo que se recorrer à microfiltragem quando não existe agregação prévia das células. A filtragem convencional é mais utilizada para dimensões de células superiores a 70µm, o que não é aplicável, por exemplo, para a *Chlorella vulgaris* (<30µm) [4]. Para as células de dimensão mais reduzida utiliza-se então a microfiltragem, que apesar de algo complexo pode ficar menos dispendioso do que a centrifugação [4,9].

A centrifugação por sua vez é uma alternativa rápida mas energeticamente intensiva de separação das células e que se torna bastante dispendiosa [4,9].

Outros métodos de colheita baseiam-se na capacidade que algumas espécies têm de flutuarem à medida que o seu teor lipídico aumenta. Quando as microalgas não têm essa capacidade por si, são adicionadas à água microbolhas de ar que aprisionam as células e que lhes conferem essa capacidade. Nestes casos é realizada colheita por flutuação o que não envolve adição de químicos [4,10].

A eletroforese é a migração de espécies carregadas eletricamente, que se encontram dissolvidas ou suspensas num eletrólito, quando é aplicada uma corrente elétrica. Esta é também uma alternativa para a colheita de células, uma vez que estas são normalmente de carga negativa, ocorrendo a separação e acumulação de células devido à diferença de potencial imposta [10].

Alguns autores apresentam abordagens diferentes e inovadoras, como é o caso de Xu *et al.* que propõe a adição à água de partículas nanométricas de Fe₃O₄ (magnetite). As moléculas de microalgas ficam revestidas de magnetite e são separadas do meio de suspensão por decantação com a presença de um ímã permanente no fundo do reservatório. A eficiência de recuperação é de 98%. As nanopartículas podem ser posteriormente recuperadas e reutilizadas por 5 vezes, evitando-se assim poluição ambiental [11].

Dos processos anteriormente descritos, enquadram-se na fase da recolha propriamente dita a floculação, a sedimentação e a flutuação. A centrifugação, a microfiltragem e a agregação ultrassónica são processos de espessamento de biomassa [10].

Só após a conclusão destas duas sub-etapas é que a colheita das microalgas e respetivo processamento podem ser dados como concluídos.

3.3.2. Rompimento celular e extração de lípidos

Após a colheita das células de microalgas é necessário extrair o seu conteúdo lipídico para que este possa posteriormente ser convertido em biodiesel. Também nesta fase, existem diferentes modos de proceder, dependendo tanto da espécie de microalga como do produto final pretendido ou até mesmo das condições da cultura ou do modo de colheita. Por vezes é necessário que ocorra rompimento celular para depois então se conseguir extrair o conteúdo oleico às células.

Amaro *et al.* menciona processos como autoclavagem, *bead-beating*, choque osmótico, aplicação de ultrassons ou aplicação de micro-ondas [10]. A autoclavagem é um processo de esterilização por vapor saturado a alta temperatura e em sobrepressão. O *Bead-beating* causa um dano mecânico direto nas

células devido à alta velocidade de rotação das partículas finas. No choque osmótico é adicionado 10% de NaCl à solução, o que provoca o rompimento da parede celular. Os ultrassons rompem a parede celular e a membrana devido ao efeito de cavitação. As Micro-ondas quebram as células através do choque induzido por ondas de alta frequência. Amaro *et al.* refere ainda a possibilidade de combinar a autoclavagem com solução salina para aumento da eficiência dos processos de ruptura celular [10]. Para a *Chlorella vulgaris*, as alternativas mais eficientes são a autoclavagem e a aplicação de micro-ondas [10]. Para a *Botryococcus braunii* o método de melhor desempenho é o *bead-beating* [12].

Após o rompimento celular extraem-se os lípidos. Remover a água da pasta de microalgas resultante do rompimento celular é uma tarefa energeticamente intensiva devido ao elevado calor latente de vaporização da água. Consequentemente, a tecnologia de extração de lípidos selecionada terá vantagens se for eficaz a ser aplicada a biomassa com alto teor de humidade [10].

Amaro *et al.* refere que a utilização de solventes orgânicos como o hexano apresentam vantagens a escalas elevadas. A extração por hexano é menos eficiente do que usando clorofórmio para a extração dos óleos mas é também menos tóxica [10]. A extração por CO₂ supercrítico é uma tecnologia promissora e que pode substituir os solventes orgânicos tradicionais nos processos de extração; no entanto tem como desvantagem o elevado custo de equipamento e de operação. Na extração por fluidos supercríticos, as propriedades dos solventes são levadas acima dos seus pontos críticos por forma a extrair ou separar os componentes da mistura [10].

A desidratação da biomassa após a colheita é útil para diminuir a degradação celular. Brennan *et al.* menciona como possibilidades para a desidratação a secagem solar, a secagem em *spray*, a secagem em tambor e a liofilização [4]. A secagem solar é um processo barato mas muito demorado e que requer a utilização de grandes áreas. Na secagem em *spray* é utilizado um gás quente, sendo um processo de secagem rápida, mas devido ao seu custo elevado é apenas aplicável para produtos de alto valor económico. No tambor de secagem uma camada de solução é aplicada como uma película fina sobre a superfície de um cilindro aquecido e as partículas sólidas são depois retiradas por raspagem [4]. A liofilização é um processo em que a solução é congelada e em que se reduz a pressão envolvente para permitir que a água congelada sublime diretamente da fase sólida para a fase gasosa. As células rompem-se e o material torna-se um pó fino e solto o que facilita a extração lipídica. No entanto é um processo com elevados custos [5].

Para a produção de biodiesel, os lípidos e os ácidos gordos têm de ser extraídos da biomassa de microalgas. Para os lípidos, uma extração por solvente é normalmente realizada diretamente na biomassa liofilizada, sendo este um método rápido e eficiente que reduz significativamente a degradação celular. Vários solventes podem ser utilizados como o hexano, o etanol (96%) ou uma mistura de hexano-etanol (96%), sendo possível obter até 98% de extração de ácidos gordos purificados [12].

Algumas sequências de operações são sugeridas para determinadas espécies de microalgas. Para o caso da *Chlorella vulgaris*, é sugerida uma sequência de centrifugação seguida de decantação e liofilização, completando assim a colheita das células, secagem e extração de lípidos [13].

3.3.3. Transesterificação

A transesterificação designa um conjunto de reações químicas reversíveis em série. O óleo é misturado com um álcool (normalmente metanol ou etanol) e catalisado por um ácido, uma base ou uma enzima para produzir os esteres metílicos de ácidos gordos (FAME) que formam o biodiesel. Os triglicerídeos são convertidos em diglicerídeos, estes são depois convertidos em monoglicerídeos e, finalmente, estes últimos são convertidos em ácidos gordos [3,10].

Em cada reação de conversão é produzido glicerol como subproduto e a adição de catalisadores às reações anteriores aumenta o rendimento global da transesterificação. A figura 4 mostra a forma da equação estequiométrica que traduz as reações anteriores de transesterificação [10,14].

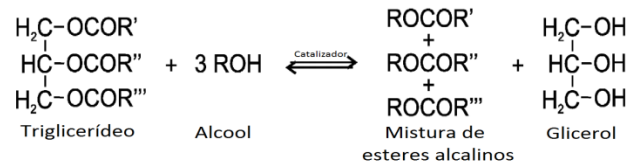
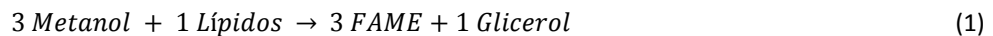


Figura 4 – Equação estequiométrica da transesterificação alcalina (adaptado de [14]).

Posteriormente é necessário proceder a uma esterificação dos ácidos gordos com um álcool de cadeia curta (geralmente metanol) para que seja garantida a alta volatilidade e obter os esteres metílicos de ácidos gordos, principal constituinte do biodiesel [10].

A reação química descrita anteriormente para cada molécula do óleo pode ser apresentada sob a forma da equação (1):



A aplicação de ultrassons de baixa frequência aquando da reação apresenta-se como um método de intensificação da transesterificação por ser uma ferramenta mais eficiente de mistura do óleo no álcool. A cavitação ultrassónica de baixa frequência melhora a transferência de massa entre os reagentes imiscíveis e é mais eficiente. Esta técnica é mais rápida, economicamente mais viável, requer menor quantidade de catalisador e requer apenas entre um terço a metade da energia que é consumida pela agitação mecânica. A microturbulência gerada causa a emulsificação do álcool no óleo aumentando assim a área de contacto entre eles, o que acelera a reação [14].

Amaro *et al.* sugere a transesterificação *in situ* como uma alternativa eficiente e de baixo custo. Desta forma, a conversão dos ácidos gordos em esteres alcalinos ocorre diretamente na biomassa. Consegue-se assim eliminar o processo de extração de lípidos e aliviar a necessidade de secagem da biomassa e até mesmo da sua colheita [10].

Outra proposta de metodologia é a transesterificação enzimática em que se utiliza a lipase como biocatalizador da reação. As lipases são enzimas que atuam sobre os lípidos, catalisando as reações químicas que estas moléculas possam sofrer. Os principais problemas são o custo da lipase, a baixa velocidade de reação e a sua inatividade causada pelo metanol e glicerol. Para a transesterificação enzimática, as variáveis mais importantes a ter em conta são a fonte de lípidos, o álcool utilizado, a temperatura de reação e o teor em água. No entanto, o uso da lipase como catalisador revela algumas vantagens importantes. O quadro 4 resume os principais parâmetros de comparação entre as técnicas de catálise enzimática e química para a reação de transesterificação [15].

Quadro 4 – Comparação entre as tecnologias de catálise enzimática e a química (ácida ou básica) para a produção de biodiesel (adaptado de [14]).

Parâmetro	Processo Enzimático	Processo alcalino	Processo ácido
Conteúdo de ácidos gordos livres (FFA) na matéria-prima	FFA são convertidos em biodiesel.	Formação de sabão.	FFA são convertidos em biodiesel.
Conteúdo de água na matéria-prima	Não é prejudicial para a lipase.	Formação de sabão. Hidrólise do óleo resultando em mais sabão.	Desativação do catalisador.
Rendimento na produção do biodiesel	Normalmente de 90%.	Elevado, normalmente ronda os 96%.	Elevado rendimento (>90%) apenas para elevado rácio molar entre álcool e óleo. Elevada temperatura e concentração de catalisador.
Rácio de reação	Baixo.	Elevado.	Médio.
Recuperação do glicerol	Fácil, glicerol de elevada qualidade.	Complexo, glicerol de baixa qualidade.	Complexo, glicerol de baixa qualidade.
Recuperação e reutilização do catalisador	Fácil recuperação. Reutilização provada mas ainda não suficientemente estudada.	Recuperação difícil. Não reutilizável por ser parcialmente perdido nas etapas de pós processamento.	Recuperação difícil: o catalisador acaba junto nos subprodutos. Catalisador não reutilizável.
Custo energético	Baixo. Temperatura: 20-50°C.	Médio. Temperatura: 60-80°C.	Elevado. Temperatura: > 100°C
Custo do catalisador	Elevado.	Baixo.	Baixo. Custo do equipamento elevado devido à corrosão do ácido.
Impacto ambiental	Baixo: não é necessário tratamento das águas residuais.	Elevado: necessário tratamento das águas residuais.	Elevado: necessário tratamento das águas residuais.

A figura 5 mostra as principais etapas físicas da produção de esteres metílicos com catálise ácida ou básica e a figura 6 mostra as etapas físicas gerais da produção de esteres metílicos com catalisador enzimático imobilizado.

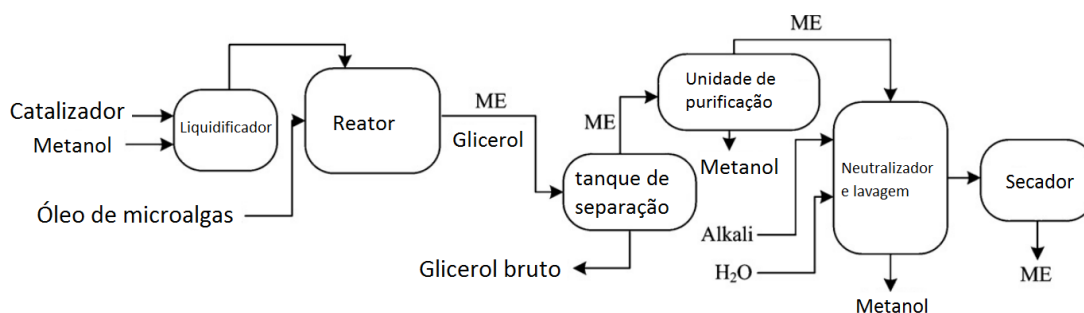


Figura 5 – Ilustração dos passos físicos do processo de transesterificação ácida ou básica (adaptado de [6]).

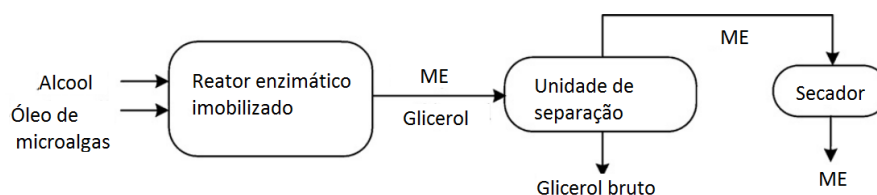


Figura 6 – Ilustração do processo de transesterificação com catálise enzimática (adaptado de [6]).

Para permitir o contacto direto com o glicerol livre, o catalisador enzimático tem de ser imobilizado. O processo de transesterificação ocorre num reator onde o catalisador e o álcool misturados reagem com os TAG (triglicerídeos) presentes no óleo das microalgas. Os produtos a montante são depois bombeados para um tanque separador. Quando usada uma catálise ácida ou básica, a camada superior é dominada por esteres metílicos (ME), excesso de álcool e catalisador e a camada inferior é dominada por glicerol. Isto é semelhante para a catálise enzimática exceto a camada superior que apenas contém ME. Os esteres metílicos são depois bombeados para uma coluna de lavagem enquanto os resultantes da catálise enzimática são encaminhados diretamente para a unidade de secagem. Como mostram as figuras referidas, o metanol e o catalisador são misturados antes de serem bombeados para o tanque reator, enquanto este processo é excluído quando é usada a catálise enzimática [6].

Globalmente, o processo de transesterificação do óleo de microalgas para produzir biodiesel pode ser sumariado como mostra o quadro 5 [6].

Quadro 5 – Sumário dos processos de transesterificação para produzir biodiesel (adaptado de [6])

Parâmetro	Transesterificação
Etapas de operação	1ª - Matéria-prima misturada com o catalisador e o álcool 2ª - Processo de transesterificação 3ª - Processo de separação 4ª - Purificação e neutralização 5ª - Secagem do produto final
Tipo de matéria-prima	Óleo bruto de microalgas composto principalmente por TAG
Pré-tratamento da matéria-prima	Lípidos são misturados com o catalisador e o álcool para melhorar o processo de transesterificação. O rácio molar de matéria-prima para álcool varia entre 3 a 6:1
Efeito do catalisador enzimático imobilizado	Redução de separação entre o biodiesel e os subprodutos. Catalisador enzimático imobilizado também aumenta a taxa de reação.
Efeito do catalisador não-imobilizado no produto a montante	Produtos a montante são biodiesel, álcool excedente e catalisador ácido
Temperatura de operação	35-50° C
Pressão de operação	Atmosférica
Propriedades do produto principal	Conteúdo energético: 41MJ/kg Densidade: 0.864 kg/l Viscosidade a 40° C: 5.2×10^{-4} Pa
Estimativa de custo do biodiesel	0.73-0.83€/l -
Subprodutos	Glicerol em bruto
Reciclagem de desperdícios	Excesso de álcool e catalisador: podem ser reciclados para o sistema
Benefícios dos desperdícios ou dos subprodutos	Glicerol bruto pode ser usado como alimento para a cultura heterotrófica de microalgas.

Um outro ponto importante é a recuperação e processamento dos subprodutos resultantes da transesterificação com o intuito de recuperar o máximo da energia despendida durante o processo de transformação das microalgas em biodiesel.

3.4. Inovação nas etapas de processamento

Singh *et al.* apresenta uma proposta de combinação de extração e transesterificação ácida numa só etapa. Com a biomassa seca esta junção de operações revela grande sucesso, no entanto, a reação é severamente inibida pela água. A possibilidade de eliminação do passo da secagem da biomassa e a utilização de solventes orgânicos para extração do óleo proporcionaria uma significativa redução de custos e de gastos energéticos. O autor sugere a hidrólise dos lípidos intracelulares seguida de uma transesterificação supercrítica *in situ*. Desta forma, e numa primeira fase, a biomassa com água é exposta a condições subcríticas para hidrolisar os lípidos intracelulares e aglomerar as células num sólido facilmente filtrável.

Nessa filtragem retém-se facilmente os lípidos e resta uma fase aquosa estéril e rica em nutrientes. Numa segunda fase do processo, os ácidos gordos ainda com água (mas já em sólido) são sujeitos à transesterificação supercrítica *in situ* com etanol para produzir biodiesel na forma de esteres etílicos de ácidos gordos (FAEEs). Consegue-se assim eliminar as etapas da secagem da biomassa e da extração dos triglicerídeos [16,17].

Amer *et al.* analisa cinco processos de produção de biocombustíveis a partir de microalgas, dos quais é de interesse analisar o sistema de lagoa aberta produzindo FAMES [18]. A figura 7 mostra o diagrama de fluxo e o quadro 6 resume as principais operações unitárias realizadas.

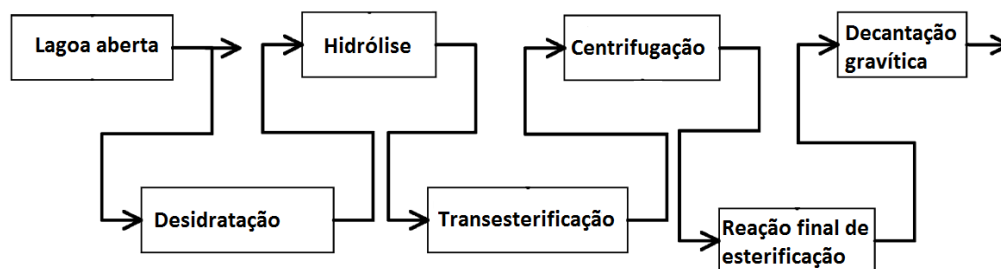


Figura 7 - Diagrama de fluxo de processos para a lagoa aberta produzindo FAME (adaptado de [18]).

Quadro 6 – Principais operações unitárias em categorias de alto nível para cada processo (adaptado de [18]).

Categoria	Propósito funcional	Operações unitárias
Inoculação	Criação de densidade de células suficientes para o arranque e recuperação após a colheita ou processos posteriores.	Fotobiorreatores fechados de pequena escala com alto nível de controlo dos processos.
Crescimento das microalgas	Crescimento da massa celular; Induzir e suportar a maior produção lipídica.	Fotobiorreator aberto; Subsistemas de fornecimento de CO ₂ e nutrientes.
Colheita das Microalgas	Colheita da biomassa.	Flutuação, centrifugação.
Recuperação de óleo e biomassa	Separação da biomassa colhida em combustível primário e secundário, subprodutos e fluxo de reciclagem.	Transesterificação <i>In situ</i> , decantação, separação de fases.
Do óleo e biomassa ao combustível	Processo de conversão para os combustíveis finais e/ou fluxos energéticos.	Transesterificação <i>In-situ</i> para FAME (biodiesel).

O passo de desidratação remove 95% da água por secagem térmica, secando assim o material algal. Posteriormente, os triglicerídeos são convertidos em FFA (ácidos gordos livres) e glicerol na presença de um catalisador ácido. A solução processada num processo de transesterificação onde o metanol é pressurizado e combinado com um fluxo contendo os FFA, de onde resulta a formação de FAME. A solução é então centrifugada e a fase sólida é separada. A fase líquida é novamente processada através de uma etapa final em reator de éster onde os triglicerídeos ainda por reagir são transesterificados em FAME. A solução é finalmente processada num passo de decantação gravitacional e obtém-se uma fase pura de FAME [18].

Apesar do alto conteúdo em ácidos gordos livres (FFA) e outros componentes (como o ácido linoleico), o óleo de microalgas tem elevado potencial para a produção de biodiesel [19]. Sánches *et al.* conclui que essas concentrações podem afetar a estabilidade da oxidação do biodiesel após a transesterificação, sendo necessária a adição de aditivos para controlar a oxidação.

Lam *et al.* apresenta uma alternativa para as fases de extração lipídica sugerindo “A imobilização como um método viável para simplificar a separação das microalgas da água para a produção de biodiesel”. O uso da tecnologia de imobilização no cultivo das microalgas é uma técnica interessante para restringir a

movimentação livre das microalgas retidas numa matriz. A forma mais comum de imobilização de células de microalgas é através do método de aprisionamento em gel. O polímero é misturado com as células de microalgas e conseqüentemente estabilizado para formar grânulos de microalgas imobilizadas. Os grânulos imobilizados têm maior dimensão que as células de microalgas livres, ficando mais simples o processo de separação da biomassa de microalgas da água. Após os grânulos se terem desenvolvido até à fase estacionária, podem ser facilmente colhidos por métodos simples de filtragem sem envolver grandes quantidades de energia como ocorreria nos processos tradicionais. Verificou-se também que os lípidos extraídos a partir da biomassa imobilizada têm um elevado potencial para a produção de biodiesel devido ao semelhante perfil de FAME como o de outras células de culturas oleaginosas. Assim, o tratamento de biomassa de microalgas torna-se mais fácil e viável para ser implementado à escala comercial. Através desta tecnologia simples, a eficiência energética da produção de biodiesel de microalgas pode ser melhorada, conduzindo assim o sistema de cultivo de microalgas para um rumo de desenvolvimento mais sustentável [20].

A floculação é um dos métodos mais convenientes de colheita das microalgas. Contudo, os floculantes são necessários em elevadas quantidades (0.75g/L no caso do FeCl_3) o que pode resultar em contaminações dos lípidos das microalgas e, como os floculantes não são degradáveis, existe também a preocupação de poluição das águas. Além disso, a integridade celular das microalgas pode ser afetada por alguns floculantes químicos, e uma vez que a matéria-prima do biodiesel de microalgas é intracelular, pode levar a uma perda lipídica durante a floculação e conseqüente diminuição da eficiência dos processos a jusante [21]. Zheng *et al.* propõe a utilização de *poly (γ -glutamic acid) (γ -PGA)* como floculante alternativo [21]. O γ -PGA é um floculante microbiano disponível e utilizado comercialmente em tratamentos de águas residuais. No estudo é avaliado o γ -PGA como floculante para colheita de microalgas ricas em lípidos e o seu efeito na integridade das células colhidas, focando a otimização dos parâmetros de floculação da microalgas *C. Vulgaris* e *C. protothecoides*. A eficiência máxima deste processo de floculação é de 91% e 98% com fatores de concentração de 20.5 e 29.8, respetivamente para *C. Vulgaris* e *C. protothecoides*. O floculante proposto tem um efeito mínimo na integridade das células, tendo potencial como um eficiente e sustentável floculante na colheita de microalgas para a produção de biodiesel [21].

3.5. Custos económico-ambientais

O custo económico-ambiental relativo à produção de biodiesel de microalgas depende de fatores diversos e que influenciam de forma diferente cada etapa de processamento e o global da produção. Cada tecnologia diferente utilizada em cada etapa de processamento influencia a viabilidade económica e energética do biodiesel de microalgas.

3.5.1. Valor comercial da biomassa adquirida

Cada espécie de microalga cultivada cria necessidade de um meio de cultura específico e condições de envolvente específicas. Para o presente caso, é importante que o meio de cultura seja o mais industrializável possível por forma a acarretar o menor custo por unidade de biodiesel produzido. No entanto, é necessário ponderar entre conseguir uma elevada taxa de crescimento da cultura, uma elevada produtividade lipídica, e um baixo custo de controlo do ambiente envolvente da cultura. Nos fotobiorreatores é mais fácil esse controlo das condições e obtenção de maior produtividade das microalgas com menor contaminação. No entanto, o custo associado ao equipamento e o facto de não ser uma exploração de larga escala levam a um aumento dos custos de processamento e custos finais da produção. Os principais custos associados aos sistemas fechados prendem-se com a iluminação, fornecimento de CO_2 , alimentação da cultura e sistema de circulação. As lagoas abertas compreendem valores de produção mais

baixos e a passagem para larga escala é mais fácil, mas a produtividade das microalgas é substancialmente reduzida. O quadro 7 mostra uma análise comparativa entre os sistemas aberto e fechado [6].

Quadro 7 – análise comparativa entre sistemas aberto e fechado (adaptado de [6])

Parâmetros	Sistema aberto (lagoa)	Sistema fechado (fotobiorreator tubular)
Produtividade de biomassa (ton/ha.ano)	20	20-33
Consumo total energético (GJ/ano)	450	729
Energia produzida como óleo (GJ/ano)	1155.49	1155.49
NER da produção oleica	2.56	1.58
NER da produção de biomassa	7.01	4.33

Como se pode constatar pelos valores apresentados, a produtividade anual de biomassa de um sistema fechado é superior à de um sistema aberto. No entanto, sob condições de cultivo ricas em CO₂, um sistema aberto pode produzir acima de 21g/m².dia. Independentemente do tipo de sistema utilizado, o rendimento máximo teórico de produtividade oleica a partir de microalgas é de 354kl/ha.ano. Os valores de NER (rácio líquido de energia ou *Net Energy Ratio*), que representam a energia presente no combustível/energia necessária à sua produção, mostram que a necessidade global de energia para o sistema aberto é inferior à do sistema fechado. A principal razão para esta diferença prende-se com a necessidade de bombeamento que é mais intensiva no sistema fechado [6]. Compreende-se assim a variação de custos relativa à produção das microalgas e a sua influência no valor e qualidade de comercialização da biomassa cultivada.

As microalgas não são produzidas apenas para fins de obtenção de biocombustíveis. Na universidade de Almería em Espanha, estão a ser estudados os custos de produção de uma instalação real de microalgas para produção de biomassa de alto valor [22]. A instalação consiste em 10 fotobiorreatores tubulares de 3m³ com a microalga *Scenedesmus almeriensis* e com uma capacidade anual de produção de 3.8ton, (90ton/ha.ano). Os custos de produção por quilograma de biomassa seca rondam os 69€ o que é um valor muito elevado considerando o mercado de energia, mas aceitável se enquadrado com o mercado de biomassa de alto valor [22]. Num outro estudo [4] é referida a produção anual e a aplicação dada a algumas espécies de microalgas mais utilizadas em fins não ligados aos biocombustíveis. O quadro 8 mostra os valores referidos em ordem ao custo por unidade de biomassa seca comercializável [4].

Quadro 8 – Estado da produção das microalgas (adaptado de [4]).

Microalga	Produção anual	País produtor	Aplicação e produtos	Preço da biomassa seca (€)
<i>Spirulina</i>	300 ton peso seco	China, Índia, EUA, Myanmar, Japão	Nutrição humana e animal; Cosméticos; Ficobiliproteínas;	36 €/kg 11 €/mg
<i>Chlorella</i>	2000 ton peso seco	Taiwan, Alemanha, Japão	Nutrição humana; Cosméticos; Aquacultura;	36 €/kg 50 €/L
<i>Dunaliella salina</i>	1200 ton peso seco	Austrália, Israel, EUA, Japão	Nutrição humana; Cosméticos; B-carotenos;	215-2150 €/kg
<i>Aphanizomenon flos-aquae</i>	500 ton peso seco	EUA	Nutrição humana;	
<i>Haematococcus pluvialis</i>	300 ton peso seco	EUA, Índia, Israel	Aquacultura; Astaxantina;	50 €/L 7150 €/kg

Para o presente trabalho importa conhecer o custo da produção por unidade de volume de cultura com base na concentração volúmica de biomassa e no conteúdo lipídico das células, bem como o custo energético envolvido na produção do referido volume adquirido para processamento. Só assim se consegue uma comparação efetiva entre os diferentes valores de produção de microalgas e uma análise eficiente de qual a melhor opção. Os valores apresentados pela universidade de Almeria e por Brennan *et al.* não são compatíveis com a produção de biodiesel na medida em que o custo final deste biocombustível tem de ser concorrencial com o valor presente de mercado do *gasóleo* convencional. São necessários, por isso, valores de biomassa mais acessíveis.

Na bibliografia, os valores económicos que são referidos prendem-se com o óleo das microalgas ou o próprio biodiesel produzido. São muito escassos os valores para a biomassa de microalgas, principalmente numa base de comparação entre diferentes conteúdos lipídicos.

Norsker *et al.* defende os fotobiorreatores como um atrativo na produção de biocombustíveis de microalgas. No caso base, o fotobiorreator tubular é o mais económico com um custo de produção de 4.15€/kg de biomassa seca [23]. Já Suali *et al.* menciona um custo económico final de 5.78€/kg de biomassa seca.

Christenson *et al.* apresenta custos para diferentes tipos de sistemas de produção, referindo que com sistemas anexos de tratamento de águas se conseguem valores mais interessantes. O custo de produção da microalga *Spirulina* em lagoa aberta é de 3.95€/kg de biomassa seca [24].

O aumento da capacidade de cultivo origina a uma redução dos custos de produção devido ao fator de escala. Com uma produção anual de 3.8ton o custo da biomassa seca é de 69€/kg, no entanto, aumentando a capacidade de produção para 200ton/ano, consegue-se biomassa de microalgas a 12.6€/kg de biomassa seca [22].

3.5.2. Da biomassa ao biodiesel

Cada etapa de processamento tem a si associado um custo que é relativo aos materiais utilizados, equipamentos adquiridos, manutenção, custos de laboração, energia consumida, entre outros. Dependendo do processo selecionado, os parâmetros e os correspondentes custos são também variáveis.

O custo do carbono inorgânico como fonte de energia para o crescimento da cultura heterotrófica deve ser balanceado com a quantidade e qualidade do lípido final e com o rendimento da biomassa das culturas heterotróficas e fototróficas. O benefício da utilização de gases de combustão para alimentar as culturas fototróficas de microalgas deve ser considerado numa análise de custo-benefício. O benefício de utilizar gases industriais é tão importante quanto a redução de custos das fontes de carbono e por a utilização de gases industriais também reduzir as emissões de carbono. No geral, as culturas fototróficas de microalgas reduzem o custo de capital no cultivo das microalgas [6].

Após a obtenção da cultura de microalgas, que neste trabalho se apresenta como ponto de partida para a produção do biodiesel, é necessário selecionar o tipo de processo de colheita que mais se adequa à espécie de microalga, rácio de concentração volúmica e tipo de produto a obter, sabendo-se que cada um desses fatores vai influenciar os custos da operação.

Também as etapas de extração lipídica e de transesterificação têm variações de custos significativas consoante o processo adotado.

Alguns autores publicam valores relativos aos custos de produção obtidos para determinadas condições experimentadas. No entanto, dados de custos específicos dos processos utilizados ou dos materiais e equipamentos são escassos. Neste ponto, apresentam-se os dados mais relevantes encontrados na bibliografia consultada.

Suali *et al.* refere que o custo estimado de produção de FAME a partir da microalga *Chlorella* em lagoa aberta é de 3€/kg e em fotobiorreator é de 18.75€/kg. Cerca de 25% do custo de produção é devido ao processo de colheita, que inclui custos de eletricidade, reagentes e manutenção do equipamento de separação. Os custos com a produção são a questão mais importante na comercialização de biocombustíveis de microalgas. Para obter 40% de lípidos extraíveis da biomassa, a produtividade anual das microalgas deverá ser 67000 ton/ha.ano. Usando gases de combustão como fonte de carbono, os custos de operação podem ser reduzidos ficando o custo do biodiesel produzido em 0.33€/l com um custo de produção de biomassa estimado em 158,25€/ton. O custo total de produção de óleo de microalgas é de 10.83€/l sendo as principais fontes de custo os custos de capital (49%), laboração (27%), energia e fertilizantes (25%). O autor refere que um balanço energético de culturas de microalgas em lagoa aberta mostra que por cada unidade de energia dada ao sistema, são ganhas cerca de 1.76 unidades de energia, verificando-se que o cultivo de microalgas em lagoa aberta é possível para fins comerciais [6].

Nas análises de ciclo de vida tem sido afirmado que a extração do óleo das microalgas usando solventes produz um custo energético significativo principalmente se a biomassa tiver de ser totalmente seca antes da extração [10]. A reciclagem da biomassa seca resultante dos processos, os nutrientes não usados, e o seu retorno à cultura, ajudam a reduzir os custos decorrentes do fornecimento de fertilizantes para o crescimento das microalgas. Mesmo assim, para se obter 1MJ de energia a partir do biodiesel final é necessário fornecer 1.66MJ de energia, sendo que 1.23MJ podem ser posteriormente recuperados dos resíduos das microalgas após a extração [10].

Um modelo económico, de sustentabilidade e energético para a produção de biodiesel é proposto por Delrue *et al.* Esse modelo é baseado em critérios de avaliação como o rácio líquido de energia (NER), o custo de produção de biodiesel, o rácio de emissão de gases de efeito de estufa e o impacto no consumo de água. É considerado que a colheita das microalgas é feita por floculação e decantação seguida de secagem. A extração lipídica pode depois ocorrer por n-hexano ou por DME (*di-methyl ether*) seguindo-se o processo de transesterificação. Os resíduos de microalgas são posteriormente utilizados para recuperação de energia por digestão anaeróbica ou gaseificação. O quadro 9 mostra os valores estimados dos custos de capital [25].

Quadro 9 – Parâmetros do modelo usado para o cálculo dos custos de capital (adaptado de [25]).

Custo	Unidades	Min.	Max.
Cultivo			
Lagoa		8	50
Fotobiorreator	€/m ³	625	1875
Colheita			
Floculação	€/ton de biomassa	3.7	6.1
Espessamento	€/m ³ de biomassa espessada	200	450
Secagem			
Secagem solar		50	150
Centrifugação		0.5	1.5
Prensa de filtro	€/ton água evaporada/ano	0.25	0.75
Leito de secagem		3.6	9.8
Secagem térmica		35	100
Floculante para centrifugação ou prensa de filtro	€/ton biomassa seca	30	40
Extração lipídica			
Equipamento para extração por hexano	€/ton biomassa seca/ano	40	120
Equipamento para extração por DME		75	225
Processo de conversão			
Transesterificação	€/ton de lípidos convertíveis/ano	170	510
Recuperação dos resíduos de microalgas			
Digestão anaeróbica		65	190
Gasificação	€/ton de resíduos/ano	100	300

Da curva de Gauss resultante da comparação e avaliação das tecnologias aplicadas, foi selecionado o intervalo entre $Y_{25\%}$ (valor de output em que 25% dos valores de output se encontram contidos) e $Y_{75\%}$ (valor de output em que 75% dos valores de output se encontram contidos), o que corresponde a um intervalo de valores de interesse de 50%. É a esse intervalo que correspondem os valores de mínimo e máximo do quadro anterior e que é também utilizado para a análise de valores presentes no quadro 10. Pode então ver-se que o custo de produção do biodiesel utilizando lagoa aberta para a cultura se situa entre os 1.30€/L e 2.53€/L, e utilizando fotobiorreator o custo fica entre 2.29€/L e 4.34€/L [25].

Quadro 10 – Valores correspondentes ao intervalo $Y_{25\%}$ a $Y_{75\%}$ para NER e custo de produção (adaptado de [25]).

Tecnologia fixa, outras variáveis aleatórias	NER		Custo de produção (€/L de biodiesel)	
	$Y_{25\%}$	$Y_{75\%}$	$Y_{25\%}$	$Y_{75\%}$
Cenário Misto	1.09	1.69	2.20	4.18
Cultivo				
Lagoa	1.08	1.68	1.30	2.53
Fotobiorreator	1.08	1.69	2.29	4.34
Secagem				
Centrifugação	1	1.69	2.07	3.56
Prensa de filtro	1.05	1.82	2.04	3.49
Secagem solar	1.12	1.48	3.68	5.95
Leito de secagem	1.13	1.83	1.97	3.36
Extração lipídica				
n-hexano	0.95	1.26	2.30	4.17
DME	1.43	1.97	2.19	4.18
Processo de conversão				
Transesterificação	1.06	1.63	2.25	4.20

Outros valores são apresentados na análise levada a cabo pela universidade de Almería [22] que é focada na instalação de média escala utilizada (quadros 11 a 14). No entanto, os dados são utilizados para estimar custos para larga escala. Apesar do objetivo ser a obtenção de biomassa de alto valor, os processos de colheita e espessamento da biomassa podem ser também utilizados na produção de biodiesel. Após o cultivo das microalgas, a cultura é centrifugada e decantada continuamente, sendo depois liofilizada (freeze-dried) para obter biomassa seca com 4% de humidade. O quadro 11 mostra que o consumo energético total da instalação é de 448.2kWh/dia sendo necessária uma potência instalada de 14460kW [22].

Quadro 11 – Consumo dos principais equipamentos de potência usados na instalação (adaptado de [22]).

Equipamento	Potência (W)	Tempo de operação (h/dia)	Consumo de potência (kW/dia)	Unidades	Consumo de potência total (kW/dia)
Bomba centrífuga do fotobiorreator	1000	24	24.0	10	240.0
Ventilador de ar	4000	24	96.0	1	96.0
Decantador	5500	6	33.0	1	33.0
Unidade de preparação do meio de cultura	1100	6	6.6	1	6.6
Unidade de ozono	1100	6	6.6	1	6.6
Liofilizador	2200	24	52.8	1	52.8
Unidade de controlo	550	24	13.2	1	13.2
Consumo de potência total (kWh/dia)					448.2
Total de potência requerida (kW)					14460.0

Como se pode ver pelo quadro 12, o custo do equipamento necessário a toda a instalação, incluindo as unidades de preparação do inóculo, é de 348000€ [22].

Quadro 12 - Custo dos principais equipamentos da instalação (adaptado de [22]).

Item	Custo (€/un)	Unidades	Custo total (€)
Unidade de preparação do meio (4 m ³ /h)	6000.00	1	6000.00
Processo de esterilização (2 m ³ /h)	15000.00	1	15000.00
Ventilador de ar (200 m ³ /h)	2500.00	2	5000.00
Fotobiorreator (3 m ³ /h)	15000.00	11	165000.00
Tanque de armazenamento da colheita (1 m ³)	500.00	1	500.00
Decantador (4 m ³ /h)	45000.00	1	45000.00
Bomba de colheita (2 m ³ /h)	1000.00	1	1000.00
Unidade de fornecimento de CO ₂ (4 kg/h)	500.00	1	500.00
Liofilizador e armazenagem (70 kg/dia)	110000.00	1	110000.00
	Total (€)		348000.00

É estimado um custo total de capital fixo de 1.023.835,14€ e um custo operacional de 11.6160,20€ ao ano (quadro 13) [22].

Quadro 13 - Capital fixo estimado para a instalação (adaptado de [22]).

Item	Custo (€)
Maior equipamento adquirido	348000.00
Custos de instalação	69600.00
Instrumentação e controlo	52200.00
Terreno	20880.00
Engenharia e supervisão	104400.00
Outros	428755.14
Capital fixo Total	1023835.14€
Tempo de vida útil	110000.00
Depreciação	98207.51
Seguros	589.25
Outros	17363.44
Capital fixo anual total	116160.20€

Os custos anuais com matérias-primas, utilitários e laboração estão presentes no quadro 14 e ultrapassam os 132 mil euros só para a laboração da instalação [22].

Quadro 14 - Custos diretos de produção (adaptado de [22]).

Matérias-primas	Unidades	€/un	Custo (€)
Fertilizantes (kg)	2688	0.40	1075.07
CO ₂ (kg)	8835	0.30	2650.45
	Total matérias-primas		3725.52€
Utilidades	Unidades	€/un	Custo (€)
Água (m ³)	3070	0.10	307.02
Consumo de potência (kWh)	134460	0.10	13446.00
	Total utilidades		13753.02€
Laboração e outros	Unidades	€/un	Custo (€)
Laboração	3	30000.00	90000.00
Supervisão	0.20	18000.00	3600.00
Encargos sociais	0.25	23400.00	5850.00
Manutenção	0.04	13920.00	556.80
Despesas gerais da instalação	0.55	51786.24	28482.43
Outros			4018.77
	Total laboração e outros		132508.00€

No entanto, os valores globais da instalação têm de ser analisados uma vez que são considerados processos de tratamento das microalgas que não são de interesse para a produção de biodiesel ou que são respeitantes à fase de cultivo das microalgas e que não se enquadram no âmbito deste trabalho.

Uma simulação económica da produção de biodiesel foi elaborada por Lopes *et al.*, usando modelos implementados com *SIMB-E tool* (uma ferramenta de simulação económica capaz de estimar a viabilidade económica da produção de biodiesel considerando diferentes cenários) para análise dos custos totais da produção [26].

Francisco *et al.* avalia as microalgas enquanto matéria-prima para produção de biodiesel, com foco no sequestro de dióxido de carbono, produtividade lipídica e qualidade do biocombustível. O intervalo de valores para o biodiesel produzido é entre 1.29€/L e 1.58€/L referindo a necessidade de redução de custos em cerca de 80% [13].

3.5.3. Custos ambientais de produção

Para além dos custos económicos associados ao processo de produção e que influenciam a viabilidade económica do investimento em biodiesel de microalgas, é necessário também focar a atenção em todo um conjunto de custos ambientais associados e que podem prejudicar ou anular a exequibilidade do global das operações. A importância deste ponto é maior uma vez que a produção de biodiesel não tem apenas como objetivo encontrar uma alternativa aos derivados de petróleo pela sua não renovabilidade, mas também ajudar a solucionar a problemática da poluição ambiental e dos elevados consumos energéticos que hoje em dia se verificam nas diferentes áreas onde esses combustíveis são maioritariamente utilizados. Desta forma, evitando desperdícios energéticos, otimizando as etapas de processamento a nível energético e reduzindo as necessidades em matérias-primas, consegue-se alcançar resultados mais favoráveis à produção de biodiesel de microalgas.

É importante salientar também a necessidade de conformidade do biodiesel produzido com a norma europeia EN14214 que estabelece os parâmetros mínimos e máximos que o biodiesel precisa cumprir para poder ser utilizado nos motores de combustão interna [27].

Demirbas A. refere que se consegue com as microalgas um rendimento anual do óleo entre 49kL/ha.ano a 198kL/ha.ano o que é 7 a 31 vezes superior ao do óleo de palma. No entanto, são necessárias grandes quantidades de azoto e fosforo como nutrientes para a cultura, o que pode ser prejudicial para o ambiente devido a contaminações e limita a viabilidade económica das microalgas devido ao custo associado à aquisição desses nutrientes [2].

A taxa de crescimento das microalgas é cerca de 50 vezes superior à das plantas terrestres e aquelas apresentam uma maior eficiência fotossintética e captura de CO₂ nas culturas fototrópicas, mesmo sendo este gás proveniente de escapes industriais [6]. A *Chlorella v.* é uma das microalgas consideradas como melhor espécie para uso como matéria-prima para biodiesel, com valores de captura de CO₂ de 17.8mg de CO₂/L.h [13].

A análise das microalgas mostra um duplo benefício na conversão de CO₂ em energia com a produção de energia verde, como tem sido mostrado como confiável e possível. No entanto, o uso de microalgas como sequestradoras de CO₂ é apenas viável se estas forem usadas também como matéria-prima para a produção de biocombustíveis. No caso de culturas de microalgas heterotróficas, a concentração tolerável de CO₂ no ar insuflado na cultura é entre 2 a 10% para o crescimento das microalgas. Os sistemas de cultivo fechados permitem um mais fácil controlo e recirculação do CO₂ quando comparados com os sistemas abertos em que o excedente é emitido diretamente para a atmosfera [6].

Danquah *et al.* avaliou a capacidade de fixação de CO₂ por parte da microalga *Chlorella v.* e a necessidade energética associada à produção de biodiesel. O esquema da figura 8 mostra que é necessário fornecer CO₂ para o crescimento das microalgas (a partir de fontes externas como o ar, gases de exaustão de caldeiras, fornalhas ou instalações termo elétricas). Posteriormente, durante os processos de desidratação, extração e

transesterificação ocorre a emissão de CO₂ por utilização de energia elétrica. A colheita das microalgas foi realizada por floculação seguida de filtragem ou centrifugação com posterior secagem térmica em secador de gás natural e os lípidos são extraídos por n-hexano e posteriormente transesterificados. É necessária uma entrada energética em todas as fases de processamento, havendo saídas apenas na fase da transesterificação. A combustão de 24kg de biodiesel produz 1GJ de energia e são emitidos 0.584kg de CO₂ por cada equipamento elétrico que consuma 1kWh. O quadro 15 mostra a avaliação da capacidade de geração de energia e de fixação de CO₂ da espécie estudada. A desidratação da cultura com floculação e filtragem para produção de 24kg de biodiesel gera 85.56MJ de energia com fixação líquida de 50.02kg de CO₂ e representa um custo económico entre os 30€ e os 45€, existindo diferenças notórias com as diferentes técnicas adotadas. Pode notar-se que a etapa de desidratação consome mais de 75% da energia total necessária para o sistema de produção do biodiesel. Uma cultura de microalgas de 1000m² (com profundidade de 0.5m), com uma taxa de crescimento de 30g/m².dia, com 30% de conteúdo lipídico, e com uma eficiência de 90% na colheita, extração e transesterificação, consegue gerar 11000kg de biomassa, 3300kg de biodiesel por ano e uma fixação líquida de CO₂ de 7000kg. Por isso a produtividade média de biodiesel é 3.3kg/m².ano, com 7kg/m².ano de fixação líquida de CO₂. Considerando a geração de energia combinada com capacidade de fixação de CO₂ bem como a taxa de crescimento das microalgas, os biocombustíveis de biomassa microalgal são preferíveis quando comparados com outros gerados a partir de celulose ou biomassa microbiana. Contudo, devido à natureza diluída da cultura microalgal colhida, torna-se notória a necessidade de uma maior eficiência energética e investigação focada nas técnicas de cultivo, desidratação e extração lipídica [28].

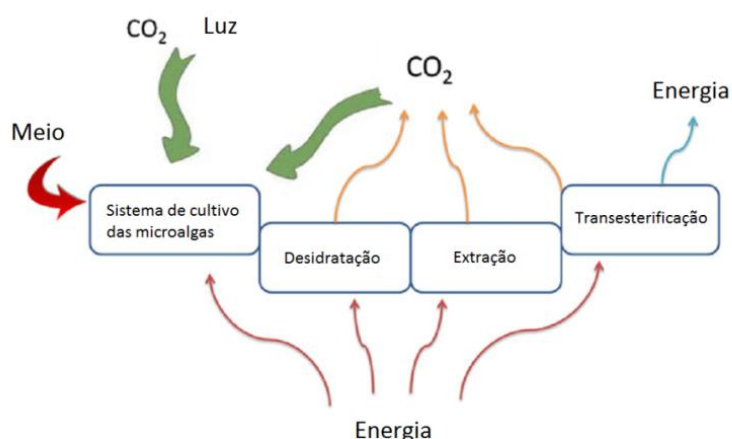


Figura 8 – Fixação de CO₂ e geração de energia de um sistema de produção de biodiesel de microalgas (adaptado de [28]).

Quadro 15 – Energia fornecida e fixação de CO₂ do processo de produção de biodiesel de microalgas (adaptado de [28]).

Processo	Crescimento	Desidratação	Separação	Conversão do biodiesel	Balanço total
<i>Floculação, filtragem e desidratação primária</i>					
Geração de energia (MJ)	-15.43	-728.82	-165.03	-36.02	85.56
Fixação de CO ₂ (kg)	120	-60.47	-6.33	-3.18	50.02
<i>Filtro de prensa e desidratação primária</i>					
Geração de energia (MJ)	-15.43	-2915.27	-165.03	-36.02	-2131.75
Fixação de CO ₂ (kg)	120	-24.87	-6.33	-3.18	-135.93
<i>Centrifugação e desidratação primária</i>					
Geração de energia (MJ)	-15.43	-5743.32	-165.03	-36.02	-4959.80
Fixação de CO ₂ (kg)	120	-398.48	-6.33	-3.18	-287.99

4. Análise crítica das tecnologias de processamento de microalgas

Considerando os conhecimentos adquiridos com a pesquisa documentada no capítulo anterior, há que refletir sobre quais as técnicas mais favoráveis a adotar para cada etapa de processamento.

Uma vez que o objetivo é a larga escala, torna-se importante salientar quais as metodologias que podem ser aplicáveis nessas condições. Também o nível de impacte ambiental dos procedimentos é uma preocupação na medida em que se pretende uma minimização dos efeitos ecológicos negativos.

Neste capítulo é feita uma abordagem etapa a etapa e são analisados os aspetos referidos por forma a resumir e reunir as metodologias de processamento mais adequadas.

Das etapas de processamento é necessário selecionar as mais comumente aplicadas à larga escala ou que estão estudadas como possíveis de serem aplicadas nessas condições.

A figura 9 esquematiza a seqüência de processos mais comuns envolvidos na produção de diversos biocombustíveis a partir de microalgas [6].

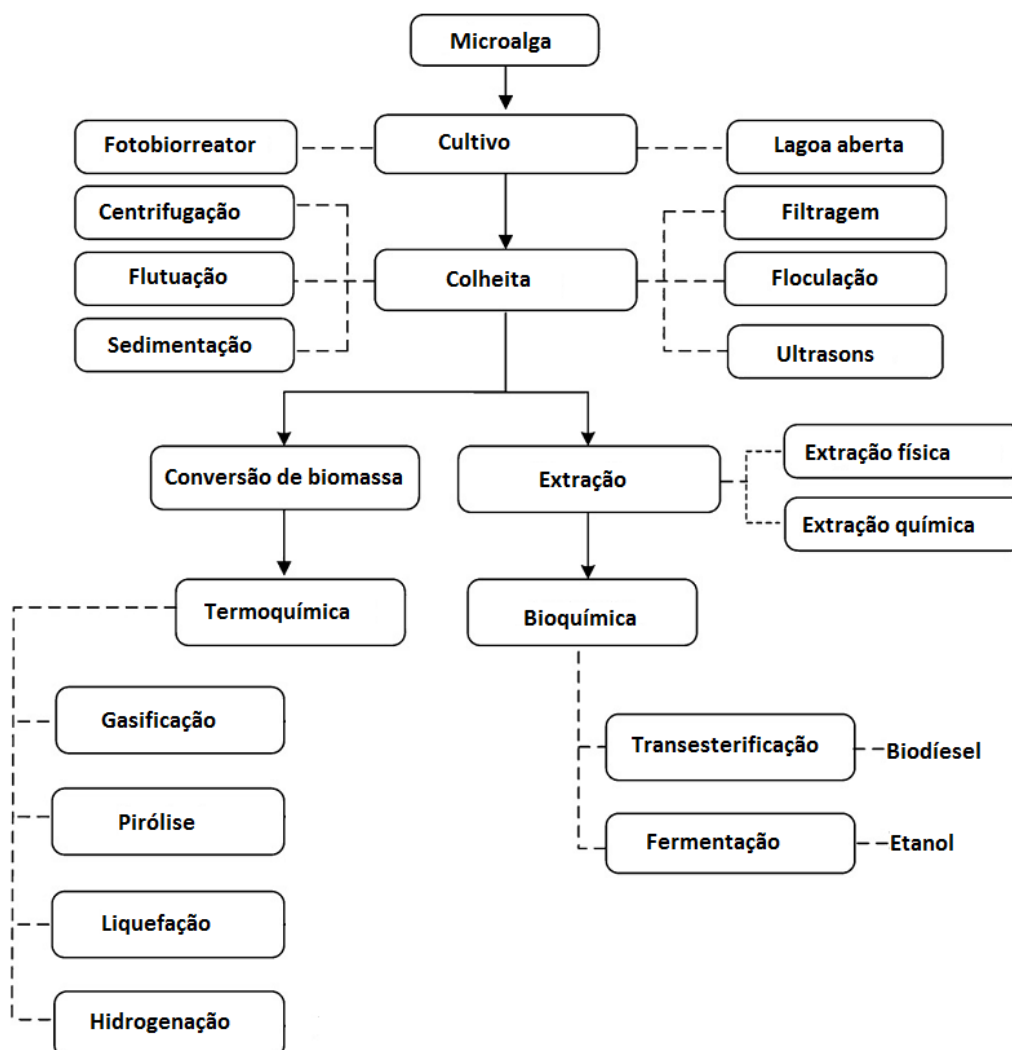


Figura 9 – Das microalgas aos biocombustíveis (adaptado de [6])

Mesmo para se obter apenas biodiesel podem ser seguidos diferentes passos após o cultivo das microalgas (tanto em fotobiorreator ou em lagoa aberta). No entanto, as etapas passam sempre pela colheita, extração, e a final que será sempre um processo de transesterificação. Nos pontos seguintes são referidos quais os processos mais favoráveis de adotar para cada etapa com o objetivo da comercialização de biodiesel.

4.1. Colheita

Quanto aos processos envolvidos nesta fase, verifica-se que os mais comuns e de mais fácil aplicação em larga escala são a utilização de floculação seguida de colheita por filtração, centrifugação, sedimentação ou flutuação, uma vez que as técnicas com ultrassons ainda se encontram em desenvolvimento.

O principal objetivo da floculação é diminuir o tempo de separação das células de microalgas do meio, sendo que este não é um ponto crítico do processo de separação [4,6].

A centrifugação é o método mais utilizado à escala laboratorial, no entanto requer elevadas quantidades de energia. Para concentrar as microalgas a 30% de partículas secas requer aproximadamente 1MJ/kg de energia, o que resulta em custos adicionais elevados [6]. Em larga escala a centrifugação, proporciona uma boa recuperação e espessamento da solução microalgal, mas o equipamento é demasiado dispendioso, o que afeta negativamente a sua possibilidade de aplicação. [6].

Desta forma, o procedimento aconselhável a adotar para a colheita das microalgas resume-se à floculação seguida de filtração, ou floculação seguida de flutuação e filtração, utilizando-se cloreto de ferro (FeCl_3) como floculante. Para a filtração são estudados os métodos de filtração por filtro de prensa (*Filter Press*) e por filtração rotativa pressurizada (*Rotary Pressure Filter*). No entanto, uma possibilidade de colheita e espessamento por centrifugação é também analisada para comparação de valores.

4.2. Extração lipídica

A forma mais comum de extrair os lípidos do interior das células é através da extração por solvente, o que envolve duas fases de processamento. Na primeira, o solvente destrói a parede celular e extrai o óleo. Posteriormente, o óleo é separado do meio por destilação e procede-se à filtração para remoção da biomassa restante, ficando apenas o óleo de microalgas. O solvente pode depois ser reutilizado para nova extração [29].

A extração pode ocorrer com ou sem secagem prévia das células, dependendo do solvente utilizado. No caso da extração por *di-methyl ether* (DME) não é necessária secagem da biomassa colhida. Já para a extração por Hexano, tem de se proceder à secagem da biomassa por forma a diminuir a sua humidade. A secagem é normalmente secagem térmica (elétrica ou por combustão de gás natural) ou por liofilização das células [30].

A figura 10 esquematiza a sequência de operações relacionadas com a extração por hexano (figura 10(a)) e por DME (figura 10 (b)) [31].

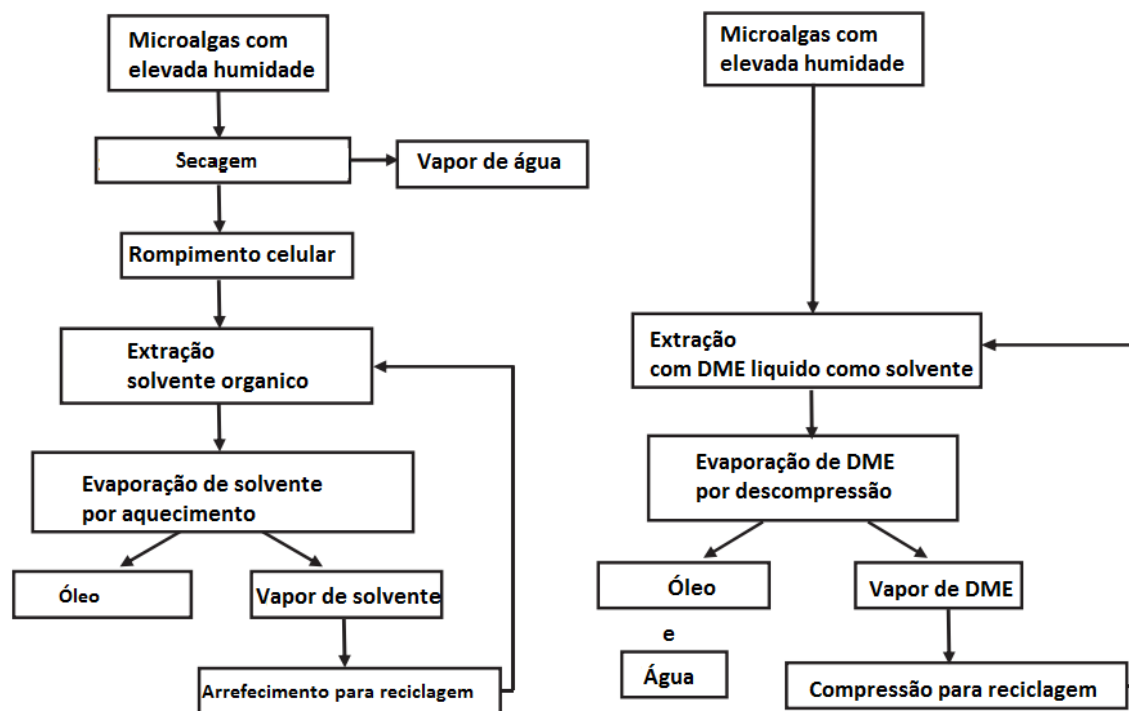


Figura 10 – Extração lipídica: (a) por hexano; (b) por DME (adaptado de [31]).

Serão estudadas as duas hipóteses de extração, e no caso do hexano recorre-se à secagem térmica elétrica e à liofilização.

4.3. Transesterificação

Os processos de transesterificação para obtenção de biodiesel diferem apenas na natureza do catalisador. Este pode ser uma base, um ácido ou uma enzima - a lipase. Apesar de um melhor desempenho, o custo da lipase é elevado sendo esta uma possibilidade que não deve ser considerada quando a utilização é em larga escala. Ambas as transesterificações químicas apresentam vantagens e desvantagens que se tornam mais relevantes consoante o tipo de microalga e condições de laboração. As alternativas mais recentes e inovadoras, como a transesterificação *in situ*, estão ainda em fase de desenvolvimento e por isso não serão vistas como possibilidades em análise neste trabalho.

Desta forma, a transesterificação que será tratada no capítulo seguinte será apenas a transesterificação química – ácida ou básica.

4.4. Da biomassa ao biodiesel

A sequência de processamento que será considerada para análise no modelo a construir está esquematizada na figura 11.

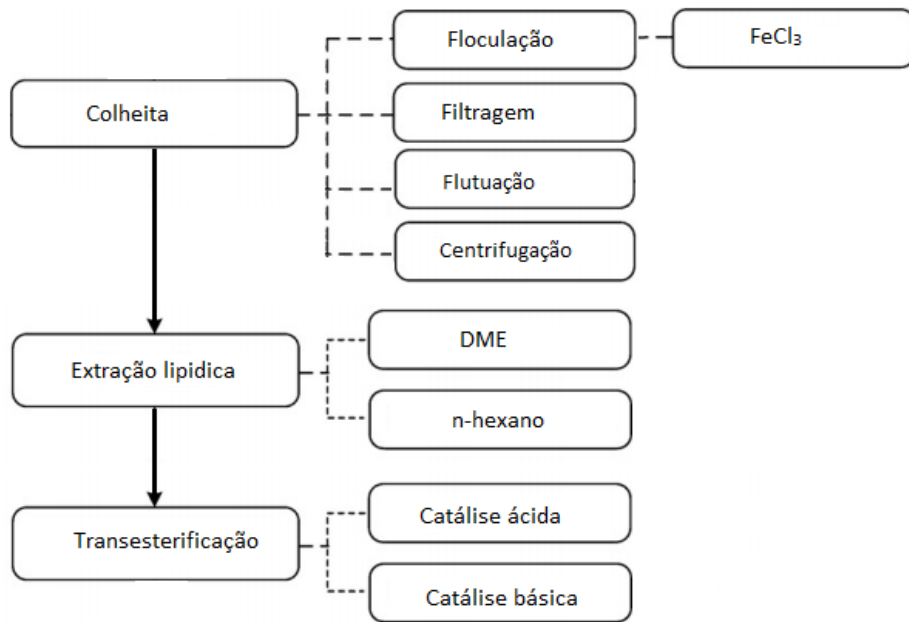


Figura 11 – Sequência de processamento para obtenção de biodiesel comercial a partir de microalgas.

5. Formulação do modelo matemático

5.1. Descrição geral do modelo

O modelo matemático para contabilização do balanço mássico, energético e económico foi desenvolvido em *MS Excel*. Uma folha inicial (START) explica ao utilizador a sequência de passos a ser seguida e algumas informações sobre o funcionamento do modelo. Os diferentes balanços são conduzidos em folhas separadas sendo uma para o *BALANÇO MÁSSICO*, outra para o *BALANÇO ENERGÉTICO*, e finalmente outra para o *BALANÇO ECONÓMICO*. Os dados de entrada que o utilizador pode modificar estão presentes numa tabela em cada uma das folhas de balanço. Por exemplo na folha do balanço mássico encontram-se duas tabelas: a primeira que compreende os valores do utilizador e a segunda que contém os cálculos realizados pelo modelo. Para o balanço energético existem novamente duas tabelas. Os cálculos presentes na segunda tabela dessa folha utilizam dados presentes na primeira tabela e alguns valores calculados na folha do balanço mássico. Também a folha do balanço económico compreende duas tabelas. A primeira tabela contém os valores do utilizador e na segunda são apresentados os cálculos resultantes e que utilizam valores da tabela do utilizador do balanço económico, bem como alguns resultados do balanço mássico e do balanço económico. Em cada tabela do utilizador (tabela 1 de cada balanço) existem listas de seleção com os métodos de processamento que podem ser adotados para cada etapa e dos quais o utilizador deve escolher o processo que pretenda analisar.

Junto a cada tabela de cada folha existe uma pequena informação que explica ao utilizador os passos a seguir. Para que todo o modelo funcione corretamente é necessário que o utilizador inicie o procedimento pela introdução dos valores do balanço mássico, tal como explicado na folha inicial do modelo.

Os intervalos de valores para seleção do utilizador são referidos na bibliografia consultada. Utilizam-se apenas dados relacionados com quantidades de reagentes, concentrações, eficiências, custos unitários.

O modelo contém ainda uma folha com os dados finais (*VALORES FINAIS*), ou seja, que resume os valores de dados de entrada e dados de saída mássicos, energéticos e de custos globais do sistema. É nesta folha também que se comparam os valores calculados pelo modelo com os valores globais presentes na bibliografia, por forma a obter a validação do modelo formulado. Existe ainda uma folha (*VALORES DO SISTEMA*) que contém informação apenas necessária ao funcionamento das listas de seleção.

A figura 12 mostra as possibilidades de sequências para obtenção de biodiesel. Cada metodologia para a extração pode seguir qualquer das hipóteses de colheita e ser seguida de qualquer dos processos de transesterificação, tendo-se um total de 12 possibilidades diferentes de obter biodiesel.

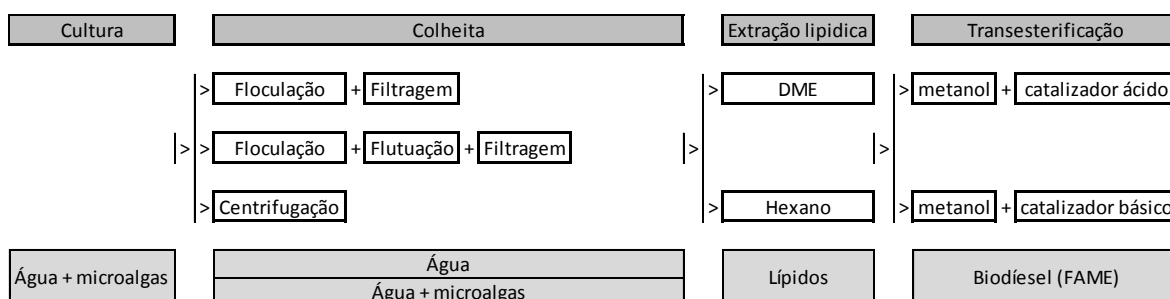


Figura 12 – Fluxograma geral de processos.

Antes de formular o modelo, é necessário estipular qual a espécie de microalgas que será estudada, uma vez que este dado influencia tanto o conteúdo lipídico como o custo de aquisição. A *Chlorella vulgaris* é uma microalga amplamente estudada na bibliografia consultada e de valores elevados de produtividade e conteúdo oleico e, portanto, o modelo utilizará os valores de referência dessa espécie [3,5].

5.2. Balanço mássico

No balanço mássico são calculados os valores de fluxo mássicos de biomassa colhida, lípidos extraídos, biodiesel obtido, bem como a massa de água, os detritos de células e solventes que são reciclados e introduzidos novamente no sistema por forma a diminuir as necessidades de *inputs* mássicos.

A figura 13 esquematiza a sequência geral de processamento bem como os fluxos mássicos a reciclar. A coluna central representa o fluxo mássico respeitante à cultura até à obtenção do biodiesel. As setas de fluxo à esquerda da coluna central (floculante, solvente, metanol, catalisador) representam os *inputs* mássicos necessários em cada fase de processamento. As setas de fluxo à direita representam os *outputs* de cada etapa. As setas de cor representam as recirculações dos produtos resultantes de cada etapa de processamento. Em azul é representada a reintrodução da água e detritos das microalgas na cultura. A cor-de-laranja está indicada a reutilização do solvente recuperado para novo processo de extração. Finalmente, a verde, a reutilização do metanol nas posteriores transesterificações. O glicerol surge como um subproduto que não é utilizado para reutilização nos ciclos de processamento das microalgas, mas que é habitualmente utilizado para realizar receita com a sua venda.

Neste caso, a sequência compreende a colheita por floculação e filtragem, extração por DME e transesterificação ácida. O ciclo inicia-se com a cultura à qual se adiciona floculante e que após o processo de espessamento resulta em biomassa húmida e água. A biomassa húmida continua o ciclo enquanto a água é reintroduzida na cultura. A adição de solvente resulta no rompimento celular e conseqüente extração lipídica. Os detritos das microalgas e a água presente na biomassa húmida que resultam também do processo de extração são usados para repor a cultura. O solvente é recuperado e reutilizado novamente para a extração lipídica. Os lípidos obtidos seguem para a etapa de transesterificação. É então adicionado metanol como solvente e um catalisador por forma a acelerar a reação química. Resultam então biodiesel como produto final, glicerol como subproduto e metanol que é recuperado e reutilizado nas transesterificações seguintes.

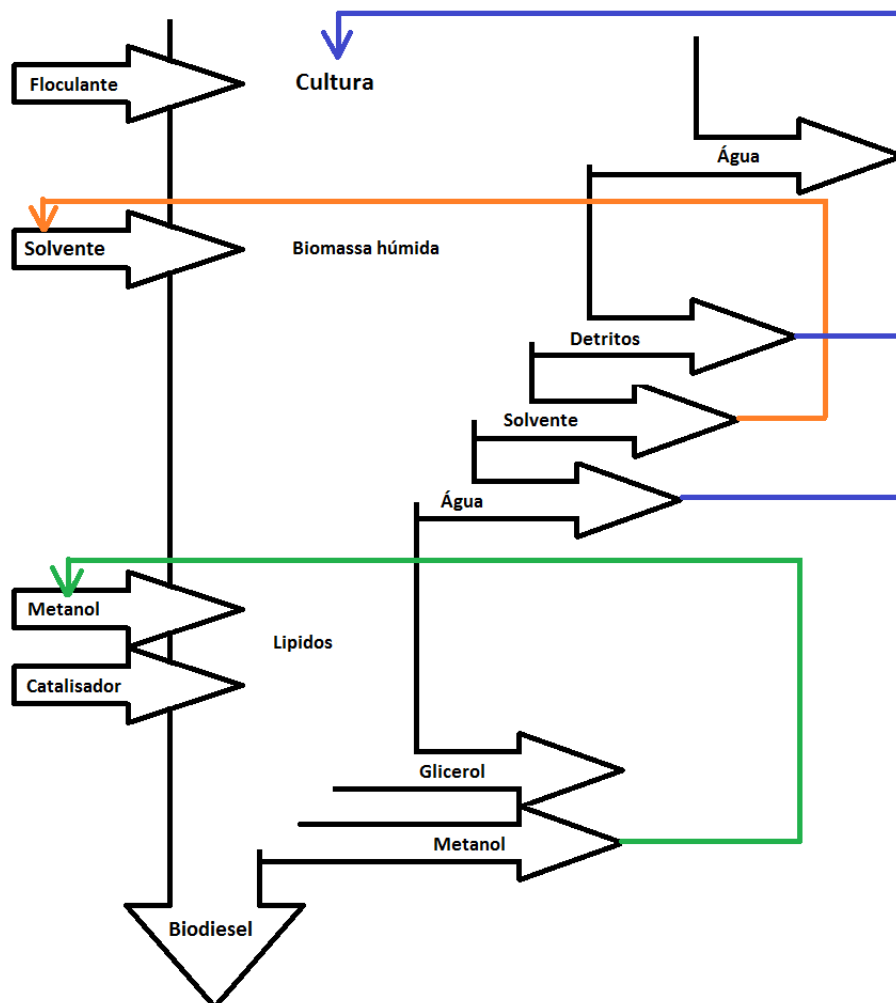


Figura 13 – Fluxograma do balanço mássico.

5.2.1. Valores bibliográficos individuais para o balanço mássico

O quadro 16 mostra a “Tabela 1 – Valores de entrada do utilizador” da folha do balanço mássico. As células de preenchimento cor-de-laranja contêm um exemplo de valores selecionados pelo utilizador para o modelo. Os valores de mínimo e máximo (células de preenchimento a verde) são os dados encontrados na bibliografia e representam o intervalo recomendado para oscilação dos valores que o utilizador escolhe. Apenas os intervalos presentes em células sem preenchimento são valores arbitrados por insuficiência de dados bibliográficos. As células de preenchimento cinza contêm valores fixos (como a massa molar de determinadas substâncias), ou correspondem a valores resultantes de cálculos realizados com os dados das células anteriores.

Quadro 16 – Exemplo de valores definidos pelo utilizador para o balanço mássico.

TABELA 1 - VALORES MÁSSICOS DE ENTRADA DO UTILIZADOR				
	input	valor	unidades	min. max.
CULTURA				
	Densidade da cultura (+/- densidade da água)	1000,00	(kg/m ³)	980 1020
1	Quantidade de biomassa a tratar	10,00	(ton de cultura)	valor livre
		10,00	(m ³ cultura)	calculado
	Concentração de microalgas na cultura	0,50	(kg microalgas/m ³ cultura)	0,3 5
	Conteúdo lipídico das microalgas	25,00%		5% 58%
COLHEITA				
Escolher a colheita:		Colheita 1 - flocculação + filtragem		
	Eficiência do floculante	90,00%	% células floculadas	90% 100%
	Quantidade de floculante necessária	0,75	(g floculante/L cultura)	0,75
2	Recuperação mássica da filtragem	80,00%		70% 90%
		27,00%	% microalgas em suspensão (kg micro/kg mistura)	5% 27%
	Recuperação mássica da flutuação	80,00%		50% 90%
	Conteúdo sólido após flutuação	5,00%		3% 6%
	Recuperação mássica da centrifugação	90,00%		90% 100%
	Conteúdo sólido após centrifugação	20,00%		12% 30%
EXTRAÇÃO				
Escolher a extração:		Extração 1 - DME		
Extração 1 - DME				
	Volume de DME a utilizar por massa de microalgas	0,17	(m ³ DME/kg microalgas secas)	0,17
	Densidade do DME @ 25°C	656,62	(kg/m ³)	656,62
	Massa de DME a utilizar por massa de microalgas	111,63	(kg DME/kg microalgas)	calculado
	Eficiência da extração por DME	99,70%	% eficiencia	99,70%
3	Reciclagem de DME por evaporação	70,00%		40% 70%
		68,00%		68%
		70,00%		40% 70%
Extração 2 - Hexano				
	Húmidade da biomassa após secagem	4,00%	% base húmida	4% 15%
	Rácio mássico de Hexano:biomassa seca	20,00	(kg hexano/kg biomassa seca)	20:1
	Eficiência da extração por Hexano	49,30%		49,30%
	Reciclagem de Hexano por aquecimento	40,00%		30% 60%
	Reciclagem de água por aquecimento	60,00%		40% 80%
TRANSESTERIFICAÇÃO				
escolher a transesterificação:		Transesterificação 1 - Ácida		
	Massa molar do metanol (CH ₄ O)	32,04	(g/mol)	32,04
	Massa molar média dos lipídios de microalgas	871,96	(g/mol)	calculado
	Massa molar do ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	98,08	(g/mol)	98,08
	Massa molar do hidróxido de sódio (NaOH)	40,00	(g/mol)	39,9971
	Massa molar do glicerol (C ₃ H ₈ O ₃)	92,08	(g/mol)	92,077
	Massa molar do biodiesel	292,00	(g/mol)	292,00
	Recuperação do metanol	50%		50%
4	Rácio molar estequiométrico biodiesel:óleo	3,00	(mol biodiesel)	3:1
		1,00	(mol glicerol)	1:1
Transesterificação 1 - Ácida				
	Rácio molar álcool:óleo	30,00	(mol álcool)	30:1 50:1
	Conversão de lipídios	98%		97,00% 98,50%
	Rácio molar ácido:óleo	1,30	(mol ácido)	1:1 2:1
	Resuperação do catalizador ácido	70%		50% 100%
Transesterificação 2 - Básica				
	Rácio molar álcool:óleo	6,00	(mol álcool)	3:1 9:1
	Conversão de lipídios	98%		98,00%
	Massa de base a utilizar	1,50%	(% massa óleo)	0,25% 2,00%
Seguir para a visualização dos valores finais.				

A massa molar média dos lípidos das microalgas é calculada com base na equação estequiométrica da reação de transesterificação, ou seja, partindo da equação (2) calcula-se a massa molar dos lípidos a transesterificar (equação (3)) [14].



Massa molar Lípidos =

$$= \frac{[(3 \text{ mol FAME} \times 292 \text{ g/mol}) + (1 \text{ mol Glicerol} \times 92.08 \text{ g/mol}) - (3 \text{ mol Metanol} \times 32.04 \text{ g/mol})]}{1 \text{ mol lípidos}}$$

$$\Leftrightarrow \text{Massa molar Lípidos} = 871.96 \text{ g/mol} \quad (3)$$

Em cada etapa de processamento (colheita, extração e transesterificação) existe uma célula que contém uma lista de opções, das quais o utilizador seleciona a que pretender. A tabela, bem como a restante folha, encontra-se protegida contra escrita excetuando as células referidas de cor laranja, uma vez que é apenas nessas que o utilizador deve intervir para modificar o seu conteúdo.

Todos os valores de origem bibliográfica presentes na figura estão referenciados na folha do próprio modelo, por forma a associar cada referência ao valor respetivo [2,4,6,9,21,24,30,32 a 34, 37 a 42]. No capítulo das referências bibliográficas deste trabalho é apresentada toda a documentação consultada referente aos valores anteriores.

5.2.2. Formulação do balanço mássico

As equações que regem os cálculos não são muito complexas. Para ilustrar a forma de cálculo dos valores de interesse ao balanço mássico (quantidades de água e biomassa colhidas, quantidade de óleo extraído, quantidade de biodiesel obtido), seguem nas próximas linhas um conjunto de equações que mostram a forma como essas quantidades são obtidas. As equações apresentam apenas as unidades sem os valores por forma a serem aplicadas às diferentes hipóteses de conjugação de valores para cada etapa.

a) Cultura:

O modelo surge de um conjunto de cálculos que vão sendo realizados com os dados constantes da tabela 1 da folha do balanço mássico. As figuras seguintes mostram os valores que resultam na folha do balanço mássico para o exemplo de dados de entrada do utilizador referidos no quadro 16.

O quadro 17 mostra os valores do balanço referentes à cultura das microalgas. As células de preenchimento a amarelo são aquelas cujo cálculo do valor é descrito seguidamente e as células de cor cinza representam cálculos não relevantes. Já nas etapas de processamento surgem células de cor azul e que contêm os valores mássicos referentes à reciclagem.

Quadro 17 – Valores mássicos calculados para a cultura.

CULTURA	
Massa de microalgas no total da cultura	5,00 (kg de microalgas secas)
Concentração das microalgas na cultura	0,0005 (kg microalgas/kg cultura)
	0,05% base húmida

Os cálculos que dão origem aos valores presentes na figura anterior são explicados seguidamente de forma qualitativa, em que os dados de entrada do utilizador aparecem em *bold* e **cor-de-laranja** para um mais fácil seguimento do raciocínio.

Para a cultura, tem-se:

- Massa de microalgas no total da cultura (kg) = **Concentração de microalgas na cultura (kg microalgas/m³ cultura) * Volume de biomassa a tratar (m³)**
- Concentração das microalgas na cultura (kg microalgas/kg cultura) = Massa de microalgas no total da cultura (kg) / [1000 * **Quantidade de biomassa a tratar (ton)**]

b) Colheita:

Para a etapa de colheita das microalgas são consideradas as três possibilidades mencionadas no fluxograma geral de processos (figura 14).

O quadro 18 mostra os valores mássicos calculados para a primeira possibilidade de colheita: floculação seguida de filtragem.

Quadro 18 – Valores do balanço mássico para a colheita 1 (floculação + filtragem).

Colheita 1 - floculação + filtragem		
FLOCULAÇÃO		cloreto de ferro (FeCl ₃)
Massa total de floculante utilizada	7,50	(Kg floculante)
Massa total da mistura (cultura + floculante)	10007,50	(kg mistura)
Massa total de água na mistura	9995,00	(kg água)
Massa de células floculadas	4,50	(kg microalgas floculadas)
Concentração de células floculadas	0,0004497	(kg microalgas floculadas/kg mistura)
	0,04497%	base húmida
Humidade da colheita	99,88%	base húmida
	222111,11%	base seca
FILTRAGEM		
Massa de microalgas filtradas	3,60	(kg microalgas)
Massa de água no filtrado	9,73	(kg água)
Massa de mistura filtrada (água + micro)	13,33	(kg mistura)
Massa de mistura para reciclagem	9986,67	(kg mistura)
Balanço mássico	0,00	
Humidade da mistura para extração	73,00%	base húmida
	270,37%	base seca
Total de cultura para reciclagem	9986,67	(kg reciclagem)
Massa de mistura para extração	13,33	(kg mistura)
Massa de microalgas para extração	3,60	(kg microalgas)
Massa de água na mistura	9,73	(kg água)

Na floculação considera-se que a massa da colheita aumenta com a adição do cloreto de ferro e que esse fica dissolvido na água da mistura, ficando-se com uma fração de água + floculante e outra porção de microalgas floculadas. Posteriormente, quando se procede à filtragem, considera-se que a massa de mistura filtrada (água + microalgas floculadas) não contempla a massa de floculante, ficando este presente apenas na fração de mistura que segue para reciclagem e reposição da cultura. É depois realizada filtragem convencional sob pressão.

Para a floculação:

- Massa de floculante utilizada (kg) = **quantidade de floculante necessária (g floculante/m³ cultura)** * Volume de cultura a tratar (m³)
- Massa de células floculadas (kg) = Massa de microalgas no total da cultura (kg) * **Eficiência do floculante (%)**
- Concentração de células floculadas (kg microalgas/kg mistura) = Massa de células floculadas (kg) / Massa total da mistura (kg)
- Humidade da colheita (% base húmida) = Massa total de água na mistura (kg) / Massa total da mistura (kg)

Para a filtragem:

- Massa de microalgas filtradas (kg) = Massa de células floculadas (kg) * **Recuperação mássica da filtragem (%)**
- Massa de água no filtrado (kg) = [Massa de microalgas filtradas (kg) / **Conteúdo sólido após filtragem (%)**] - Massa de microalgas filtradas (kg)
- Massa de mistura filtrada (kg) = Massa de microalgas filtradas (kg) + Massa de água no filtrado (kg)
- Massa de mistura para reciclagem (kg) = **Quantidade de biomassa a tratar (ton)** - Massa de mistura filtrada (kg)
- Humidade da mistura para extração (% base húmida) = Massa total de água na mistura (kg) / Massa total da mistura (kg)

Para reposição da cultura tem-se a massa total de matéria reciclada:

- Total de cultura para reciclagem (kg) = Massa de mistura para reciclagem (kg)

Finalmente, em células de preenchimento verde, surgem os valores mássicos a transportar para a etapa de processamento seguinte (extração):

- Massa de biomassa húmida para a extração (kg) = Massa de mistura filtrada (kg)
- Massa de microalgas para extração (biomassa seca) (kg) = Massa de microalgas filtradas (kg)
- Massa de água presente na biomassa (kg) = Massa de água no filtrado (kg)

O quadro 19 contém os valores calculados para segunda possibilidade de colheita: floculação seguida de flutuação e posterior filtragem.

Quadro 19 – Valores do balanço mássico para a colheita 2 (floculação + flutuação + filtragem).

Colheita 2 - floculação + flutuação + filtragem	
FLOCULAÇÃO	
	cloreto de ferro (FeCl ₃)
Massa total de floculante utilizada	7,50 (kg floculante)
Massa total da mistura (cultura + floculante)	10007,50 (kg mistura)
Massa total de água na mistura	9995,00 (kg água)
Massa de células floculadas	4,50 (kg microalgas floculadas)
Concentração de células floculadas	0,0004497 (kg microalgas floculadas/kg mistura)
	0,04497% base húmida
Humidade da colheita	99,88% base húmida
	22211,11% base seca
FLUTUAÇÃO	
Massa de microalgas flutuadas em transbordo	4,00 (kg microalgas)
Massa de água flutuada em transbordo	76,00 (kg água+flocu)
Massa de mistura flutuada em transbordo	80,00 (kg mistura)
Massa de mistura para reciclagem	9920,00 (kg mistura)
Humidade da mistura	95,00% base húmida
	1900,00% base seca
balanço mássico	0,00
FILTRAGEM	
Massa de microalgas filtradas	3,20 (kg microalgas)
Massa de água no filtrado	8,65 (kg água)
Massa de mistura filtrada (água + micro)	11,85 (kg mistura)
Massa de mistura para reciclagem	68,15 (kg mistura)
Balanço mássico	0,00
Humidade da mistura para extração	73,00% base húmida
	270,37% base seca
Total de cultura para reciclagem	9988,15 (kg reciclagem)
Massa de mistura para extração	11,85 (kg mistura)
Massa de microalgas para extração	3,20 (kg microalgas)
Massa de água na mistura	8,65 (kg água)

Neste caso, a etapa de floculação é igual à da figura anterior.

Para a flutuação:

- Massa de microalgas flutuadas em transbordo (kg) = Massa de microalgas no total da cultura (kg) * **Recuperação mássica da flutuação (%)**
- Massa de água flutuada em transbordo (kg) = [Massa de microalgas flutuadas em transbordo (kg) / **Conteúdo sólido após flutuação (%)**] - Massa de microalgas flutuadas em transbordo (kg)
- Massa de mistura flutuada em transbordo (kg) = Massa de microalgas flutuadas em transbordo (kg) + Massa de água flutuada em transbordo (kg)
- Massa de mistura para reciclagem (kg) = **Quantidade de biomassa a tratar (ton)** - Massa de mistura flutuada em transbordo (kg)
- Humidade da mistura (% base húmida) = Massa de água flutuada em transbordo (kg) / Massa de mistura flutuada em transbordo (kg)

A filtragem apresenta diferenças apenas no cálculo da massa de mistura para reciclagem, sendo neste caso:

- Massa de mistura para reciclagem (kg) = Massa de mistura flutuada em transbordo (kg) - Massa de mistura filtrada (kg)

Os valores das células finais (a verde), tal como no caso da colheita anterior, são os valores mássicos a transportar para a etapa de extração.

Finalmente, o quadro 20 mostra os valores referentes à colheita por centrifugação.

Quadro 20 – Valores do balanço mássico para a colheita 3 (centrifugação).

Colheita 3 - centrifugação	
CENTRIFUGAÇÃO	
Massa de microalgas no concentrado	4,50 (kg microalgas)
Massa de água no concentrado	18,00 (kg água)
Massa total do concentrado	22,50 (kg mistura)
Massa de água para reciclagem	9977,50 (kg água)
Balanço mássico	0,00
Concentração de células centrifugadas	0,20 (kg microalgas/kg mistura)
	20,00% base húmida
Humidade da mistura para extração	80,00% base húmida
Total de cultura para reciclagem	9977,50 (kg reciclagem)
Massa de mistura para extração	22,50 (kg mistura)
Massa de microalgas para extração	4,50 (kg microalgas)
Massa de água na mistura	18,00 (kg água)

Na terceira hipótese de colheita, a mistura é apenas centrifugada. Após as colheitas, resulta uma mistura de microalgas e água cuja concentração em biomassa é superior à inicial e dependente do processo selecionado.

Para a centrifugação:

- Massa de microalgas no concentrado (kg) = Massa de microalgas no total da cultura (kg) * **Recuperação mássica da centrifugação (%)**
- Massa de água no concentrado (kg) = [Massa de microalgas no concentrado (kg) / **Conteúdo sólido após centrifugação (%)**] - Massa de microalgas no concentrado (kg)
- Massa total do concentrado (kg) = Massa de microalgas no concentrado (kg) + Massa de água no concentrado (kg)
- Massa de água para reciclagem (kg) = **Quantidade de biomassa a tratar (ton)** - Massa total do concentrado (kg)
- Concentração de células centrifugadas (kg microalgas/kg mistura) = Massa de microalgas no concentrado (kg) / Massa total do concentrado (kg)
- Humidade da mistura para extração (% base húmida) = Massa de água no concentrado (kg) / Massa total do concentrado (kg)

Também neste caso as últimas células (de preenchimento verde) contêm os valores mássicos a transportar para a etapa da extração.

c) Extração:

Para a etapa de extração lipídica considera-se a extração por DME e por Hexano.

O quadro 21 mostra os valores mássicos calculados para a primeira possibilidade de extração.

Quadro 21 – Valores do balanço mássico para a extração 1 (DME).

Extração 1 - DME	
Massa de biomassa húmida para extração	13,33 (kg biomassa)
Massa de microalgas para extração (biomassa seca)	3,60 (kg microalgas)
Massa de água presente na biomassa	9,73 (kg água)
EXTRAÇÃO	
Massa de DME utilizada	401,85 (kg DME)
Massa de lípidos presente nas microalgas	0,90 (kg lípidos)
Massa de lípidos extraídos	0,90 (kg lípidos extraídos)
Massa de detritos de microalgas resultante após extração	2,70 (kg detritos)
Balanço mássico ->> biomassa húmida	0,00
Massa de DME para reciclagem	281,30 (kg DME)
Massa de água para reciclagem	6,62 (kg água)
Massa de detritos de microalgas para reciclagem	1,89 (kg detritos)
Massa lípidos para transesterificação	0,90 (kg lípidos)

A extração por DME parte de uma solução de microalgas com elevado teor de humidade, não sendo necessário proceder à secagem das mesmas. É adicionado DME liquefeito obtendo-se uma mistura de óleo, água, solvente e detritos das células. A mistura é então filtrada para remoção dos detritos celulares, ficando apenas água, óleo e solvente. O DME é evaporado naturalmente, ficando a mistura apenas com água e óleo. É então realizada uma destilação a pressão reduzida para remover a água, restando os lípidos extraídos. Toda a água resultante da filtragem e os detritos de microalgas são utilizados para repor a cultura.

As primeiras células, com preenchimento verde, contêm os valores mássicos transportados da etapa da colheita para a etapa de extração. Dependendo da colheita escolhida pelo utilizador na folha de *Valores do utilizador*, são transportados os valores finais da colheita correspondente. Neste caso, e como mostra o quadro 16, está selecionada pelo utilizador a colheita 1 e por isso são utilizados os valores presentes nas células finais da respetiva colheita.

Para a extração por DME:

- Massa de DME utilizada (kg) = **Massa de DME a utilizar por massa de microalgas (kg)** * Massa de microalgas para extração (biomassa seca) (kg)
- Massa de lípidos presentes nas microalgas (kg) = Massa de microalgas para extração (biomassa seca) (kg) * **Conteúdo lipídico das microalgas (%)**
- Massa de lípidos extraídos (kg) = Massa de lípidos presentes nas microalgas (kg) * **Eficiência da extração por DME (%)**
- Massa de detritos de microalgas resultantes após a extração (kg) = Massa de microalgas para extração (biomassa seca) (kg) - Massa de lípidos extraídos (kg)

Para reciclagem tem-se:

- Massa de DME para reciclagem (kg) = Massa de DME utilizada (kg) * **Reciclagem de DME por evaporação (%)**
- Massa de água para reciclagem (kg) = Massa de água presente na biomassa (kg) * **Reciclagem de água após destilação (%)**
- Massa de detritos de microalgas para reciclagem (kg) = Massa de detritos resultantes após a extração (kg) * **Reciclagem de detritos de microalgas (%)**

A massa de DME reciclada é reutilizada nas extrações seguintes enquanto a massa de água e de detritos das microalgas é utilizada para repor a cultura, tal como acontecia nas colheitas.

Finalmente, a célula de preenchimento a vermelho apresenta o valor mássico a transportar para a transesterificação:

- Massa de lípidos para transesterificação (kg) = Massa de lípidos extraídos (kg)

O quadro 22 contém os valores calculados para a segunda possibilidade de extração.

Quadro 22 – Valores do balanço mássico para a extração 2 (Hexano).

Extração 2 - Hexano	
Massa de biomassa húmida para extração	13,33 (kg biomassa)
Massa de microalgas para extração (biomassa seca)	3,60 (kg microalgas)
Massa de água presente na biomassa	9,73 (kg água)
SECAGEM	
Massa de água na biomassa após secagem	0,15 (kg água)
Massa de água para reciclagem	9,58 (kg água)
Massa de biomassa após secagem	3,75 (kg biomassa seca)
EXTRAÇÃO	
Massa de Hexano utilizada	75,00 (kg Hexano)
Massa de lípidos presente nas microalgas	0,90 (kg lípidos)
Massa de lípidos extraídos	0,44 (kg lípidos extraídos)
Massa de detritos resultante após extração	2,70 (kg detritos)
Balanço mássico -> biomassa seca	0,00
Massa de Hexano para reciclagem após aquecimento	30,00 (kg Hexano)
Massa de água para reciclagem após aquecimento	0,09 (kg água)
Massa de detritos de microalgas para reciclagem	1,89 (kg detritos)
Massa lípidos para transesterificação	0,44 (kg lípidos)

No caso da extração por Hexano, também chamado de processo convencional, é necessário proceder à secagem prévia da biomassa, rompimento celular, extração do solvente e evaporação. A secagem da biomassa ocorre por secagem térmica. Obtém-se uma mistura de solvente, óleo, água e microalgas secas. Tal como no caso da extração por DME procede-se a uma filtragem para remoção dos detritos, ficando água, óleo e solvente. Aquece-se então a mistura para evaporar o solvente. A água evapora também durante o aquecimento mas a uma temperatura mais elevada que o Hexano, conseguindo-se assim recuperar tanto o solvente como a água.

Também neste caso as células com preenchimento verde contêm os valores transportados da colheita selecionada pelo utilizador (colheita 1) e que são iguais aos presentes na extração por DME.

Para a secagem:

- Massa de água na biomassa após secagem (kg) = [Massa de microalgas para extração (biomassa seca) (kg) * **Humidade da biomassa após secagem (%)**] / [1- **Humidade da biomassa após secagem (%)**]
- Massa de água para reciclagem (kg) = Massa de água presente na biomassa (kg) - Massa de água após secagem (kg)
- Massa de biomassa após secagem (kg) = Massa de microalgas para extração (biomassa seca) (kg) - Massa de água após secagem (kg)

Para a extração por Hexano, a maioria dos cálculos são iguais aos descritos para a extração por DME, explicitando-se se seguida apenas os raciocínios diferentes:

- Massa de Hexano utilizada (kg) = **Rácio mássico de Hexano:biomassa seca** * Massa de biomassa após secagem (kg)

- Massa de lípidos extraídos (kg) = Massa de lípidos presentes nas microalgas (kg) * **Eficiência da extração por Hexano (%)**

Para reciclagem tem-se:

- Massa de Hexano para reciclagem (kg) = Massa de DME utilizada (kg) * **Reciclagem de Hexano por aquecimento (%)**
- Massa de água para reciclagem (kg) = Massa de água na biomassa após secagem (kg) * **Reciclagem de água por aquecimento (%)**

Também neste caso, a massa de Hexano reciclada é reutilizada nas extrações seguintes, sendo a cultura reposta com a água e detritos das microalgas reciclados.

O valor da célula final (a vermelho), tal como na extração anterior, é o valor a transportar para a etapa de processamento seguinte.

d) Transesterificação:

É estudada a transesterificação química com catálise ácida e catálise básica. Como catalisador ácido utiliza-se ácido sulfúrico (H_2SO_4), e como catalisador alcalino é selecionado o hidróxido de sódio (NaOH).

O quadro 23 mostra os valores mássicos calculados para a transesterificação por catálise ácida.

Quadro 23 – Valores do balanço mássico para a transesterificação 1 (Ácida).

Transesterificação 1 - Ácida	
Massa lípidos para transesterificação	0,90 (kg lípidos)
TRANSESTERIFICAÇÃO	
Moles de lípidos extraídos	1,03 (mol lípidos)
Moles de lípidos convertidos	1,01 (mol lípidos convertidos)
Massa de lípidos convertidos	879,35 (g lípidos convertidos)
Moles de álcool utilizadas	30,87 (mol álcool)
Massa de álcool utilizada	989,14 (g álcool)
Moles de ácido utilizadas	1,34 (mol ácido)
Massa de ácido utilizada	131,21 (g ácido)
Moles de biodiesel obtidas	3,03 (mol biodiesel)
Massa de biodiesel obtida	883,43 (g biodiesel)
Moles de glicerol obtidas	1,01 (mol glicerol)
Massa de glicerol obtida	92,86 (g glicerol)
Moles de álcool em excesso	27,85 (mol álcool)
Massa de álcool em excesso	892,20 (g álcool)
Moles de lípidos não convertidos	0,02 (mol lípidos)
Massa de lípidos não convertidos	17,95 (g lípidos)
Massa dos reagentes	1886,44 (g reagentes)
Massa dos produtos	1886,44 (g produtos)
Balanço mássico da reação	0,00
Massa de ácido para reciclagem	91,85 (g ácido)
Massa de álcool para reciclagem	446,10 (g álcool)
Massa de biodiesel produzido	0,88 (kg biodiesel)

Tal como no caso da extração, a primeira célula (a vermelho) corresponde à massa de lípidos extraídos pelo processo de extração selecionado previamente pelo utilizador. Neste caso é selecionada a extração 1 e por isso o valor de lípidos para transesterificação é a massa de lípidos para transesterificação presente no quadro 21 (extração por DME).

Para a transesterificação:

- Moles de lípidos extraídos (mol) = Massa de lípidos para transesterificação (kg) / **Massa molar média dos lípidos de microalgas (g/mol)**
- Moles de lípidos convertidos (mol) = Moles de lípidos extraídos (mol) * **Conversão de lípidos (%)**
- Massa de lípidos convertidos (g) = Moles de lípidos convertidos (mol) * **Massa molar média dos lípidos de microalgas (g/mol)**
- Moles de álcool utilizadas (mol) = Moles de lípidos extraídos (mol) * **Rácio molar álcool:óleo**
- Massa de álcool utilizada (g) = Moles de álcool utilizadas (mol) * **Massa molar do metanol (g/mol)**
- Moles de ácido utilizadas (mol) = Moles de lípidos extraídos (mol) * **Rácio molar ácido:óleo**
- Massa de ácido utilizada (g) = Moles de ácido utilizadas (mol) * **Massa molar do ácido (g/mol)**
- Moles de biodiesel obtidas (mol) = Moles de lípidos convertidos (mol) * **Rácio molar estequiométrico biodiesel:óleo**
- Massa de biodiesel obtida (g) = Moles de biodiesel obtidas (mol) * **Massa molar do biodiesel (g/mol)**
- Moles de glicerol obtidas (mol) = Moles de lípidos convertidos (mol) * **Rácio molar estequiométrico glicerol:óleo**
- Massa de glicerol obtida (g) = Moles de glicerol obtidas (mol) * **Massa molar do glicerol (g/mol)**
- Moles de álcool em excesso (mol) = Moles de álcool utilizadas (mol) - Moles de biodiesel obtidas (mol)
- Massa de álcool em excesso (g) = Moles de álcool em excesso (mol) * **Massa molar do metanol (g/mol)**
- Moles de lípidos não convertidos (mol) = Moles de lípidos extraídos (mol) - Moles de lípidos convertidos (mol)
- Massa de lípidos não convertidos (g) = Moles de lípidos não convertidos (mol) * **Massa molar média dos lípidos de microalgas (g/mol)**

Para reciclagem tem-se:

- Massa de ácido para reciclagem (g) = Massa de ácido utilizada (g) * **Recuperação do catalisador ácido (%)**
- Massa de álcool para reciclagem (g) = Massa de álcool em excesso (g) * **Recuperação do metanol (%)**

A massa de metanol e ácido recicladas são reutilizadas nas transesterificações seguintes.

Finalmente, a célula de preenchimento a azul-cinza apresenta o valor mássico final de biodiesel produzido:

- Massa de biodiesel produzido (kg) = Massa de biodiesel obtido (kg)

O quadro 24 contém os valores calculados para a segunda possibilidade de transesterificação.

Quadro 24 – Valores do balanço mássico para a transesterificação 2 (Básica).

Transesterificação 2 - Básica	
Massa lipidos para transesterificação	0,90 (kg lípidos)
TRANSESTERIFICAÇÃO	
Moles de lipidos extraídos	1,03 (mol lipidos)
Moles de lipidos convertidos	1,01 (mol lipidos convertidos)
Massa de lipidos convertidos	879,35 (g lipidos convertidos)
Moles de alcool utilizadas	6,17 (mol alcool)
Massa de alcool utilizada	197,83 (g alcool)
Massa de base utilizada	13,46 (g base)
Moles de base utilizadas	0,34 (mol base)
Moles de biodiesel obtidas	3,03 (mol biodiesel)
Massa de biodiesel obtida	883,43 (g biodiesel)
Moles de glicerol obtidas	1,01 (mol glicerol)
Massa de glicerol obtida	92,86 (g glicerol)
Moles de álcool em excesso	3,15 (mol alcool)
Massa de alcool em excesso	100,89 (g alcool)
Moles de lipidos não convertidos	0,02 (mol lipidos)
Massa de lipidos não convertidos	17,95 (g lipidos)
Massa dos reagentes	1095,13 (g reagentes)
Massa dos produtos	1095,13 (g produtos)
Balanço mássico da reação	0,00
Massa de alcool para reciclagem	50,45 (kg alcool)
Massa de biodiesel produzido	0,88 (kg biodiesel)

Também neste caso a célula com preenchimento vermelho contém os valores transportados da extração selecionada pelo utilizador. Os cálculos envolvidos são muito semelhantes aos da transesterificação anterior. Neste caso apenas a massa de catalisador é calculada de forma diferente.

Para a transesterificação:

- Massa de base utilizada (g) = Massa de lípidos para transesterificação (kg) * **Massa de base a utilizar (%)**
- Moles de base utilizadas (mol) = Massa de base utilizada (g) / **Massa molar da base (g/mol)**

Também neste caso a massa de metanol reciclada é reutilizada para as transesterificações seguintes. No entanto, o catalisador básico não é recuperável para reciclagem devido à ocorrência de reações de saponificação.

A última célula (a azul-cinza) contém a massa final de biodiesel produzido.

5.2.3. Valores obtidos do balanço mássico

A folha dos *VALORES FINAIS* apresenta o resumo dos dados mássicos de entrada e de saída inerentes ao balanço mássico. O quadro 25 contém os valores de massa de cultura, floculante, solvente para extração, solvente para transesterificação e catalisador que são necessárias às etapas de processamento para obtenção de biodiesel a partir da microalga *Chlorella vulgaris*. Os valores constantes dependem das escolhas do utilizador para cada etapa de processamento (colheita, extração e transesterificação). A alteração de uma escolha de processo tem implicações imediatas nos valores presentes. O resultado apresentado é apenas válido para os valores mostrados no quadro 16 (valores da tabela 1 da folha de balanço mássico) e para as escolhas de processos do utilizador também mostradas nessa figura.

Quadro 25 – Dados mássicos de entrada inerentes ao modelo.

INPUTS MÁSSICOS		
descrição	valor	un.
Massa de cultura	10,00	(ton)
Massa de floculante (FeCl ₃) utilizada na colheita	7,50	(kg)
Massa de DME utilizada na extração	401,85	(kg)
Massa de Hexano utilizada na extração	0,00	(kg)
Massa de metanol utilizada na transesterificação	989,14	(kg)
Massa de ácido usada na transesterificação	131,21	(kg)
Massa de base usada na transesterificação	0,00	(kg)

Os outputs mássicos, ou seja, a massa de produtos resultantes das etapas de processamento realizadas estão presentes no quadro 26. A massa de microalgas colhida da cultura, a massa de lípidos extraídos para transesterificação, a massa de biodiesel obtida e a massa de glicerol (subproduto) dependem da seleção do utilizador do processo de colheita, extração e transesterificação. Também neste caso, uma qualquer alteração nas escolhas dos processos ou valores introduzidos por parte do utilizador altera os valores obtidos.

Quadro 26 – Dados mássicos de saída resultantes do modelo.

OUTPUTS MÁSSICOS		
descrição	valor	un.
Massa de microalgas colhida para extração	3,60	(kg)
Massa de lípidos para transesterificação	0,90	(kg)
Massa de biodiesel obtida	0,88	(kg)
Massa de glicerol obtida	0,09	(kg)

Os quadros 25 e 26 mostram então a massa em cada etapa que é necessária fornecer ao sistema e a massa resultante obtida também em cada etapa para chegar ao biodiesel. Neste caso, são necessárias 10 toneladas de cultura para obter no final 0.88kg de biodiesel.

5.2.4. Valores bibliográficos globais e validação do balanço mássico

Como já explicado anteriormente, a validação do modelo resulta da comparação entre valores resultantes deste e valores globais presentes na bibliografia. A metodologia é fundamentada uma vez que para os cálculos são utilizados apenas valores individuais respeitantes a cada singularidade das etapas de processamento presentes em bibliografia diversa, e para a comparação são utilizados valores bibliográficos de outras referências relativos apenas ao global dos processos intervenientes.

Desta forma, o quadro 27 mostra valores obtidos pelo modelo, nomeadamente a humidade da mistura colhida (referida para a etapa de colheita selecionada pelo utilizador), e rácios mássicos calculados com base em valores finais do modelo, ou seja:

- Massa de lípidos extraídos por massa de microalgas (kg lípidos/kg microalgas) = Massa de lípidos para transesterificação (kg) / Massa de microalgas colhida para extração (kg)
- Massa de biodiesel obtido por massa de microalgas (kg biodiesel/kg microalgas) = Massa de biodiesel obtida (kg) / Massa de microalgas colhida para extração (kg)

Os valores referidos nos cálculos anteriores são os presentes no quadro 26, referentes aos dados mássicos de saída de cada etapa de processamento calculados pelo modelo.

Quadro 27 – Validação dos valores resultantes do modelo mássico.

VALIDAÇÃO DO BALANÇO MÁSSICO				
descrição	valor	unidades	min.	max.
Humidade da mistura colhida	73%	(base húmida)	60%	90%
Massa de lipídios extraídos por kg de microalgas	0,25	(kg lipídios/kg microalgas)		0,25
Massa de biodiesel obtido por kg de microalgas	0,25	(kg biodiesel/kg microalgas)		0,25

Para validação dos resultados anteriores, estes são comparados com valores encontrados em diversa bibliografia [9,30]. O valor dado pelo modelo é válido se se encontrar compreendido no intervalo de valores dado pela bibliografia (no caso da humidade da mistura), ou se for igual ao valor referenciado (no caso dos rácios). Quando o resultado é válido, a célula respetiva passa a ter preenchimento a verde e também o valor passa a ter cor verde. Quando o valor é inválido a célula passa a ter preenchimento a vermelho com caracteres a preto. Tem-se assim uma mais fácil leitura da validade/invalidade do valor.

Desta forma, observa-se que para os valores de entrada escolhidos pelo utilizador e para as etapas de processamento selecionadas também pelo utilizador, mostradas pelo quadro 16, os resultados do balanço mássico dados pelo modelo são válidos.

5.3. Balanço energético

Neste ponto o modelo avalia o dispêndio energético decorrente do processamento de conversão das microalgas em biodiesel e confronta-o com a energia referente ao biodiesel obtido, e que corresponde à saída energética.

5.3.1. Valores bibliográficos individuais para o balanço energético

O quadro 28 contém a “Tabela 1 – Valores de entrada do utilizador” da folha do balanço energético. As células de preenchimento azul contêm um exemplo de valores selecionados pelo utilizador para o modelo. Os valores de mínimo e máximo representam o intervalo bibliográfico recomendado para oscilação dos valores que o utilizador seleciona.

Quadro 28 – Exemplo de valores definidos pelo utilizador para o balanço energético.

TABELA 1 - VALORES ENERGÉTICOS DE ENTRADA DO UTILIZADOR				
input	valor	unidades	min.	max.
1 kWh	3600	kJ		
FLOCULAÇÃO				
1	Misturador do floculante na cultura	75 (kJ/kg microalgas secas)	71	228,5
FLUTUAÇÃO				
2	Dissolved air flotation	15 (kWh/m3 cultura flutuada)	10	20
FILTRAGEM				
Escolher o tipo de filtragem		Filter Press		
3	Consumo por Filter Press	122 (MJ/kg biodiesel)		122
	Consumo por Rotary Pressure Filter	0,06 (kWh/kg microalgas filtradas)		0,06
CENTRIFUGAÇÃO				
4	Electricidade consumida para concentração final de 15% a 30%	360 (kJ/kg micro secas)	360	1000
EXTRAÇÃO				
Consumo energético total da extração por DME (rompimento celular + perdas de solvente + evaporação)		3079 (kJ/kg microalgas para extração)	3079,2	3346
Escolher o tipo de secagem		secagem termica		
5	Secagem térmica para extração por Hexano (eletricidade + calor)	1647 (kJ/kg microalgas para extração)	1647	4314
	Secagem por liofilização para extração por hexano	2700 (kJ/kg microalgas liofilizadas)	2500	3000
	Consumo energético da extração por Hexano (calor + hexano + eletricidade)	1090 (kJ/kg microalgas para extração)		1089,5
TRANSESTERIFICAÇÃO				
6	Consumo elétrico	64,8 (kJ electricidade/kg microalgas secas)	64,8	278
	Consumo de aquecimento	327 (kJ calor/kg microalgas secas)	327	1115
BIODIESEL				
7	Output energético equivalente do biodiesel	6737 (kJ/kg microalgas secas)	6399	14706
	Output energético equivalente do glicerol	673 (kJ/kg microalgas secas)	673	1469
Seguir para a visualização dos valores finais.				

Para a etapa de filtragem existe uma célula que contém uma lista de duas opções que o utilizador pode seleccionar dependendo do tipo de filtragem que pretender analisar.

A folha encontra-se protegida contra escrita exceto as referidas células de preenchimento azul.

Todos os valores de origem bibliográfica presentes na figura estão referenciados na folha do próprio modelo, por forma a associar cada referência ao valor respetivo [1,6,9,29,43, 44].

5.3.2. Formulação do balanço energético

Tal como acontecia no balanço mássico, a forma de cálculo dos valores de interesse é apresentada nas equações do presente ponto. Os cálculos são realizados com base nos dados constantes da tabela 1 da folha do balanço energético (quadro 28) e nos valores resultantes no balanço mássico, presentes na tabela 2 da respetiva folha (quadros 18 a 24). Os resultados do balanço energético são os presentes nas figuras seguintes.

Não são considerados custos energéticos associados à cultura das microalgas uma vez que o âmbito do trabalho se prende apenas com os processos posteriores a essa etapa.

a) Colheita:

O quadro 29 mostra os valores do balanço energético referentes à primeira opção de colheita das microalgas. A seleção do tipo de processo a realizar em cada etapa vem da escolha inicial do utilizador na folha do balanço mássico.

Quadro 29 – Valores do balanço energético para a colheita 1 (floculação + filtragem).

Colheita 1 - floculação + filtragem	
FLOCULAÇÃO	
Energia consumida pelo misturador	337,50 (kJ)
FILTRAGEM	
Consumo da Filter press	107778,62 (kJ)
Consumo por Rotary Pressure Filter	777,6 (kJ)
Energia consumida na filtragem	107778,62 (kJ)
Total de energia consumida na colheita 1	108116 (kJ)

Na floculação considera-se que ocorre a mistura do floculante na cultura por via de um misturador elétrico. Para a filtragem, são calculados os valores correspondentes a ambos os processos possíveis (quadro 28), sendo no final somado apenas o valor correspondente à seleção do utilizador.

Os cálculos que dão origem aos valores presentes na figura anterior são explicados seguidamente de forma qualitativa. Os *inputs* energéticos do utilizador aparecem em **bold** e **azul** e os dados constantes na tabela 2 da folha do balanço anterior (valores resultantes do balanço mássico) surgem a **bold** e **cor-de-laranja**, para um mais fácil seguimento do raciocínio. Os valores provenientes do balanço mássico e utilizados no balanço energético dependem da seleção do utilizador quanto aos processos a realizar para cada etapa.

Para a floculação:

- Energia consumida pelo misturador (kJ) = **Misturador do floculante na cultura (kJ/kg microalgas secas)** * **Massa de células floculadas (kg)**

Para a filtragem:

- Consumo do Filtro de Prensa (kJ) = **Consumo por Filter Press (MJ/kg biodiesel obtido)** * **Massa de biodiesel obtido (kg)** * 1000 (kJ/MJ)
- Consumo por Filtro de Pressão Rotativo (kJ) = **Consumo por Rotary Pressure Filter (kWh/kg microalgas filtradas)** * **Massa de microalgas filtradas (kg)** * 3600 (kJ/kWh)

O quadro 30 contém os valores calculados para segunda possibilidade de colheita: floculação seguida de flutuação e posterior filtragem.

Quadro 30 – Valores do balanço energético para a colheita 2 (floculação + flutuação + filtragem).

Colheita 2 - floculação + flutuação + filtragem	
FLOCULAÇÃO	
Energia consumida pelo misturador	337,50 (kJ)
FLUTUAÇÃO	
Energia consumida na flutuação	4320,00 (kJ)
FILTRAGEM	
Consumo da Filter press	107778,62 (kJ)
Consumo por Rotary Pressure Filter	691,20 (kJ)
Energia consumida na colheita	107778,62 (kJ)
Total de energia consumida na colheita 2	112436 (kJ)

Os cálculos referentes à floculação e filtragem são os mesmos. Os consumos energéticos da flutuação são calculados com base na flutuação por ar dissolvido (Dissolved Air Flotation – DAF), sendo que o consumo energético corresponde ao insuflador de ar.

Para a flutuação:

- Energia consumida na flutuação (kJ) = **Flutuador de ar dissolvido (kWh/m³ cultura flutuada)** * (**Massa de mistura flutuada em transbordo (kg) / Densidade da cultura (kg/m³)**) * 3600 (kWh/kJ)

No quadro 31 estão presentes os valores calculados para colheita por centrifugação.

Quadro 31 – Valores do balanço energético para a colheita 3 (centrifugação).

Colheita 3 - centrifugação	
CENTRIFUGAÇÃO	
Energia consumida pela centrifugadora	1620,00 (kJ)
Total de energia consumida na colheita 3	1620,00 (kJ)

Para a centrifugação:

- Energia consumida pela centrifugadora (kJ) = **Eletricidade consumida para concentração final de 15% a 30% (kJ/kg microalgas secas)** * **Massa de microalgas no concentrado centrifugado (kg)**

O total de energia consumida na colheita corresponde ao último valor presente nas três figuras anteriores (total de energia consumida na colheita x) e depende da seleção de processos levada a cabo pelo utilizador aquando do balanço mássico. É esse valor que é depois utilizado para o cálculo do total do consumo energético da sequência de processamento.

b) Extração:

O quadro 32 mostra os valores do balanço energético referentes à primeira opção de extração do óleo das microalgas. Tal como na colheita, a seleção do tipo de processo a realizar em cada etapa vem da escolha inicial do utilizador na tabela 1 da folha do balanço mássico.

Quadro 32 – Valores do balanço energético para a extração 1 (DME).

Extração 1 - DME	
EXTRAÇÃO	
Energia consumida na extração	11085,12 (kJ)
Total de energia consumida na extração 1	11085 (kJ)

Na extração por DME, por escassez de valores de consumos energéticos de referência, são utilizados valores relativos à extração lipídica por mistura de metanol-clorofórmio. Considera-se por isso o consumo energético total do processo (ou seja, rompimento celular + evaporação + perdas de solvente) em vez de cada valor individual uma vez que todos se apresentam em base mássica de microalgas secas.

Para a extração:

- Energia consumida na extração (kJ) = **Consumo energético total da extração por DME (rompimento celular + perdas de solvente + evaporação) (kJ/kg microalgas secas colhidas) * Massa de microalgas para extração (kg)**

No quadro 33 estão presentes os valores calculados para a extração lipídica por Hexano.

Quadro 33 – Valores do balanço energético para a extração 2 (Hexano).

Extração 2 - Hexano	
SECAGEM	
Energia consumida na secagem térmica	5929,2 (kJ)
Energia consumida na liofilização	9720 (kJ)
Energia consumida na secagem	5929,2 (kJ)
EXTRAÇÃO	
Energia consumida na extração	3924 (kJ)
Total de energia consumida na extração 2	9853 (kJ)

Neste caso são encontrados na bibliografia diferentes valores energéticos referentes à extração em base seca por Hexano. É considerado que a biomassa é seca por liofilização ou por secagem térmica o que implica o dispêndio de eletricidade e calor. O processo de secagem é então escolhido pelo utilizador na tabela 1 da folha do balanço energético, tal como acontece no caso da filtragem.

Para a secagem:

- Energia consumida na secagem térmica (kJ) = **Secagem térmica para extração por Hexano (eletricidade + calor) (kJ/kg microalgas secas colhidas) * Massa de microalgas para extração (kg)**
- Energia consumida na secagem térmica (kJ) = Secagem por liofilização para extração por hexano (kJ/kg microalgas liofilizadas) * **Massa de microalgas para extração (kg)**

Uma vez que todos os valores individuais (nomeadamente calor, solvente e eletricidade) são dependentes da massa de microalgas (biomassa seca) para extração, os cálculos são efetuados a partir da soma desses valores individuais.

Para a extração:

- Energia consumida na extração (kJ) = **Consumo energético da extração por Hexano (calor + hexano + eletricidade) (kJ/kg microalgas secas colhidas) * Massa de microalgas para extração (kg)**

Tal como na etapa de colheita, o total de energia consumida corresponde ao último valor presente nas figuras da extração e que é dependente da seleção inicial dos processos a realizar e do processo de secagem para a extração por hexano, sendo depois utilizado no cálculo do consumo energético total.

c) Transesterificação:

Os dados recolhidos da bibliografia não revelam diferenças de consumo energético entre a transesterificação ácida ou básica. Dessa forma, considera-se igual o consumo energético de ambas, como é visível pelos quadros 34 e 35.

Quadro 34 – Valores do balanço energético para a transesterificação 1 (Ácida).

Transesterificação 1 - Ácida	
TRANSESTERIFICAÇÃO	
Energia consumida na transesterificação	1410,48 (kJ)
Total de energia consumida na transesterificação 1	1410,48 (kJ)

Quadro 35 – Valores do balanço energético para a transesterificação 2 (Básica).

Transesterificação 2 - Básica	
TRANSESTERIFICAÇÃO	
Energia consumida na transesterificação	1410,48 (kJ)
Total de energia consumida na transesterificação 2	1410,48 (kJ)

Para a transesterificação:

- Energia consumida na transesterificação (kJ) = [Consumo elétrico (kJ/kg microalgas secas colhidas) + Consumo de aquecimento (kJ/kg microalgas secas colhidas)] * Massa de microalgas para extração (kg)

O valor a utilizar para o somatório do balanço energético corresponde ao último valor presente nas figuras da transesterificação.

d) Dados energéticos de saída:

No caso do balanço energético, são calculados os dados energéticos de saída, ou seja, a energia retirada do processo em forma de biodiesel e glicerol (como subproduto da transesterificação).

O quadro 36 mostra a energia contida na massa de biodiesel e glicerol obtidas pela sequência de etapas de processamento realizadas.

Quadro 36 – Dados energéticos de saída do balanço.

Outputs energéticos obtidos	
Biodiesel	24253,2 (kJ)
Glicerol	2422,8 (kJ)
Total de energia equivalente obtida	26676,00 (kJ)

Para os dados de saída:

- Biodiesel (kJ) = **Saída energética equivalente do biodiesel (kJ/kg microalgas secas) * Massa de microalgas para extração (kg)**
- Glicerol (kJ) = **Saída energética equivalente do glicerol (kJ/kg microalgas secas) * Massa de microalgas para extração (kg)**

A soma dos valores resultantes dos cálculos anteriores resulta no total de energia equivalente obtida.

e) Balanço energético:

O quadro 37 mostra os totais de energia consumida e obtida do processo de produção de biodiesel de microalgas, bem como a diferença entre os dois valores anteriores e que corresponde ao balanço energético. Os valores são apresentados tanto na correspondente totalidade dos fluxos energéticos, bem como em base energética por massa de microalgas para extração.

Quadro 37 – Valores do balanço energético.

Balanço energético	
Total de energia consumida	120611,00 (kJ)
Total de energia consumida por kg de microalgas secas	33503,06 (kJ/kg)
Total de energia obtida	26676,00 (kJ)
Total de energia obtida por kg de microalgas secas	7410,00 (kJ/kg)
Balanço energético	-93935,00 (kJ)
Balanço energético por kg de microalgas	-26093,06 (kJ/kg)

O total de energia consumida depende dos valores energéticos finais de colheita, extração e transesterificação e que, como explicado anteriormente, dependem do processo escolhido pelo utilizador para a realização de cada etapa, ou seja:

- Total de energia consumida (kJ) = Total de energia consumida na colheita x (kJ) + Total de energia consumida na extração x (kJ) + Total de energia consumida na transesterificação x (kJ)
- Total de energia consumida por kg de microalgas secas (kJ/kg) = Total de energia consumida (kJ) / **Massa de microalgas para extração (kg)**

O total de energia obtida depende da seleção dos processos do utilizador uma vez que resulta da soma dos *outputs* energéticos de biodiesel e glicerol, cuja energia correspondente depende da massa obtida dos mesmos, a qual varia com a sequência selecionada pelo utilizador no balanço mássico.

- Total de energia obtida (kJ) = Total de energia equivalente obtida (biodiesel + glicerol) (kJ)

No entanto, o total de energia obtida por massa de microalgas secas já não obedece a essa dependência com os processos escolhidos pelo utilizador, uma vez que é apresentado em base mássica de microalgas secas.

- Total de energia obtida por kg de microalgas secas (kJ/kg) = Total de energia obtida (kJ) / **Massa de microalgas para extração (kg)**

O balanço energético resulta então da diferença entre os totais anteriores, ou seja:

- Balanço energético (kJ) = Total de energia consumida (kJ) - Total de energia obtida (kJ)
- Balanço energético por kg de microalgas secas (kJ/kg) = Balanço energético (kJ) / **Massa de microalgas para extração (kg)**

5.3.3. Valores obtidos do balanço energético

O resumo dos dados energéticos de entrada e de saída, inerentes ao balanço energético está presente na folha dos *VALORES FINAIS*.

Como dados energéticos de entrada (quadro 38) são considerados os consumos de cada etapa de processamento, e que dependem da escolha do utilizador quanto a cada processo selecionado. Os dados de saída (quadro 39) resultam da energia equivalente de biodiesel e glicerol produzidos na transesterificação.

Quadro 38 – Dados energéticos de entrada inerentes ao balanço energético.

INPUTS ENERGÉTICOS		
descrição	valor	un.
Consumo energético da colheita selecionada	108116,12 (kJ)	
Consumo energético da extração selecionada	11085,12 (kJ)	
Consumo energético da transesterificação selecionada	233,28 (kJ)	
Total de energia consumida	119434,52 (kJ)	

Quadro 39 – Dados energéticos de saída resultantes do balanço energético.

OUTPUTS ENERGÉTICOS		
descrição	valor	un.
Biodiesel	24253,20 (kJ)	
Glicerol	2422,80 (kJ)	
Total de energia equivalente obtida	26676,00 (kJ)	

Os resultados apresentados são apenas válidos para os valores mostrados no quadro 28 (valores da tabela 1 da folha de balanço energético) e para as escolhas iniciais dos processos no balanço mássico. Desta forma, tem-se a energia que é necessária fornecer ao sistema em cada etapa para obter a energia equivalente de biodiesel final. Neste caso, é necessário fornecer ao sistema mais de 119MJ para obter perto de 27MJ equivalentes em biodiesel.

5.3.4. Valores bibliográficos globais e validação do balanço energético

Tal como no balanço mássico, a validação do modelo resulta da comparação entre rácios de valores resultantes do balanço energético e valores globais presentes na bibliografia.

O quadro 40 mostra os rácios energéticos calculados com base em valores totais de energia consumida.

Quadro 40 – Validação dos valores resultantes do balanço energético.

VALIDAÇÃO DO BALANÇO ENERGÉTICO				
descrição	valor	unidades	min.	max.
Energia consumida por massa de microalgas secas	33,50	(MJ/kg microalgas secas)	15,327	17,231
Energia de biodiesel obtida por massa de microalgas secas	6,74	(MJ/kg microalgs secas)	6,7	14,7
Energia consumida por unidade de energia de biodiesel obtida	4,97	(MJ input/MJ biodiesel)	4	5

A energia consumida por massa de microalgas vem da linha 2 do quadro 37.

A energia de biodiesel obtida por massa de microalgas para extração e resulta do valor energético referente ao biodiesel (quadro 39) e da massa de microalgas secas resultante do balanço mássico:

- Energia de biodiesel obtida por massa de microalgas secas (MJ/kg microalgas secas) = Biodiesel (kJ) / **Massa de microalgas para extração (kg)**

A energia consumida por energia de biodiesel obtido resulta do total energético presente no quadro 38 e do valor de saída referente ao biodiesel no quadro 39:

- Energia consumida por energia de biodiesel obtida (kJ entrada/kJ biodiesel) = Total de energia consumida (kJ) / Biodiesel (kJ)

Para validação dos resultados anteriores, estes são comparados com valores encontrados em diversa bibliografia [9,29]. O valor dado pelo modelo é válido se se encontrar compreendido no intervalo de valores dado pela bibliografia. Quando o resultado é válido, a célula respetiva passa a ter preenchimento a verde e também o valor passa a ter cor verde. Quando o valor é inválido a célula passa a ter preenchimento a vermelho com letra a preto. Tem-se assim uma mais fácil leitura da validade/invalidade do valor.

Desta forma, observa-se que para o presente caso, dois dos resultados do balanço energético dados pelo modelo se encontram de acordo com os dados encontrados na bibliografia.

5.4. Balanço económico

Avalia-se agora o custo económico inerente ao processamento das microalgas em biodiesel.

5.4.1. Valores bibliográficos individuais para o balanço económico

Pretende-se calcular o valor total da instalação, o custo de laboração, bem como o custo final do biodiesel produzido. Para isso são necessários dados relativos ao preço dos equipamentos para a instalação, dos consumíveis (como solventes e floculante), da energia despendida, salários dos funcionários, manutenção dos equipamentos, entre outros. O custo final da instalação e respetiva manutenção, bem como os custos salariais não dependem da ocorrência ou não de produção de biodiesel, sendo por isso considerados como custos fixos, contribuindo dessa forma para o custo final do produto. O custo dos consumíveis e da energia consumida dependem da produção, sendo por isso custos variáveis.

O utilizador preenche duas tabelas de valores de entrada (tabela 1.1 e 1.2). A tabela 1.1 contém os custos relativos a cada etapa de processamento (equipamentos e consumíveis), e a tabela 1.2 é relativa aos valores de salários, manutenção, custo da energia e outros. Todos os valores de origem bibliográfica estão referenciados na folha do próprio modelo, por forma a associar cada referência ao valor respetivo [10,13,22,25,31, 37-40, 45-56].

Os quadros 41 e 42 mostram a “Tabela 1 – Valores de entrada do utilizador” da folha do balanço económico composta pela tabela 1.1 (quadro 41) e tabela 1.2 (quadro 42). As células de preenchimento a roxo contêm um exemplo de valores selecionados pelo utilizador. A folha encontra-se protegida contra escrita exceto as referidas células de preenchimento a roxo.

Na tabela 1.1 são indicados valores de aquisição dos equipamentos e dos diferentes consumíveis necessários para cada etapa de processamento. Os valores referidos são apenas um exemplo, uma vez que são muito escassos os dados existentes sobre preços, consumos e capacidade de processamento da maioria dos equipamentos. Desta forma, não são estabelecidos intervalos de interesse para esses casos, sendo possível ao utilizador a alteração dos custos conforme o caso pretendido. Assim, pode utilizar o modelo para análise a uma instalação real de produção de biodiesel de microalgas, selecionando os métodos seguidos na instalação e imputando valores referentes à aquisição da maquinaria disponível para processamento. Um exemplo de capacidade de processamento para a centrifugadora e para o liofilizador

são dados pela bibliografia [22], no entanto o respetivo valor pode ser modificado pelo utilizador se optar por um equipamento com características diferentes.

Quadro 41 – Exemplo de valores referentes às etapas de processamento definidos pelo utilizador para o balanço económico.

TABELA 1.1			
input	valor	unidades	min.
CULTURA			
1	Preço da cultura de <i>Chlorella vulgaris</i>	0,0150 € (€/L)	
		0,0150 € (€/kg)	calculado
FLOCULAÇÃO			
2	Preço do floculante (cloreto de ferro)	0,50 € (€/kg)	
	Preço do misturador	1.000,00 € (€/un)	1.000,00 €
FLUTUAÇÃO			
3	Preço do flutuador	2.500,00 € (€/un)	2.500,00 €
	Capacidade do flutuador	200.000,00 (kg cultura/h)	200.000,00
FILTRAGEM			
3	Preço do equipamento de Filter Press	50.000 USD (USD/un)	
		38.500,00 € (€/un)	calculado
	Capacidade do Filter Press	100.000,00 (kg cultura/h)	
	Preço do equipamento de Rotary Pressure Filter	50.000 USD (USD/un)	
		38.500,00 € (€/un)	calculado
	Capacidade do Rotary Pressure Filter	100.000,00 (kg cultura/h)	
CENTRIFUGAÇÃO			
4	Capacidade de cada centrifugadora	4.000,00 (kg cultura/h)	4.000,00
	Preço da centrifugadora	45.000,00 € (€/un)	45.000,00 €
EXTRAÇÃO			
5	Preço do liofilizador	110.000,00 € (€/un)	110.000,00 €
	Capacidade do liofilizador	3,00 (kg microalgas/h)	3,00
	Preço do secador termico eletrico	110.000 USD (USD/un)	
		84.700,00 € (€/un)	calculado
	Capacidade do secador termico	3,00 (kg microalgas/h)	
	Preço do equipamento para extração por DME	20.000,00 € (€/un)	
	Preço do DME	0,50 € (€/kg)	
	Preço do equipamento para extração por Hexano	20.000,00 € (€/un)	
	Densidade do Hexano	0,65 (kg/L)	0,65
	Preço do Hexano	0,50 € (€/L)	15,04 €
		0,77 € (€/kg)	calculado
	TRANSESTERIFICAÇÃO		
6	Densidade do Metanol	0,75 (kg/L)	0,75
	Preço do Metanol	0,50 € (€/L)	9,60 €
		0,67 € (€/kg)	calculado
	Preço do equipamento para transesterificação ácida	20.000,00 € (€/un)	
	Densidade do Ácido sulfurico	1,84 (kg/L)	1,84
	Ácido sulfúrico	0,50 € (€/L)	11,35 €
		0,27 € (€/kg)	calculado
	Preço do equipamento para transesterificação básica	20.000,00 € (€/un)	
	Densidade do Hidroxido de sódio	2,13 (kg/L)	2,13
	Hidroxido de sódio	0,50 € (€/L)	60,00 €
		0,23 € (€/kg)	calculado

Quadro 42 – Exemplo de valores referentes à instalação definidos pelo utilizador para o balanço económico.

TABELA 1.2			
input	valor	unidades	min. max.
1 US \$	0,77 €	(€)	
horas diárias de trabalho	8	(h/dia)	
dias mensais de trabalho	22	(dia/mês)	
meses anuais de trabalho	11	(mês/ano)	
1 Total de horas anuais de trabalho	1936,00	(h/ano)	calculado
Preço da energia	0,09 €	(€/kWh)	
	0,000025 €	(€/kJ)	calculado
Massa de cultura a processar	10.000,00	(kg/h)	calculado
	19.360.000,00	(kg/ano)	calculado
CUSTOS E PREÇOS REFERENCIADOS			
Densidade do biodiesel	0,9	(kg/L)	0,86 0,90
Custo médio de produção do Biodiesel	1,91 €	(€/L)	1,29 € 2,53 €
	2,12 €	(€/kg)	calculado
Margem de lucro para a venda do biodiesel	10,00%	%	
Densidade do gasóleo	0,85	(kg/L)	0,80 0,89
2 Preço atual de mercado do gasóleo	1,38 €	(€/L)	1,38 €
2 ISP gasóleo	0,37 €	(€/L)	0,37 €
Impostos (ISP+IVA)	23%	%	0,23 €
Preço do gasóleo livre de impostos	0,70 €	(€/L)	calculado
	0,82 €	(€/kg)	calculado
Densidade do glicerol	1,26	(kg/L)	1,26
Preço de mercado do Glicerol	18,80 €	(€/L)	18,80 €
	14,92 €	(€/kg)	calculado
CUSTOS EDIFÍCIO E TERRENO			
3 Preço do edifício para a instalação	200.000,00 €	(€)	
Tempo de vida do projecto	15,00	(anos)	
CUSTOS EM % INVESTIMENTO			
4 Manutenção dos equipamentos	10,00%	(% por ano)	
Depreciação	3,00%	(% por ano)	
Outros gastos gerais	3,00%	(% por ano)	
Inflação	2,00%	(% por ano)	
CUSTOS COM TRABALHADORES			
5 Numero de empregados	5	(un)	
Salário médio mensal	500,00 €	(€/mês)	
Seguir para a visualização dos valores finais.			

Na tabela 1.2 são considerados outros valores de custos para a produção e para a instalação. A energia consumida tem um custo associado em kWh que o utilizador pode modificar. É então calculado o valor correspondente em kJ e que é utilizado para os cálculos do custo da energia utilizada pela instalação.

A massa de cultura a processar, definida pelo utilizador no balanço mássico, é estipulada como valor a tratar por hora. O utilizador pode definir depois o número de horas por dia, os dias por mês e os meses por ano em que a instalação labora. Desta forma, obtém-se a massa anual a tratar pela instalação. É necessário

depois garantir que a massa anual de cultura a tratar é menor que a capacidade anual de processamento dos equipamentos instalados (o que é verificado posteriormente pelo modelo).

Na bibliografia encontra-se um intervalo para o custo de produção do biodiesel, sendo por isso utilizado o valor médio mostrado. Já o preço de mercado do glicerol corresponde ao valor em vigor à data de elaboração do modelo. O preço de mercado do biodiesel corresponde ao valor médio cobrado para o gasóleo rodoviário pelos postos de abastecimento à data de elaboração deste trabalho. A esse valor é retirada a fatia correspondente aos impostos ISP (Imposto Sob os Produtos Petrolíferos) e IVA (Imposto de Valor Acrescentado), resultando o preço do gasóleo livre de impostos.

A margem de lucro a arrecadar pela empresa é calculada para o custo de produção do biodiesel.

Os custos percentuais do investimento podem ser ajustados para o valor mais conveniente ao caso em análise, bem como o número de operários e o respetivo custo salarial mensal.

O custo de aquisição da cultura é calculado com base em valores referenciados [4,22] de custo de produção das microalgas secas e com a concentração mássica definida inicialmente na cultura adquirida, resultando o valor presente no início do quadro 41.

Alguns preços presentes na bibliografia encontram-se em US Dólar. Necessitam portanto de ser convertidos para valores em Euros através do fator de conversão em vigor, sendo por isso possível o seu ajuste por parte do utilizador para o valor correspondente à data pretendida. No caso dos valores a imputar pelo utilizador já se encontrarem em €, estes devem ser introduzidos na célula respetiva, não sendo então feita conversão de moeda.

5.4.2. Formulação do balanço económico

Os cálculos são realizados com base nos dados constantes da tabela 1.1 e 1.2 da folha do balanço económico (quadros 41 e 42), em valores resultantes do balanço mássico (presentes na tabela 2 da respetiva folha – quadros 17 a 24) e em valores resultantes do balanço energético (presentes na tabela 2 da respetiva folha – quadros 29 35).

Os resultados do balanço económico são os presentes na tabela 2 da folha do respetivo balanço. Os valores económicos surgem todos em custos anuais uma vez que a massa de cultura a processar foi também já convertida para base anual (quadro 42). Alguns cálculos que dão origem aos valores de custo nas várias etapas são explicados seguidamente de forma qualitativa. Os dados económicos de entrada do utilizador aparecem em **bold** e **roxo**, os dados constantes na folha do balanço anterior surgem a **bold** e **azul**, e os valores presentes na folha do balanço mássico surgem a **bold cor-de-laranja**.

Por exemplo, para a cultura, no presente caso tem-se um custo total de aquisição de 209.400,00€/ano, considerando os processos selecionados no balanço mássico e os valores definidos nas tabelas 1.1 e 1.2 do presente balanço. O valor referido é calculado da seguinte forma:

- Custo de aquisição da cultura (€/ano) = **Preço da cultura de *Chlorella vulgaris* (€/kg) * Massa de cultura a processar (kg/ano)**

Em cada etapa de processamento resulta o valor de consumíveis, equipamento e energia que é relativo ao método selecionado pelo utilizador no balanço mássico. Tanto para a colheita como para o processamento a jusante, os cálculos respetivos aos consumíveis (floculante, solventes e catalisadores) resultam sempre da multiplicação do seu preço unitário (definido no quadro 41), pela massa utilizada (resultante dos cálculos do balanço mássico) e pelo número de horas anuais de trabalho (uma vez que o valor mássico desse consumível é correspondente a 1 hora de laboração).

- Custo da aquisição do floculante (€/ano) = Preço do floculante (€/kg) * Massa total de floculante utilizada (kg/h) * Total de horas anuais de trabalho (h/ano)

Os cálculos dos custos de aquisição dos equipamentos (misturador, sistema de filtragem, sistema de secagem, entre outros) correspondem ao preço do equipamento respetivo definido pelo utilizador (quadro 41), multiplicado pelo número de unidades de trabalho iguais adquiridas. No caso da centrifugação e da secagem (quer por secagem térmica quer por liofilização) existem mais de uma unidade de trabalho igual na instalação, ou seja, neste caso, a instalação é composta por 3 centrifugadoras e 2 unidades de secagem iguais. Todos os outros equipamentos existem em número unitário na instalação. Desta forma, para o caso da centrifugação, o custo total referente à aquisição das centrifugadoras é calculado da forma seguinte:

- Custo da aquisição total de centrifugadoras (€) = Preço da centrifugadora (€/un) * Unidades de centrifugação adquiridas (un)

Tal como acontecia já no balanço mássico e no económico, os valores de consumíveis, equipamento e energia a utilizar para a soma final são os correspondentes apenas aos processos selecionados pelo utilizador para cada etapa.

A energia despendida em cada etapa (calculada no balanço energético) tem um custo associado resultante da multiplicação do número de kJ consumidos pelo custo de cada kJ (quadro 42).

- Custo da energia necessária para a colheita 1 (€/ano) = Preço da energia (€/kJ) * [Energia consumida na floculação (kJ/h) + Energia consumida na filtragem (kJ/h)] * Total de horas anuais de trabalho (h/ano)

Os custos fixos representam os gastos com a instalação, equipamentos, salários, manutenção e outros valores não dependentes da massa de cultura utilizada. Como custos variáveis são considerados os custos com consumíveis, energia e cultura adquirida. O quadro 43 mostra os custos fixos resultantes da seleção de valores e metodologia referidos anteriormente, e o quadro 44 mostra os respetivos custos variáveis.

Quadro 43 – Custos fixos do balanço económico.

Custos fixos	
Edifício	200.000,00 € (€)
Equipamentos	79.500,00 € (€)
Sub-total instalação	279.500,00 € (€)
Custo anual equivalente da instalação	18.633,33 € (€/ano)
Manutenção dos equipamentos	1.863,33 € (€/ano)
Salários	35.000,00 € (€/ano)
Depreciação	559,00 € (€/ano)
Inflação	372,67 € (€/ano)
Outros gastos gerais	559,00 € (€/ano)
Total anual da instalação	56.987,33 € (€/ano)

Os custos fixos totais resultam da soma das várias parcelas anuais, ou seja:

- Total custos fixos (€/ano) = Custo anual equivalente da instalação (€/ano) + Manutenção dos equipamentos (€/ano) + Salários (€/ano) + Depreciação (€/ano) + Inflação (€/ano) + Outros gastos gerais (€/ano)

Quadro 44 – Custos variáveis do balanço económico.

Custos variáveis	
Custo de aquisição do total de consumíveis	397.597,87 € (€/ano)
Recuperação de consumíveis extração	272.294,54 € (€/ano)
Recuperação de consumíveis transesterificação	624,09 € (€/ano)
Sub-total consumíveis recuperados	272.918,62 € (€/ano)
Total custo aquisição consumíveis	124.679,25 € (€/ano)
Total custo de cultura adquirida	290.400,00 € (€/ano)
Total custo energia consumida	5.837,57 € (€/ano)
Total custos variáveis	420.916,82 € (€/ano)

Quanto aos custos variáveis, há que mencionar os cálculos relativos aos valores que dão origem ao custo total de aquisição dos consumíveis. Este resulta da diferença entre o custo de aquisição total de consumíveis (que depende diretamente de quais os processos utilizados em cada etapa de processamento) e do subtotal de consumíveis recuperados. Esse subtotal resulta da massa de consumíveis recuperados na extração e na transesterificação multiplicada pelo preço mássico de cada produto respetivo.

O total dos custos variáveis resulta então de:

- Total custos variáveis (€/ano) = Total custo aquisição consumíveis (€/ano) + Total custo de cultura adquirida (€/ano) + Total custo energia consumida (€/ano)

Da soma dos valores totais anteriores (total dos custos fixos e variáveis) resulta o custo total anual da produção, valor presente no quadro 45. Ou seja:

- Custo total anual da produção (€/ano) = Total custos fixos (€/ano) + Total custos variáveis (€/ano)

Quadro 45 – Custos totais do balanço energético.

Custos totais	
Custo total anual da produção	477.904,15 € (€/ano)
Total anual de biodiesel produzido	1710,32 (kg biodiesel/ano)
Custo total de biodiesel produzido	279,42 € (€/kg biodiesel)
	251,48 € (€/L biodiesel)
Custo do biodiesel produzido/custo de produção referenciado	132
Custo do biodiesel produzido com margem de lucro	276,63 € (€/L biodiesel)
Custo do biodiesel produzido com margem de lucro/preço gasóleo sem impostos	398

A massa anual total de biodiesel produzido resulta da massa obtida por hora (dada pelo balanço mássico) e pelo número de horas anuais de trabalho da instalação.

- Total anual de biodiesel produzido (kg/ano) = **Massa de biodiesel obtida (kg/h)** * **Total de horas anuais de trabalho (h/ano)**

É com esse valor e com o custo total anual da produção que se calcula posteriormente o custo final do biodiesel obtido em €/kg e, através da densidade, o custo em €/L.

- Custo total de biodiesel produzido (€/L) = Custo total anual da produção (€/ano) / Total anual de biodiesel produzido (kg/ano) * **Densidade do biodiesel (kg/L)**

Partindo dos valores económicos, energético e mássicos selecionados pelo utilizador ao longo desta análise, bem como dos métodos de processamento optados, o custo final de obtenção do biodiesel é de 251,48€/L. Este valor é então comparado com o valor de custo de produção referido na bibliografia e mostrado na tabela 1.2 (quadro 42) através do rácio seguinte:

- $\text{Custo do biodiesel produzido/custo de produção referenciado} = \text{Custo total do biodiesel produzido (€/L)} / \text{Custo médio bibliográfico de produção do biodiesel (€/L)}$

Observa-se no quadro anterior que o custo obtido para o biodiesel produzido nesta análise é 132 vezes superior à média dos valores encontrados na bibliografia para o custo de produção deste biocombustível. De referir que os custos de produção anteriores (obtido e referenciado) não levam em consideração a margem de lucro nem os impostos a acrescentar a esses valores. Se alguma condição tomada nos balanços anteriores ou no balanço atual for alterada, o valor final obtido para o biodiesel será também diferente.

Entrando agora em consideração com a margem de lucro da empresa para a venda do biodiesel produzido, tem-se:

- $\text{Custo do biodiesel produzido com margem de lucro (€/L)} = \text{Custo total de biodiesel produzido (€/L)} * \text{Margem de lucro para a venda do biodiesel (\%)}$

Um outro rácio interessante de analisar é entre o custo do biodiesel com margem de lucro e o preço de mercado do gasóleo livre de impostos, ou seja:

- $\text{Custo do biodiesel produzido com margem de lucro/preço do gasóleo sem impostos} = \text{Custo do biodiesel produzido com margem de lucro (€/L)} / \text{Preço do gasóleo livre de impostos (€/L)}$

É também necessário confirmar se a instalação comporta uma determinada quantidade de cultura a processar por hora. Desta forma, elaborou-se o quadro 46 que mostra de forma simples se a massa de cultura a tratar é possível de ser processada com os equipamentos adquiridos cujas características são mencionadas na tabela 1.1 do balanço económico. Permite também perceber quais os equipamentos que não suportam o processamento dessas quantidades. Para o caso da flutuação, filtração, e centrifugação, a capacidade de processamento está verificada se a massa de cultura anual adquirida for inferior à capacidade anual de processamento total do respetivo equipamento. Ou seja, para a centrifugação, por exemplo, tem-se:

- $\text{Massa anual de cultura a processar (kg/ano)} < \text{Capacidade de cada centrifugadora (kg/un.h)} * \text{Unidades de centrifugação adquiridas (un)} * \text{Total de horas anuais de trabalho (h/ano)}$

No caso da secagem térmica e da liofilização, o raciocínio tomado é o mesmo, com a diferença no primeiro termo de comparação, que neste caso será a massa anual de microalgas para extração (kg/ano) em vez da massa anual de cultura a processar (kg/ano).

Quadro 46 – Verificação da capacidade da instalação.

Capacidade da instalação		
Verificação da capacidade da instalação	OK	flutuação
	OK	Filter Press
	OK	R. Pres. Filter
	OK	Centrifugação
	OK	Secagem Ter.
	OK	Liofilização

5.4.3. Valores obtidos do balanço económico

A folha dos *VALORES FINAIS* contém também o resumo dos valores económicos de entrada e de saída, inerentes ao balanço energético.

Como valores de entrada (quadro 47) são considerados os custos anuais totais inerentes ao processamento do biodiesel de microalgas nas condições definidas anteriormente. Ou seja, considera-se como valor de entrada o montante que é necessário despende anualmente para produzir uma dada quantidade de biodiesel segundo os critérios determinados e considerando a margem de lucro definida inicialmente para a empresa produtora e que é calculado da seguinte forma:

Custos anuais totais (€/ano) = Custo total anual da produção (€/ano) + [Custo total anual da produção (€/ano) * **Margem de lucro para a venda do biodiesel (%)**]

Para o presente caso, o valor de *input* corresponde a mais de 525 mil euros por ano.

Quadro 47 – Valores económicos de entrada do balanço económico.

INPUTS ECONÓMICOS		
descrição	valor	un.
Custos anuais totais	525.694,57 €	(€/ano)

Os dados de saída (quadro 48) correspondem ao valor monetário que é possível arrecadar com a venda da massa de biodiesel e glicerol produzidos. O biodiesel é vendido ao preço de mercado do gasóleo rodoviário livre de impostos e o glicerol é vendido ao preço de mercado em vigor e cujos valores são referidos anteriormente no quadro 42. Resulta então:

- Valor da venda do biodiesel ao preço de mercado do gasóleo sem impostos (€/ano) = **Preço do gasóleo livre de impostos (€/kg)** * Total anual de biodiesel produzido (kg/ano)
- Valor da venda do glicerol ao preço de mercado (€/ano) = Preço de mercado do glicerol (€/kg) * **Total de horas anuais de trabalho (h/ano)** * **Massa de glicerol obtida (g/h)** / 100

Quadro 48 – Valores económicos de saída do balanço económico.

OUTPUTS ECONÓMICOS		
descrição	valor	un.
Valor da venda do biodiesel ao preço de mercado do gasóleo livre de impostos	1.400,11 €	(€/ano)
Valor da venda do glicerol ao preço de mercado	2.682,33 €	(€/ano)
Valor total arrecadado	4.082,44 €	(€/ano)

Ou seja, considerando que o biodiesel produzido é vendido ao preço de mercado em vigor, resulta em cerca de 4 mil euros de receita.

Desta forma, e para este caso específico, consegue-se saber que é necessário um investimento de mais de 525 mil euros anuais para produzir uma dada massa de biodiesel e glicerol às quais corresponde um valor comercial total pouco superior a 4 mil euros/ano. Comparando os valores obtidos de *input* e *output*, observa-se que o prejuízo anual associado à laboração da instalação é praticamente igual ao valor necessário para o seu funcionamento, 521 mil euros.

5.4.4. Valores bibliográficos globais e validação do balanço económico

Tal como visto nos casos anteriores, a validação do modelo resulta da comparação entre rácios de valores resultantes do balanço energético e valores globais presentes na bibliografia.

O quadro 49 mostra o custo final por litro de biodiesel e os valores percentuais de custos gerais do sistema em relação ao custo total anual calculado. O custo de produção de biodiesel é o valor presente no quadro 45 e que corresponde ao custo de produção de cada litro do respetivo biocombustível e que é comparado com um intervalo de valores dado por diversa bibliografia [6,10,13,25, 26].

Quadro 49 – Validação dos valores do balanço económico.

VALIDAÇÃO DO BALANÇO ECONÓMICO				
descrição	valor	unidades	min.	max.
Custo de produção de biodiesel de microalgas	251,48 €	(€/L biodiesel)	1,30 €	5,00 €
Influência dos custos fixos anuais no custo total	11,92%		44%	54%
Influência dos custos anuais de laboração no custo total	7,83%		22%	32%
Influência dos custos anuais dos consumíveis no custo total	26,09%		20%	30%

As percentagens de influência que as diferentes parcelas de custos anuais têm no custo total anual são calculadas da seguinte forma:

- Influência dos custos fixos anuais no custo total (%) = Total anual da instalação (€/ano) / Custo total anual da produção (€/ano)
- Influência dos custos anuais de laboração no custo final (%) = [Manutenção dos equipamentos (€/ano) + Salários (€/ano) + Outros gastos gerais (€/ano)] / Custo total anual da produção (€/ano)
- Influência dos custos anuais dos consumíveis no custo total (%) = Total do custo de aquisição de consumíveis (€/ano) / Custo total anual da produção (€/ano)

As percentagens anteriores são comparadas com os intervalos de valores indicados, mencionados em bibliografia consultada [6,10].

A diferença de custo de produção do biodiesel verificada no quadro anterior pode ser justificada pelo grande contributo do custo de aquisição da cultura e dos consumíveis para a extração. A concentração de microalgas considerada inicialmente apresenta um valor inferior ao valor médio referenciado na bibliografia. O teor lipídico das células pode também ser aumentado, contribuindo assim para uma redução do custo do biodiesel obtido. Também as percentagens relativas aos custos fixos e de laboração não se enquadram com o intervalo de valores presentes na bibliografia. Esse desfasamento resulta do elevado custo de aquisição da cultura e do solvente da extração, que por representarem uma grande influência no valor final, provocam uma diminuição da importância dos restantes valores percentuais.

Tal como anteriormente, quando o preenchimento das células se encontra a vermelho, isso significa que o seu conteúdo não se encontra de acordo com o intervalo de valores de comparação. É possível então observar que, para o presente caso, apenas os custos com consumíveis se encontram dentro do intervalo de valores encontrados na bibliografia.

5.5. Etapas com maiores custos energéticos e económicos

Para concluir quais as etapas que representam maior dispêndio energético e económico é necessário observar qual a importância dos respetivos consumos no consumo final do processo. Para isso, resumem-se de seguida os valores energéticos e económicos referentes a cada etapa de processamento, tendo como base todas as considerações tomadas anteriormente e todos os valores selecionados pelo utilizador em

cada balanço como já mostrado. De lembrar que a sequência em vigor neste caso corresponde à colheita por floculação e filtragem, extração por DME, e transesterificação por catálise ácida.

5.5.1. Análise ao consumo energético

O quadro 50 mostra os consumos energéticos de cada etapa, bem como o consumo energético total de processamento (resultante da soma dos valores anteriores).

Quadro 50 – Valores de consumo energético.

Consumo energético da colheita selecionada	108116,12 (kJ)
Consumo energético da extração selecionada	11084,40 (kJ)
Consumo energético da transesterificação selecionada	1410,48 (kJ)
Consumo energético total da sequência selecionada	120611,00 (kJ)

É agora possível calcular a percentagem que representa cada parcela no consumo energético final, cujos valores são mostrados pelo quadro 51. Cada parcela é calculada de forma semelhante e como exemplifica a seguinte equação para o caso da colheita:

- $\text{Colheita (\%)} = \frac{\text{Consumo energético da colheita (kJ)}}{\text{Consumo energético total da sequência selecionada (kJ)}} * 100$

Quadro 51 – Percentagem de influência das etapas de processamento no consumo energético total.

Percentagem de influência de cada etapa	
Colheita	89,64%
Extração	9,19%
Transesterificação	1,17%
	100%

Nota-se do quadro anterior que a etapa da colheita é responsável por quase toda a totalidade do consumo energético do processo. É então nesta etapa que, para o presente caso, deve incidir a atenção para a diminuição do consumo de energia.

Numa análise rápida ao modelo faz-se variar o tipo de colheita com cada tipo de extração e transesterificação. De notar que o consumo energético de ambos os processos de transesterificação é considerado igual, como explicado no ponto relativo ao balanço energético, e é também sempre o menos consumidor. É necessário não esquecer que o consumo da colheita (quando por centrifugação) diz respeito ao conjunto do total de centrifugadoras existentes na instalação, ou seja, três unidades (como explicado no ponto do balanço económico). Também no caso da extração por hexano, o consumo tem em consideração a existência de duas unidades iguais de secagem. Mantendo o processo de colheita inicial (floculação e filtragem) e alterando para extração por hexano, a percentagem de consumo da colheita desce ligeiramente, passando dos 90% iniciais para 76%. Quer isto dizer que a extração por hexano é mais consumidora energeticamente que a extração por DME. Modificando agora a colheita para a hipótese 2 (floculação + flutuação + filtragem), verifica-se que a etapa mais consumidora é ainda a colheita, tanto quando conjugada com a extração por DME (90%) como com a extração por hexano (77%). Quando o método de colheita é por centrifugação, e considerando o número de centrifugadoras instaladas, as percentagens de consumo desta etapa são de 48% (com extração por DME) e 40% (com extração por

hexano). Para este método de colheita, a extração representa consumos de 46% e 55%, respetivamente. Ou seja, quando a opção de colheita inclui centrifugação, as percentagens de consumo energético correspondentes à colheita e extração, passam ambas a ser praticamente metade do consumo total.

Sumariando, tem-se que independentemente da opção de transesterificação tomada é a fase da colheita que surge com mais de metade da energia consumida, exceto quando por centrifugação.

De referir ainda que no que diz respeito ao consumo energético total da instalação, as diferentes sequências de processos contribuem de diferente forma para esse valor global. Quando se concilia a colheita por centrifugação e a extração por DME obtém-se o menor valor total de energia consumida (31MJ), um valor cerca de quatro vezes inferior ao obtido com a sequência inicial (121MJ).

5.5.2. Análise ao custo económico

No caso do balanço económico, o cálculo das percentagens de custo relativas de cada etapa é uma tarefa que implica outro tipo de abordagem. Uma vez que existem custos fixos, constantes ao longo do período de vida útil da instalação, e cuja influência no custo final anual é de apenas 11.92%, são considerados para esta análise apenas os custos variáveis. Para estes contribuem, como já explicado no quadro 44, os custos com a aquisição da cultura, a energia consumida pelos equipamentos, e a aquisição de consumíveis para as diversas etapas. Podem então calcular-se as parcelas de custos variáveis de cada etapa. Considera-se que o valor total dos custos variáveis resulta de uma forma diferente da descrita anteriormente no ponto 5.4.2, uma vez que agora o custo de aquisição de consumíveis não entra em linha de conta com os consumíveis recuperados, ou seja:

- Total custos variáveis (€/ano) = Total custos energia consumida (€/ano) + Total custos cultura adquirida (€/ano) + Custo de aquisição do total de consumíveis (€/ano)

O quadro 52 mostra os custos variáveis inerentes a cada etapa para o caso em estudo, ou seja, com todas as considerações tomadas anteriormente e valores selecionados pelo utilizador ao longo de todo o modelo (mantendo-se a colheita 1, extração 1 e transesterificação 1).

Quadro 52 - Valores de consumo económico.

Custo de aquisição da cultura	290.400,00 € (€/ano)
Custo dos consumíveis para a colheita	7.260,00 € (€/ano)
Custo da energia necessária para a colheita	5.232,82 € (€/ano)
Custo dos consumíveis para a extração	388.992,19 € (€/ano)
Custo da energia necessária para extração	536,48 € (€/ano)
Custo dos consumíveis para a transesterificação	1.345,67 € (€/ano)
Custo da energia necessária para a transesterificação	68,27 € (€/ano)
Total custos variáveis	693.835,44 € (€/ano)

É agora possível calcular a percentagem que representa cada parcela no consumo energético final, cujos valores são mostrados pelo quadro 53. Cada parcela é calculada de forma semelhante e como exemplifica a seguinte equação para o caso da colheita:

- Colheita (%) = [Custo dos consumíveis para a colheita (€/ano) + Custo da energia necessária para a colheita (€/ano)] / Custos totais variáveis (€/ano)

Quadro 53 – Percentagem de influência das etapas de processamento no custo total.

Percentagem de influência de cada etapa	
Aquisição da cultura	41,85%
Colheita	1,80%
Extração	56,14%
Transesterificação	0,20%
	100%

A etapa de extração é responsável pela grande fatia de custos associados à produção de biodiesel pelo método selecionado. O elevado rácio mássico de solvente:biomassa e o custo de aquisição do solvente são responsáveis pela grande influência que a extração representa no valor de custo final. Também a aquisição da cultura representa uma parte significativa dos custos.

Tal como para o estudo de consumos energéticos (ponto 5.5.1), numa análise ao modelo faz-se variar o tipo de colheita com cada tipo de extração e transesterificação. Apesar dos valores de custo variáveis da transesterificação 2 serem inferiores aos da transesterificação 1, as percentagens de influência das etapas de processamento no custo económico total são muito idênticas, não havendo alteração nos valores para além das décimas percentuais. Considera-se então o processo de transesterificação como constante (transesterificação ácida), fazendo-se variar consecutivamente os processos de colheita e de extração.

Para todos os casos de colheita, verifica-se que a percentagem de custos da extração é superior quando se utiliza DME. No entanto, e analisando agora o valor de custo económico do biodiesel produzido segundo as sequências de processamento possíveis, observa-se que é para a colheita por centrifugação seguida de extração lipídica por DME que se consegue produzir biodiesel com o menor custo económico – cerca de 212€/L.

De relembrar que o custo da centrifugação depende do número total de centrifugadoras existentes na instalação e que no caso da extração por hexano, o custo deste processo tem em consideração a existência das duas unidades de secagem.

Como conclusão pode referir-se que a sequência de processamento com menor impacto energético e que implica o menor dispêndio económico é a colheita por centrifugação seguida de extração por DME, independentemente do processo de transesterificação escolhido.

De referir ainda que qualquer alteração nos valores de entrada do utilizador em qualquer dos balanços provoca a alteração dos valores percentuais anteriormente descritos e do nível de influência que cada etapa tem para a globalidade do processo.

5.6. Soluções de redução de consumo energético e custos

Para a generalidade dos resultados possíveis, para que os consumos energéticos diminuam é necessário selecionar processos de colheita mais eficientes que, por um lado não impliquem o dispêndio de tanta energia e, por outro, tenham uma capacidade de recolha de células o mais elevada possível e com menores perdas mássicas. É necessário lembrar que se está a considerar um ambiente industrial e uma operação a larga escala e, portanto existem processos que não são possíveis de serem aplicados ou que implicariam ainda maiores consumos. Desta forma, e com os conhecimentos adquiridos aquando da revisão bibliográfica, pode sugerir-se utilização de um floculante diferente que conseguisse a agregação de uma maior percentagem de células, ou processos de filtração diferentes com equipamentos de menor potência energética ou com malhas mais refinadas. Poderia ainda estudar-se a hipótese de modificar a espécie de

microalga para outra com maior conteúdo oleico e cuja concentração relativa na cultura pudesse ir até valores mais elevados ou até mesmo que possuísse a capacidade de auto-flutuação.

Com os dados obtidos anteriormente, a solução para redução de consumo energético passaria pela adoção da centrifugação como processo preferencial de colheita, bem como pela introdução de equipamentos de centrifugação de menor potência e mais eficientes. Para a extração, deve ser adotada a extração por DME uma vez que resulta sempre num menor consumo global de energia e num menor custo. Pode ainda otimizar-se a etapa de extração se se conseguir uma redução significativa do rácio mássico necessário de solvente:biomassa. A redução do custo na aquisição da cultura também auxiliaria a redução dos custos totais com a produção, nomeadamente através da aquisição de maiores quantidades de cultura tentando assim diminuir o seu preço unitário.

Quanto às possibilidades de redução de custos, é fácil perceber a influência que a cultura tem no custo final, apresentando-se sempre como um custo importante a considerar. Portanto, quanto menor o preço unitário da cultura, ou maior a concentração de células de microalgas cujo conteúdo lipídico fosse também superior, diminuiria em muito o custo final total de processamento. Para o caso da extração é notória a enorme necessidade mássica de DME, que no caso presente a relação mássica de solvente:microalgas é superior a 100:1. Também outros processos de extração poderiam ser estudados como o caso da extração por clorofórmio ou conjugação de clorofórmio-metanol, como referido na revisão bibliográfica. Também um processo de extração e transesterificação conjuntas pode significar menores custos. A extração por *soxhlet* é uma forma mais rápida e de menor necessidade de solventes, e a utilização de micro-ondas para rompimento celular é um auxílio na extração. No entanto, trata-se de larga escala e ambiente industrial, sendo necessário analisar a aplicabilidade de cada nova técnica em particular. A utilização máxima da capacidade de produção instalada leva também a uma diminuição do custo final unitário do biodiesel e do global do processo por unidade de biomassa tratada.

5.7. Síntese conclusiva

Com os resultados anteriores fica evidente a impossibilidade de produção de biodiesel de microalgas de forma energética e economicamente viável, considerando todas as suposições, valores de entrada do utilizador e escolha de processos.

É portanto necessária ainda uma grande aposta na investigação e desenvolvimento de soluções aplicáveis a larga escala e que representem um menor impacto no valor final de consumos e custos.

Fica realçada a ideia de que mesmo pequenas alterações, tanto no método de processamento como nas relações de quantidades de produtos a utilizar, podem influenciar de forma significativa o resultado final obtido, quer para valores mais aceitáveis como para o contrário.

O modelo apresentado é baseado nos dados recolhidos da diversa bibliografia consultada e que na sua maioria refere métodos de processamento a nível laboratorial e em muito baixa escala. Os métodos selecionados para cada etapa são os que surgem como mais viáveis de aplicabilidade industrial à presente data. Tendo em conta que a disponibilidade de alguns valores na bibliografia, nomeadamente quanto a consumos e custos de equipamentos, é algo escassa, teve de se recorrer a aproximações e arbítrio de alguns dos valores de entrada nos diferentes balanços.

Apesar de todos os constrangimentos apresentados, o modelo relaciona de forma correta as diferentes entradas mássicas, energéticas e económicas, podendo conseguir-se valores muito próximos da realidade se introduzidos também valores de casos reais de processamento. Pode por fim dizer-se que o modelo construído é viável, prático, funcional e até mesmo realista, dependendo apenas da viabilidade dos valores introduzidos.

6. Estudo de cenários

Torna-se interessante estudar as possibilidades de valores que do modelo podem resultar, quando são alterados certos valores de entrada, mantendo todos os outros parâmetros inalterados.

6.1. Cenário 1 – Variação do custo de aquisição da cultura

Neste caso faz-se variar o valor correspondente ao custo de aquisição da cultura, mantendo todos os outros dados iguais ao caso estudado no capítulo 5. Ou seja, a sequência de metodologias de processamento é constante, bem como todo o método de cálculo, variando apenas o valor correspondente ao custo de aquisição da cultura para processamento.

Considera-se que o custo da cultura pode variar entre os 0€/L e 0,03€/L (com intervalos regulares de 0,005) como mostra a figura 14. De relembrar que o valor de custo estipulado pelo utilizador no caso de estudo do capítulo anterior foi de 0,015€/L.

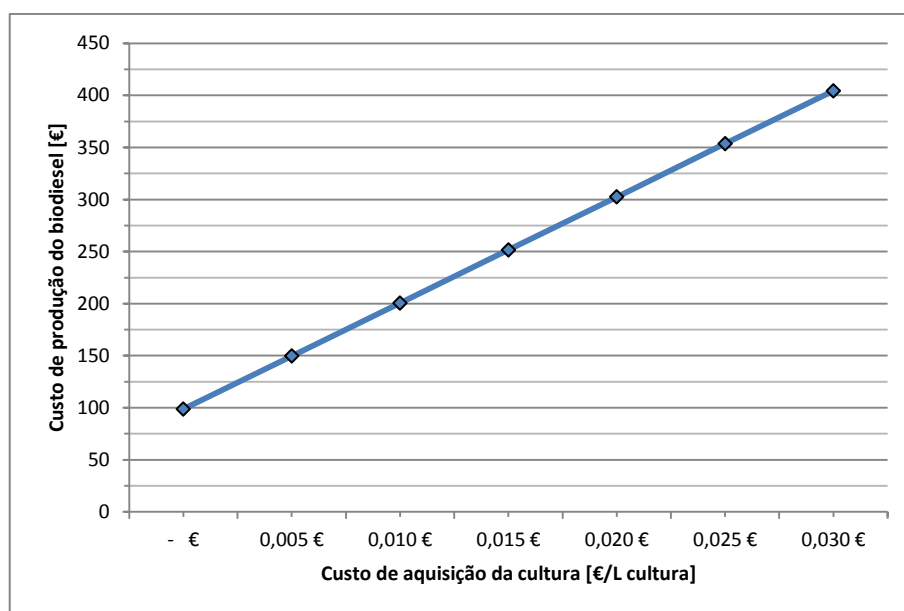


Figura 14 - Influência da variação do custo de aquisição da cultura no custo do biodiesel obtido.

Existe uma relação de proporcionalidade direta entre o custo da cultura e o custo do biodiesel, cujo aumento é cerca de 51€/L de biodiesel por cada 0,005€/L de aumento na aquisição da cultura. Uma diminuição no valor de aquisição da cultura passando dos atuais 0,015€/L para os 0,010€/L levaria a uma redução do custo final do biodiesel produzido em 20% ficando este nos 200€/L.

6.2. Cenário 2 – Variação da concentração das microalgas na cultura

Neste cenário, parte-se também do caso de estudo descrito no capítulo 5, variando-se neste caso apenas a concentração das microalgas na cultura, ou seja, a massa de células existentes na massa de cultura adquirida. A figura 15 mostra de forma gráfica a relação entre os valores obtidos.

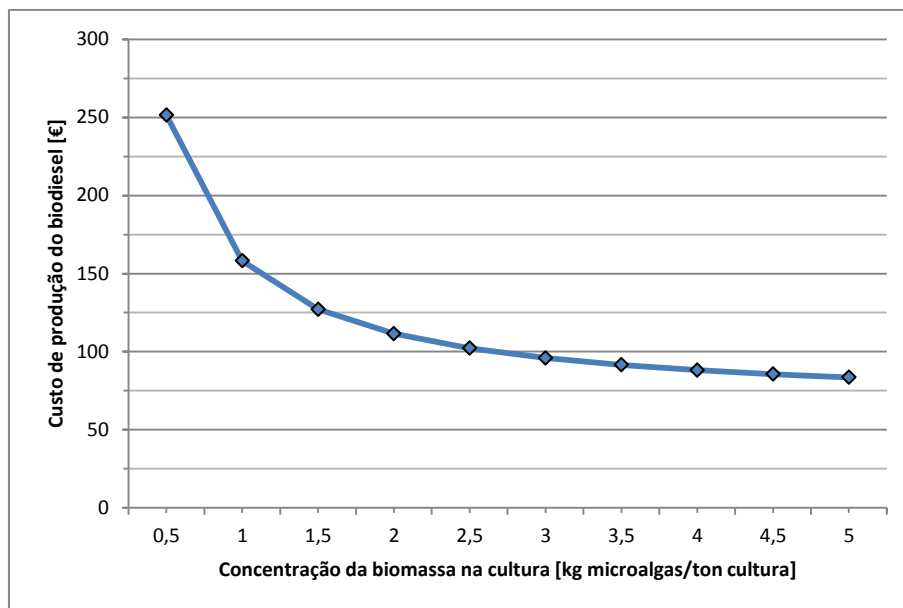


Figura 15 - Influência da variação da concentração de microalgas na cultura no custo do biodiesel obtido.

Neste caso já não se verifica uma relação direta entre os valores inseridos e os valores obtidos. Verifica-se uma diminuição progressiva do custo de produção do biodiesel quando a concentração das microalgas na cultura é aumentada. Apesar da variação da concentração ser uniforme (0,5kg microalgas/ton cultura), verifica-se que a influência desta variação é tanto maior quanto menor for essa mesma concentração. Desta forma, se passarmos da concentração atual de 0,5kg/ton para 1kg/ton, o custo de produção do biodiesel sofre uma redução de 37% (cerca de 93€) ficando-se pelos 158€/L.

Desta forma conclui-se que a concentração de microalgas na cultura deve ser a mais elevada possível, por forma a obter o menor custo de produção biodiesel.

6.3. Cenário 3 – Variação do conteúdo lipídico das células das microalgas

Para o terceiro cenário faz-se variar o teor lipídico das células e estuda-se a sua influência no custo do biodiesel produzido. A figura 16 mostra o gráfico de variação dos valores obtidos neste cenário.

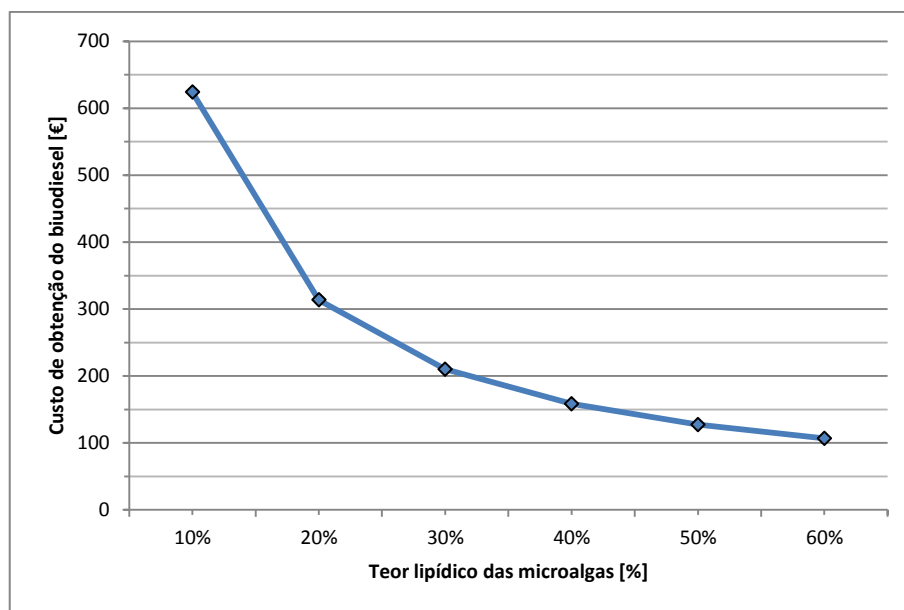


Figura 16 - Influência da variação do conteúdo lipídico das microalgas no custo do biodiesel obtido.

Tal como acontecia no caso anterior, a variação do custo de produção é mais significativa para valores mais baixos de conteúdo lipídico das células. Ou seja, se o teor lipídico das microalgas adquiridas for baixo, qualquer alteração mínima no seu valor implicará uma variação significativa no custo do biodiesel obtido.

Desta forma, conclui-se que é vantajoso para um custo de produção inferior, adquirir microalgas cujo teor lipídico seja o mais elevado possível.

Analisando os cenários anteriores, pode concluir-se que a variação dos valores de *input* que acarreta maior impacto no resultado final de custos é a concentração mássica das microalgas, em que uma variação de 0,5kg/ton reduz em 37% o valor final, ou seja, consegue-se produzir biodiesel a cerca de 158€/L.

Ainda focando as análises anteriores, fez-se variar para o patamar mais favorável os três parâmetros descritos simultaneamente. Ou seja, o custo de aquisição da cultura é fixado nos para 0,005€/L, a concentração da cultura aumenta para 5kg/ton e o teor lipídico das células é agora de 58%. O custo do biodiesel produzido com estes novos parâmetros de entrada fica nos 33,39€/L, ou seja, ocorre uma diminuição em cerca de 220€/L o que representa uma redução de 87% no custo final de produção.

6.4. Cenário 4 – Minimização do custo de produção do biodiesel

É agora estudada uma hipótese de obter os melhores resultados possíveis, ou seja, o menor custo final do biodiesel produzido alterando os valores de *input* do utilizador, bem como a metodologia de processamento. Os valores de entrada de cada balanço são alterados para os mínimos ou máximos respetivos, de acordo com a sua influência no valor final do respetivo balanço. O método de cálculo aplicado nos balanços não é alterado, sendo que apenas se modificaram os valores de entrada do utilizador.

São apresentados nos quadros 54 a 57 as tabelas dos diferentes balanços e que contêm os novos valores de entrada.

Quadro 54 – Valores mássicos de entrada do utilizador para o caso de menor preço possível do biodiesel.

TABELA 1 - VALORES MÁSSICOS DE ENTRADA DO UTILIZADOR					
	input	valor	unidades	min.	max.
CULTURA					
	Densidade da cultura (+/- densidade da água)	1000,00	(kg/m ³)	980	1020
1	Quantidade de biomassa a tratar	12,00	(ton de cultura)	valor livre	
		12,00	(m ³ cultura)	calculado	
	Concentração de microalgas na cultura	5,00	(kg microalgas/m ³ cultura)	0,3	5
	Conteúdo lipídico das microalgas	58,00%		5%	58%
COLHEITA					
Escolher a colheita:					
			Colheita 3 - centrifugação		
	Eficiência do floculante	100,00%	% células floculadas	90%	100%
	Quantidade de floculante necessária	0,75	(g floculante/L cultura)	0,75	
2	Recuperação mássica da filtragem	100,00%		70%	90%
		27,00%	% microalgas em suspensão (kg micro/kg mistura)	5%	27%
	Recuperação mássica da flutuação	100,00%		50%	90%
	Conteúdo sólido após flutuação	6,00%		3%	6%
	Recuperação mássica da centrifugação	100,00%		90%	100%
	Conteúdo sólido após centrifugação	30,00%		12%	30%
EXTRAÇÃO					
Escolher a extração:					
			Extração 1 - DME		
Extração 1 - DME					
	Volume de DME a utilizar por massa de microalgas		(m ³ DME/kg microalgas secas)	0,17	
	Densidade do DME @ 25°C		(kg/m ³)	656,62	
	Massa de DME a utilizar por massa de microalgas	3,00	(kg DME/kg microalgas)	calculado	
3	Eficiência da extração por DME	100,00%	% eficiência	99,70%	
		70,00%		40%	70%
	Reciclagem de DME por evaporação	70,00%		40%	70%
	Reciclagem de água após destilação	68,00%		68%	
	Reciclagem de detritos de microalgas	70,00%		40%	70%
Extração 2 - Hexano					
	Húmidade da biomassa após secagem	4,00%	% base húmida	4%	15%
	Rácio mássico de Hexano:biomassa seca	3,00	(kg hexano/kg biomassa seca)	20:1	
	Eficiência da extração por Hexano	49,30%		49,30%	
	Reciclagem de Hexano por aquecimento	60,00%		30%	60%
	Reciclagem de água por aquecimento	80,00%		40%	80%
TRANSESTERIFICAÇÃO					
escolher a transesterificação:					
			Transesterificação 2 - Básica		
	Massa molar do metanol (CH ₄ O)	32,04	(g/mol)	32,04	
	Massa molar média dos lipídios de microalgas	871,96	(g/mol)	calculado	
	Massa molar do ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	98,08	(g/mol)	98,08	
	Massa molar do hidróxido de sódio (NaOH)	40,00	(g/mol)	39,9971	
	Massa molar do glicerol (C ₃ H ₈ O ₃)	92,08	(g/mol)	92,077	
	Massa molar do biodiesel	292,00	(g/mol)	292,00	
	Recuperação do metanol	50%		50%	
4	Rácio molar estequiométrico biodiesel:óleo	3,00	(mol biodiesel)	3:1	
		1,00	(mol glicerol)	1:1	
Transesterificação 1 - Ácida					
	Rácio molar álcool:óleo	30,00	(mol álcool)	30:1	50:1
	Conversão de lipídios	100%		97,00%	98,50%
	Rácio molar ácido:óleo	1,00	(mol ácido)	1:1	2:1
	Resuperação do catalizador ácido	70%		50%	100%
Transesterificação 2 - Básica					
	Rácio molar álcool:óleo	3,00	(mol álcool)	3:1	9:1
	Conversão de lipídios	100%		70,00%	98,00%
	Massa de base a utilizar	0,25%	(% massa óleo)	0,25%	2,00%
Seguir para a visualização dos valores finais.					

Quadro 55 – Valores energéticos de entrada do utilizador para o caso de menor preço possível do biodiesel.

TABELA 1 - VALORES ENERGÉTICOS DE ENTRADA DO UTILIZADOR				
input	valor	unidades	min.	max.
1 kWh	3600	kJ		
FLOCULAÇÃO				
1	Misturador do floculante na cultura	71 (kJ/kg microalgas secas)	71	228,5
FLUTUAÇÃO				
2	Dissolved air flotation	10 (kWh/m ³ cultura flutuada)	10	20
FILTRAGEM				
3	Escolher o tipo de filtragem	Rotary Pressure Filter		
	Consumo por Filter Press	122 (MJ/kg biodiesel)		122
	Consumo por Rotary Pressure Filter	10 (kWh/kg microalgas filtradas)		0,06
CENTRIFUGAÇÃO				
4	Electricidade consumida para concentração final de 15% a 30%	1500 (kJ/kg micro secas)	360	1000
EXTRAÇÃO				
5	Consumo energético total da extração por DME (rompimento celular + perdas de solvente + evaporação)	3346 (kJ/kg microalgas para extração)	3079,2	3346
	Escolher o tipo de secagem	secagem termica		
	Secagem térmica para extração por Hexano (eletricidade + calor)	4314 (kJ/kg microalgas para extração)	1647	4314
	Secagem por liofilização para extração por hexano	3000 (kJ/kg microalgas liofilizadas)	2500	3000
	Consumo energético da extração por Hexano (calor + hexano + eletricidade)	1090 (kJ/kg microalgas para extração)		1089,5
TRANSESTERIFICAÇÃO				
6	Consumo elétrico	278 (kJ electricidade/kg microalgas secas)	64,8	278
	Consumo de aquecimento	1115 (kJ calor/kg microalgas secas)	327	1115
BIODIESEL				
7	Output energético equivalente do biodiesel	14706 (kJ/kg microalgas secas)	6399	14706
	Output energético equivalente do glicerol	1469 (kJ/kg microalgas secas)	673	1469
Seguir para a visualização dos valores finais.				

Quadro 56 – Valores económicos de entrada do utilizador para o caso de menor preço possível do biodiesel (tabela 1.1).

TABELA 1.1			
input	valor	unidades	min.
CULTURA			
1	Preço da cultura de Chlorella vulgaris	(USD/L cultura)	5€/ton
		(€/L)	
		0,0050 € (€/kg)	
FLOCULAÇÃO			
2	Preço do floculante (cloreto de ferro)	0,10 € (€/kg)	
	Preço do misturador	1.000,00 € (€/un)	1.000,00 €
FLUTUAÇÃO			
3	Preço do flutuador	1.000,00 € (€/un)	2.500,00 €
	Capacidade do flutuador	50.000,00 (kg cultura/h)	200.000,00
FILTRAGEM			
3	Preço do equipamento de Filter Press	20.000 USD (USD/un)	calculado
		15.400,00 € (€/un)	
	Capacidade do Filter Press	30.000,00 (kg cultura/h)	
	Preço do equipamento de Rotary Pressure Filter	20.000 USD (USD/un)	calculado
		15.400,00 € (€/un)	
	Capacidade do Rotary Pressure Filter	30.000,00 (kg cultura/h)	
CENTRIFUGAÇÃO			
4	Capacidade de cada centrifugadora	5.000,00 (kg cultura/h)	4.000,00
	Preço da centrifugadora	45.000,00 € (€/un)	45.000,00 €
EXTRAÇÃO			
5	Preço do liofilizador	150.000,00 € (€/un)	110.000,00 €
	Capacidade do liofilizador	20,00 (kg microalgas/h)	3,00
	Preço do secador termico electrico	150.000 USD (USD/un)	calculado
		115.500,00 € (€/un)	
	Capacidade do secador termico	20,00 (kg microalgas/h)	
	Preço do equipamento para extração por DME	10.000,00 € (€/un)	
	Preço do DME	0,10 € (€/kg)	
	Preço do equipamento para extração por Hexano	10.000,00 € (€/un)	
	Densidade do Hexano	0,65 (kg/L)	0,65
	Preço do Hexano	0,10 € (€/L)	15,04 €
		0,15 (€/kg)	calculado
	TRANSESTERIFICAÇÃO		
6	Densidade do Metanol	0,75 (kg/L)	0,75
	Preço do Metanol	0,10 € (€/L)	9,60 €
		0,13 € (€/kg)	calculado
	Preço do equipamento para transesterificação ácida	10.000,00 € (€/un)	
	Densidade do Ácido sulfurico	1,84 (kg/L)	1,84
	Ácido sulfúrico	0,10 € (€/L)	11,35 €
		0,05 € (€/kg)	calculado
	Preço do equipamento para transesterificação básica	10.000,00 € (€/un)	
	Densidade do Hidroxido de sódio	2,13 (kg/L)	2,13
	Hidroxido de sódio	0,10 € (€/L)	60,00 €
		0,05 € (€/kg)	calculado

Quadro 57 – Valores económicos de entrada do utilizador para o caso de menor preço possível do biodiesel (tabela 1.2).

TABELA 1.2			
input	valor	unidades	min. max.
1	1 US \$	0,77 € (€)	
	horas diárias de trabalho	8 (h/dia)	
	dias mensais de trabalho	22 (dia/mês)	
	meses anuais de trabalho	11 (mês/ano)	
1	Total de horas anuais de trabalho	1936,00 (h/ano)	calculado
	Preço da energia	0,09 € (€/kWh)	
		0,000025 € (€/kJ)	calculado
	Massa de cultura a processar	12.000,00 (kg/h)	calculado
		23.232.000,00 (kg/ano)	calculado
CUSTOS E PREÇOS REFERÊNCIADOS			
	Densidade do biodiesel	0,9 (kg/L)	0,86 0,90
	Custo médio de produção do Biodiesel	1,91 € (€/L)	1,29 € 2,53 €
		2,12 € (€/kg)	calculado
	Margem de lucro para a venda do biodiesel	10,00% %	
	Densidade do gasóleo	0,85 (kg/L)	0,80 0,89
2	Preço atual de mercado do gasóleo	1,38 € (€/L)	1,38 €
	ISP gasóleo	0,37 € (€/L)	0,37 €
	Impostos (ISP+IVA)	23% %	0,23 €
	Preço do gasóleo livre de impostos	0,70 € (€/L)	calculado
		0,82 € (€/kg)	calculado
	Densidade do glicerol	1,26 (kg/L)	1,26
	Preço de mercado do Glicerol	18,80 € (€/L)	18,80 €
		14,92 € (€/kg)	calculado
CUSTOS EDIFÍCIO E TERRENO			
3	Preço do edifício para a instalação	200.000,00 € (€)	
	Tempo de vida do projecto	25,00 (anos)	
CUSTOS EM % INVESTIMENTO			
4	Manutenção dos equipamentos	8,00% (% por ano)	
	Depreciação	2,00% (% por ano)	
	Outros gastos gerais	2,00% (% por ano)	
	Inflação	1,00% (% por ano)	
CUSTOS COM TRABALHADORES			
5	Numero de empregados	5 (un)	
	Salário médio mensal	500,00 € (€/mês)	
Seguir para a visualização dos valores finais.			

O resultado da alteração de valores faz-se sentir tanto a nível económico como energético. A sequência de processos que fornece um preço do biodiesel mais baixo recorre à colheita por centrifugação, à extração por DME e à transesterificação de catálise básica.

Para os valores de entrada dos balanços, estabelecidos para o presente caso, e para a sequência de processamento referida, os custos associados a cada etapa contribuem para o custo final como se mostra no quadro 58. A aquisição da cultura representa a maior influência no custo final, seguida depois da extração e da colheita.

Quadro 58 – Percentagem de influência de cada etapa no custo económico final do processo.

Percentagem de influência de cada etapa	
Aquisição da cultura	56,67%
Colheita	19,13%
Extração	21,74%
Transesterificação	2,46%
	100%

O biodiesel produzido segundo os métodos referidos e a partir de todos os pressupostos considerados, apresenta um custo económico final de produção de 3.08€/litro, como mostra o quadro 59. Considerando a margem de lucro da empresa, esse valor sobe para 3.39€/L.

Quadro 59 – Custos económicos da produção de biodiesel de microalgas para o caso em estudo.

Custos totais	
Custo total anual da produção	231.624,61 € (€/ano)
Total anual de biodiesel produzido	67685,19 (kg biodiesel/ano)
Custo total de biodiesel produzido	3,42 € (€/kg biodiesel)
	3,08 € (€/L biodiesel)
Custo do biodiesel produzido/custo de produção referenciado	2
Custo do biodiesel produzido com margem de lucro	3,39 € (€/L biodiesel)
Custo do biodiesel produzido com margem de lucro/preço gasóleo sem impostos	5

Ou seja, com a otimização dos *inputs*, e com a seleção dos processos mais vantajosos, consegue-se uma redução do valor de custo de produção do biodiesel para apenas 3,42€/L. Comparando com o valor obtido no caso de estudo inicial (capítulo 5) verifica-se uma redução em cerca de 82 vezes.

7. Conclusões gerais e trabalhos futuros

Os problemas energéticos atuais levam a uma procura por opções ecológicas e provenientes de fontes inesgotáveis. O biodiesel apresenta-se assim como uma alternativa verde para o gasóleo utilizado no sector dos transportes. No entanto, a sua proveniência é motivo de discussão quando a matéria-prima utilizada é proveniente de bens alimentares. As microalgas surgem como uma matéria-prima sem interferências na alimentação mundial e com potencial para produção de biodiesel de qualidade e que cumpre com a norma europeia que estipula os requisitos que o biodiesel deve cumprir.

O biodiesel de microalgas é um produto que não depende de fontes esgotáveis, e cuja matéria-prima comporta a capacidade de captação de CO₂ atmosférico, entre outras vantagens. No entanto, o processo de fabrico é algo complexo uma vez que todas as etapas envolvem o dispêndio de energia. O total de dispêndio de energia acarreta consigo os respetivos custos. Os gastos económicos com o sistema global englobam também a aquisição dos equipamentos e respetiva manutenção, a aquisição de consumíveis, a aquisição da instalação e os custos salariais dos trabalhadores. Deste modo, a abordagem energética e económica realizada ao problema foi necessária para concluir quais as etapas de processamento que representam maiores custos e consumos energéticos.

O presente trabalho indica, através da análise do modelo matemático desenvolvido, quais as etapas da produção de biodiesel de microalgas em larga escala que apresentam consumos energéticos e custos económicos que mais influenciam os valores finais. Para o caso em estudo, a etapa de processamento com maior impacto energético é a colheita, representando cerca de 90% dos consumos totais de energia. Em relação aos custos económicos, a extração apresenta a maior influência no valor final juntamente com a aquisição da cultura.

O modelo mostra ainda que o custo de produção do biodiesel é cerca de 90 vezes superior ao custo médio referenciado na bibliografia para a produção de biodiesel de microalgas. Somando a este valor a margem de lucro da empresa produtora e comparando com o preço de mercado livre de impostos do gasóleo rodoviário em vigor à data atual (cerca de 0,70€/L), nota-se que o valor obtido pelo modelo é cerca de 398 vezes superior ao valor comercial do gasóleo atualmente utilizado. É necessário referir mais uma vez que qualquer alteração nos valores de entrada em qualquer um dos balanços mássico, energético ou económico, provoca a alteração dos valores finais podendo até alterar o nível de influência que cada etapa tem na globalidade do processo.

Este facto é revelado pela análise realizada no capítulo 6 em que se modificam individualmente alguns valores de entrada do utilizador por forma a obter a respetiva influência no custo final do biodiesel produzido. A variação do custo de aquisição da colheita faz variar diretamente o custo de produção do biodiesel, enquanto variações na concentração mássica das microalgas na cultura ou no teor lipídico das células levam a uma dependência inversa não linear do custo do biodiesel obtido. Desta forma, conclui-se ser favorável à diminuição de custos de produção a aquisição de cultura a preços mais reduzidos, uma maior concentração em células com teor lipídico mais elevado.

Numa análise final, os valores de entrada do modelo são modificados por forma a minimizar o custo final do processo. Ou seja, os *inputs* do utilizador são levados para o seu máximo ou mínimo consoante a respetiva influência no valor final de custos. Obteve-se desta forma um valor de custo do biodiesel produzido de cerca de 82 vezes inferior ao resultante na abordagem inicial. Para este caso, o custo final do biodiesel obtido é de apenas 3,08€/L quando considerando o valor sem margem de lucro da empresa e livre de taxas e impostos.

Compreende-se que os objetivos inicialmente estipulados neste trabalho foram cumpridos. Foram identificadas e estudadas as tecnologias de produção de biodiesel de microalgas atualmente aplicadas à indústria e à escala laboratorial, bem como algumas propostas tecnológicas que ainda necessitam de maior desenvolvimento. Quanto à análise e quantificação de fluxos mássicos e energéticos e custos de cada fase de processamento, conclui-se que o modelo matemático formulado é funcional e apto para o cálculo de diferentes metodologias e abordagens ao processo produtivo. A validação é realizada por comparação de alguns valores presentes na bibliografia com rácios de valores finais dados por cada balanço. No entanto, devido à reduzida disponibilidade bibliográfica de dados necessários para os balanços, é de notar que os valores resultantes em cada fase do modelo podem não corresponder aos resultados mais esperados devido à variação e diversidade dos valores de entrada.

As principais limitações deste trabalho prendem-se com a escassez de valores de *input* presentes na bibliografia, principalmente referentes a consumos e preços de aquisição dos equipamentos. Isto influencia tanto os custos fixos como os custos variáveis relativos ao processo produtivo. Também no balanço mássico, é de notar que uma grande parte dos valores encontrados na bibliografia consultada são relativos ao processamento das microalgas em biodiesel à escala laboratorial. Desta forma, as quantidades de solventes e outros reagentes necessários podem estar sobredimensionadas em relação à necessidade real, o que pode alterar substancialmente o custo final do biodiesel produzido.

Conclui-se assim que o processo de produção de biodiesel a partir de microalgas de forma viável, tanto energética como economicamente, carece ainda de muito desenvolvimento e investigação para alcançar valores aceitáveis que tornem este combustível passível de ser introduzido no mercado.

A construção de uma interface gráfica do modelo para a introdução de dados e seleção de processos por parte do utilizador, bem como para a apresentação dos resultados finais obtidos, apresenta-se como uma tarefa interessante para desenvolver em trabalhos futuros. Uma outra forma de colmatar os custos associados com a produção é a venda dos subprodutos. Ou seja, pode incluir-se no modelo elaborado uma abordagem que incida sobre a influência que a venda dos subprodutos pode ter para os custos económicos finais da produção do biodiesel. A venda da glicerina produzida já é contabilizada, mas pode ainda considerar-se a venda dos resíduos de microalgas (resultantes da extração lipídica) para alimento animal ou combustão direta para produção de energia elétrica. Também as proteínas e os hidratos de carbono presentes nesses resíduos podem ser utilizados para produtos de alto valor como produtos farmacêuticos ou cosméticos. Pode ainda considerar-se a venda do sabão resultante da reação de saponificação decorrente da transesterificação de catálise básica.

8. Referências bibliográficas

1. LAM M., LEE K. - Microalgae biofuels: A critical review of issues, problems and the way forward. Biotechnology Advances. ISSN 0734-9750. Vol. 30, (2012), p. 673-690.
2. DEMIRBAS A. - Use of algae as biofuel sources. Energy Conversion and Management. ISSN 0196-8904. Vol. 51, (2010), p. 2738-2749.
3. PITTMAN J., DEAN A., OSUNDEKO O. - The potential of sustainable algal biofuel production using wastewater resources. Bioresource Technology. ISSN 0960-8524. Vol. 102, (2011), p. 17–25.
4. BRENNAN L., OWENDE P. - Biofuels from microalgae - A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. Renewable and Sustainable Energy Reviews. ISSN 1364-0321. Vol. 14, (2010), p. 557-577.
5. MATA T., MARTINS A., CAETANO N. - Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. ISSN 1364-0321. Vol. 14, (2010), p. 217–232.
6. SUALI E., SARBATLY R. – Conversion of microalgae to biofuel. Renewable and Sustainable Energy Reviews. ISSN 1364-0321. Vol. 16, (2012), p. 4316-4342.
7. SHEEHAN J., DUNAHAY T., BENEMANN J., ROESSLER P. – A Look Back at the U.S. Department of Energy’s Aquatic Species Program: Biodiesel from Algae. National Renewable Energy Laboratory. (1998), Report NREL/TP-580-24190.
8. AHMAD A., YASIN N., DEREK C., LIM J. - Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. ISSN 1364-0321. Vol. 15, (2011), p. 584-593.
9. KHOO H., SHARRATT P., DAS P., BALASUBRAMANIAN R., NARAHARISSETTI P., SHAIK S. - Life cycle energy and CO₂ analysis of microalgae-to-biodiesel: Preliminary results and comparisons. Bioresource Technology. ISSN 0960-8524. Vol. 102, (2011), p. 5800-5807.
10. AMARO H., GUEDES A., MALCATA F. - Advances and perspectives in using microalgae to produce biodiesel. Applied Energy. ISSN 0306-2619. Vol. 88, (2011), p. 3402-3410.
11. XU L., GUO C., WANG F., ZHENG S., LIU C. - A simple and rapid harvesting method for microalgae by in situ magnetic separation. Bioresource Technology. ISSN 0960-8524. Vol. 102, (2011), p. 10047-10051.
12. HALIM R., HARUN R., DANQUAH M., WEBLEY M. - Microalgal cell disruption for biofuel development. Applied Energy. ISSN 0306-2619. Vol. 91, (2012), p. 116-121.
13. FRANCISCO E., NEVES D., JACOB-LOPES E., FRANCO T. - Microalgae as feedstock for biodiesel production: Carbon dioxide sequestration, lipid production and biofuel quality. J Chem Technol Biotechnol. ISSN 0268-2575. Vol. 85, (2010), p. 395-403.
14. VELJKOVIC V., AVRAMOVIC J., STAMENKOVIC O. – Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives. Renewable and Sustainable Energy Reviews. ISSN 1364-0321. Vol. 16, (2012), p. 1193-1209.
15. GOG A., ROMAN M., TOSA M., PAIZS C., IRIMIE F. - Biodiesel production using enzymatic transesterification e Current state and perspectives. Renewable Energy. ISSN 0960-1481. Vol. 39, (2012), p. 10-16.
16. SINGH A., OLSEN S. - A critical review of biochemical conversion, sustainability and life cycle assessment of algal biofuels. Applied Energy. ISSN 0306-2619. Vol. 88, (2011), p. 3548-3555.
17. LEVINE R., PINNARAT T., SAVAGE P. - Biodiesel Production from Wet Algal Biomass through in Situ Lipid Hydrolysis and Supercritical Transesterification. Energy Fuels. ISSN 0887-0624, Vol. 24, (2010), p. 5235-5243.
18. AMER L., ADHIKARI B., PELLEGRINO J. - Technoeconomic analysis of five microalgae-to-biofuels processes of varying complexity. Bioresource Technology. ISSN 0960-8524. Vol. 102, (2011), p. 9350-9359.

19. SÁNCHEZ E., OJEDA K., EL-HALWAGI M., KAFAROV V. - Biodiesel from microalgae oil production in two sequential esterification/transesterification reactors: Pinch analysis of heat integration. Chemical Engineering Journal. ISSN 1385-8947. Vol. 176, (2011), p. 211-216.
20. Lam M., Lee K. – Immobilization as a feasible method to simplify the separation of microalgae from water for biodiesel production. Chemical Engineering Journal. ISSN 1385-8947. Vol. 191, (2012), p. 263-268.
21. Zheng H., Gao Z., Yin J., Tang X., Ji X., Huang H. - Harvesting of microalgae by flocculation with poly (γ - glutamic acid). Bioresource Technology. ISSN 0960-8524. Vol. 112, (2012), p.212-220.
22. ACIÉN F., FERNÁNDEZ J., MAGÁN J., MOLINA E. - Production cost of a real microalgae production plant and strategies to reduce it. Biotechnology Advances. ISSN 0734-9750. Vol. 3, (2012), p. 1344-1353.
23. Norsker N., Barbosa M., Vermue M., Wijffels R. – Microalgal production – A close look at the economics. Biotechnology Advances . ISSN 0734-9750. Vol. 29, (2011), p. 24-27.
24. Christenson L., Sims R. – Production and harvesting of microalgae for wastewater treatment, biofuels and bioproducts. Biotechnology Advances . ISSN 0734-9750. Vol. 29, (2011), p. 686-702.
25. DELRUE F., SETIER P., SAHUT C., Cournac L., Roubaud A., PELTIER G., FROMENT A. - An economic, sustainability, and energetic model of biodiesel production from microalgae. Bioresource Technology. ISSN 0960-8524. Vol. 111, (2012), p. 191-200.
26. LOPES D., A. NETO, MARTINS P. - Economic simulation of biodiesel production: SIMB-E tool. Energy Economics. ISSN 0140-9883. Vol. 33, (2011), p. 1138-1145.
27. CEN. Automotive fuels – Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – Requirements and test methods. European Standard EN 14214. (2008). <http://www.novaol.it/novaol/export/sites/default/allegati/EN14214.pdf>. Acedido em 15 fevereiro 2012.
28. ZENG X., DANQUAH M., CHEN X., LU Y. - Microalgae bioengineering: From CO₂ fixation to biofuel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews. ISSN 1364-0321. Vol. 15, (2011), p. 3252-3260.
29. SINGH J., GU S. – Commercialization potential of microalgae for biofuels production. Renewable and Sustainable Energy Reviews. ISSN 1364-0321. Vol. 14, (2010) p. 2596-2610.
30. XU L., BRILMAN D., WITHAG J., BREM G., KERSTEN S. - Assessment of a dry and a wet route for the production of biofuels from microalgae: Energy balance analysis. Bioresource Technology. ISSN 0960-8524. Vol. 102, (2011), p. 5113-5122.
31. KANDA H., LI P. - Simple extraction method of green crude from natural blue-green microalgae by dimethyl ether. Fuel. ISSN 0016-2361. Vol. 90, (2011), p.1264-1266.
32. RAWAT I., KUMAR R., MUTANDA T., BUX F. – Dual role of microalgae: Phycoremediation of domestic wastewater and biomass production for sustainable biofuels production. Applied Energy. ISSN 0306-2619. Vol. 88, (2011), p. 3411-3424.
33. GRIMA E., BELARBI E., FERNÁNDEZ F., MEDINA A., CHISTI Y. – Recovery of biomass and metabolites: process options and economics. Biotechnology Advances. ISSN 0734-9750. Vol. 20, (2003), p. 491-515.
34. <http://www.aboutdme.org/index.asp?bid=234#Q1.1>. Acedido em 2 de Outubro de 2012.
35. PERALTA Y., GONZÁLEZ A., KAFAROV V. – Evaluation of alternatives for microalgae oil extraction based on exergy analysis. Applied Energy. ISSN 0306-2619. In press (2012).
36. KANDA H., LI P., YOSHIMURA T., OKADA S. – Wet extraction of hydrocarbons from *Botryococcus braunii* by dimethyl ether as compared with dry extraction by hexane. Fuel. ISSN 0016-2361. In press (2012).
37. <http://en.wikipedia.org/wiki/Methanol>. Acedido em 2 de Outubro de 2012.
38. http://en.wikipedia.org/wiki/Sulfuric_acid. Acedido em 2 de Outubro de 2012.
39. http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_hydroxide. Acedido em 2 de Outubro de 2012.
40. <http://en.wikipedia.org/wiki/Glycerol>. Acedido em 2 de Outubro de 2012.
41. <http://www.afdc.energy.gov/pdfs/fueltable.pdf>. Acedido em 2 de Outubro de 2012.

42. ABBASZAADEH A., GHOBADIAN B., OMIDKHAH M., NAJAFI G. – Current biodiesel production technologies: A comparative review. *Energy Conversion and Management*. ISSN 0196-8904. Vol. 63, (2012), p. 138-148.
43. CHEN C., YEH K., AISYAH R., LEE D., CHANG J. – Cultivation, photobioreactor and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. *Bioresource Technology*. ISSN 0960-8524. Vol. 102, (2011), p. 71-81.
44. <http://pt.wikipedia.org/wiki/Kwh>. Acedido em 2 de Outubro de 2012.
45. <http://www.convertworld.com/pt/>. Acedido em 2 de Outubro de 2012.
46. <http://algaeinstitute.com/culture-collection/special-chlorella-vulgaris.html>. Acedido em 2 de Outubro de 2012.
47. <http://www.alfa.com/en/gp100w.pgm?dsstk=12357>. Acedido em 2 de Outubro de 2012.
48. <http://www.alfa.com/en/gp100w.pgm?dsstk=B22678>. Acedido em 2 de Outubro de 2012.
49. <http://pt.wikipedia.org/wiki/Hexano>. Acedido em 2 de Outubro de 2012.
50. <http://www.alfa.com/en/gp100w.pgm?dsstk=L13233>. Acedido em 2 de Outubro de 2012.
51. <http://www.alfa.com/en/gp100w.pgm?dsstk=L13255>. Acedido em 2 de Outubro de 2012.
52. <http://www.alfa.com/en/gp100w.pgm?dsstk=42552>. Acedido em 2 de Outubro de 2012.
53. <http://www.alfa.com/en/gp100w.pgm?dsstk=A16205>. Acedido em 2 de Outubro de 2012.
54. http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/portugal/corporate_portugal/STAGING/local_assets/downloads_pdfs/s/safety_fuel_pt.pdf. Acedido em 25 Outubro 2012.
55. <http://www.precoscombustiveis.dgeg.pt/>. Acedido em 25 Outubro 2012.
56. http://www.apetro.pt/documentos/isp_gasoleo_rod.pdf. Acedido em 25 Outubro 2012.