

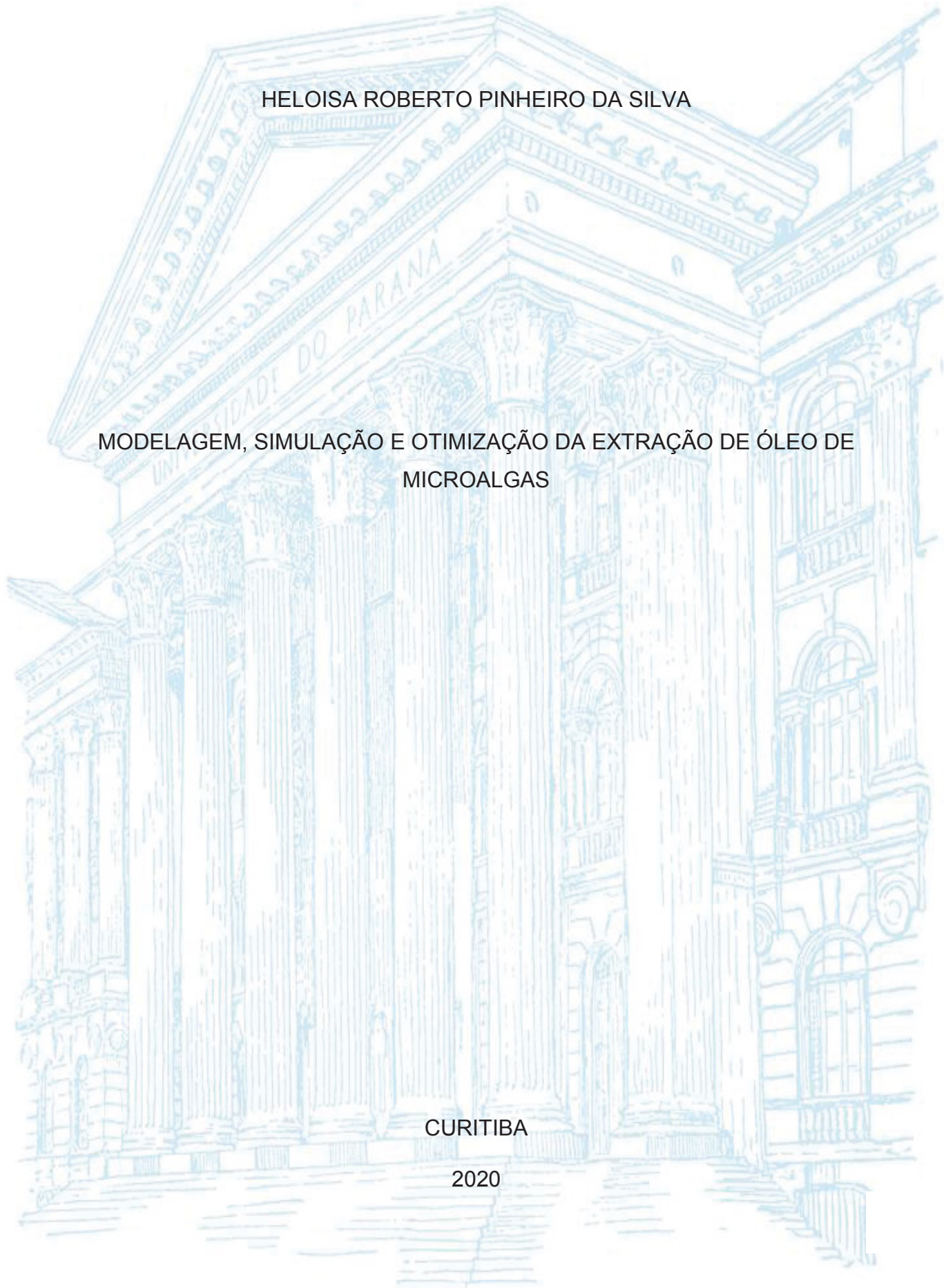
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

HELOISA ROBERTO PINHEIRO DA SILVA

MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE  
MICROALGAS

CURITIBA

2020



HELOÍSA ROBERTO PINHEIRO DA SILVA

MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE  
MICROALGAS

Dissertação de Mestrado apresentado como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. José Viriato Coelho Vargas

Coorientador: Dr. Wellington Balmant

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

5586m Silva, Heloísa Roberto Pinheiro da  
Modelagem, simulação e otimização da extração de óleo de microalgas [recurso eletrônico] / Heloísa Roberto Pinheiro da Silva. – Curitiba, 2020.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE., 2020.

Orientador: José Viriato Coelho Vargas.  
Coorientador: Wellington Balmant.

1. Extração (Química). 2. Extração por solventes. 3. Algas. 4. Biocombustíveis. I. Universidade Federal do Paraná. II. Vargas, José Viriato Coelho. III. Balmant, Wellington. IV. Título.

CDD: 343.0926

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E  
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **HELOÍSA ROBERTO PINHEIRO DA SILVA** intitulada: **Modelagem, simulação e otimização da extração de óleo de microalgas**, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua *Aprovação* no rito de defesa. A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 06 de Março de 2020.

Aguardando Assinatura Eletrônica / Aprovação Secretária

WELLINGTON BALMANT

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Aguardando Assinatura Eletrônica / Aprovação Secretária

CARLOS TSUNEO YAMAMOTO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Aguardando Assinatura Eletrônica / Aprovação Secretária

PAPA MATAR NOIAYE

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO)

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer e dedicar esta dissertação às seguintes pessoas:

Minha família, que sempre foi meu alicerce e motivo para nunca desistir, minha mãe Cleuza, meu pai Alamir, meu irmão Eduardo, minha cunhada Ana Cristina e meu sobrinho Thiago. Um agradecimento especial ao meu marido Leandro e à minha enteada Isabella, por serem tão especiais em minha vida e muito compreensivos nos momentos em que não pude estar presente para poder me dedicar ao estudo, ao trabalho e à pesquisa.

Meus amigos da universidade, Priscila, Matheus, Elaine, Leonardo, Anne, Lorena, Iago, Thiago e Luísa. Em especial à minha amiga Daniela Sugai, por ter me incentivado a iniciar o mestrado e por sempre me ajudar com as minhas dúvidas e questões no projeto.

Minhas amigas Tissiane, Fernanda, Tamy, Tabi, Lilian, Maíra e Bruna, que sempre me ajudaram com palavras de incentivo e entenderam que não pude estar presente como gostaria em todas as datas especiais, nesses dois últimos anos.

Meu orientador José Viriato Coelho Vargas, por ter me dado essa oportunidade de participar de sua linha de pesquisa, confiando em mim e me auxiliando na pesquisa sempre que necessário.

Ao meu coorientador Wellington Balmant, que foi essencial para que esse trabalho acontecesse, me ajudando em todas as dúvidas e em todas as etapas da pesquisa. Conheci um exemplar profissional e adquiri um amigo.

A todos os professores que sempre foram um exemplo como profissionais e incentivaram minha permanência na área de ensino. Tanto em suas aulas, compartilhando conhecimento e demonstrando como essa profissão é recompensadora quando praticada com carinho e dedicação, como com conversas esclarecedoras em momentos que precisei de ajuda. Esse foi o motivo de querer pertencer estudando, desejando um dia poder replicar esses exemplos.

Enfim, um agradecimento a todos que direta ou indiretamente me ajudaram nesse trabalho.

## RESUMO

As microalgas enquadram-se dentro das promissoras fontes sustentáveis de energia, visto que contribuem para biofixação de CO<sub>2</sub> no processo de fotossíntese e sua biomassa possui alto valor agregado, considerando que sua composição apresenta componentes tais como lipídeos, proteínas e carboidratos. Dentre esses constituintes, os lipídios apresentam-se como fonte de matéria prima para a produção de biodiesel. O presente projeto apresenta a modelagem, simulação e otimização dessa etapa crucial do processo, que é a extração do óleo de microalgas. Para isso foram utilizadas as microalgas cultivadas no Núcleo de Pesquisas e Desenvolvimento de Energias Autossustentáveis (NPDEAS) utilizando extração com hexano puro e com uma mistura de solventes orgânicos (70%, de hexano e 30% de etanol) em um processo a quente. Os resultados experimentais obtidos foram compatíveis com os valores encontrados na literatura, comprovando o melhor rendimento de extração para a mistura de solventes do que o verificado para o solvente puro. O modelo matemático conseguiu reproduzir o comportamento experimental, o que pode ser constatado através dos desvios relativos obtidos, que não ultrapassou 12 % para a extração da mistura hexano-etanol e 18% para a extração com hexano puro. De posse do modelo matemático foi possível desenvolver otimizações do lucro por batelada considerando a etapa de extração, obtendo um lucro máximo com a concentração de 55% de etanol. Comparando duas fontes de energia para a extração (elétrica e GLP) chegou-se aos respectivos lucros ótimos conforme o valor de venda do óleo.

**Palavras-Chave:** Extração, microalgas, modelagem e otimização.

## ABSTRACT

Microalgae fit within the promising sustainable sources of energy, since they contribute to CO<sub>2</sub> biofixation in the photosynthesis process and their biomass has high benefits, considering that its composition contains components such as lipids, proteins and carbohydrates. Among these constituents, lipids are a source of raw material for the production of biodiesel. The present project presents the modeling, simulation and optimization of this crucial stage of the process, which is the extraction of oil from microalgae. For this, the microalgae cultivated at the Center for Research and Development of Self-Sustainable Energies (NPDEAS) were used using extraction with pure hexane and a mixture of organic solvents (70%, hexane and 30% ethanol) in a hot process. The experimental results obtained were compatible with the values found in the literature, proving the better extraction yield for the solvent mixture than that verified for the pure solvent. The mathematical model was able to reproduce the experimental behavior, which can be seen through the relative deviations obtained, which did not exceed 12% for the extraction of the hexane-ethanol mixture and 18% for the extraction with pure hexane. With the mathematical model, it was possible to develop optimizations of the profit per batch considering the extraction step, obtaining a maximum profit with the concentration of 55% of ethanol. Comparing two sources of energy for the extraction (electrical and LPG), the respective optimum profits were reached according to the sale value of the oil.

**Key Words:** Extraction, microalgae, modeling and optimization.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. FLUXOGRAMA DAS ATIVIDADES REALIZADAS NO NPDEAS.....	17
FIGURA 2. MICROALGAS - MATÉRIA PRIMA SUSTENTÁVEL PARA A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS .....	21
FIGURA 3. EVOLUÇÃO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL. ....	24
FIGURA 4. LIPÍDEOS EXTRAÍDOS VIA UTRASSOM.....	31
FIGURA 5. FIGURA ESQUEMÁTICA DO MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....	32
FIGURA 6. MODELO CINÉTICO PARA A EXTRAÇÃO DE LIPÍDIOS DE MICROALGAS .....	33
FIGURA 7. COMPORTAMENTO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO COM METANOL .....	34
FIGURA 8. FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	38
FIGURA 9. ASPECTO DA MICROALGA SECA (A) ANTES DO PROCESSO DE HOMEGEINIZAÇÃO E (B) APÓS A ETAPA DE HOMOGENEIZAÇÃO.....	39
FIGURA 10. APARATO EXPERIMENTAL MONTADO PARA A EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE MICROALGA.....	40
FIGURA 11. ROTA EVAPORADOR PARA A SEPARAÇÃO DO ÓLEO DO SOLVENTE DE EXTRAÇÃO.....	41
FIGURA 12. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS VOLUMES DE CONTROLE PARA O DESENVOLVIMENTO DO MODELO MATEMÁTICO .....	44
FIGURA 13. REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE FORMAÇÃO DO COMPLEXO LIPÍDEO-SOLVENTE .....	45
FIGURA 14. RESULTADO EXPERIMENTAL DA EXTRAÇÃO DE LIPÍDEOS ATRAVÉS DA MISTURA DE SOLVENTES. ....	52
FIGURA 15. RESULTADO EXPERIMENTAL DA EXTRAÇÃO DE LIPÍDEOS ATRAVÉS DO HEXANO PURO.....	54
FIGURA 16. CURVA DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO PARA A MISTURA HEXANO (70%) E ETANOL (30%).....	56
FIGURA 17. CURVA DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO PARA A MISTURA HEXANO PURO. ....	57

FIGURA 18. VARIAÇÃO DO LUCRO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETANOL DA MISTURA DE SOLVENTES.....	58
FIGURA 19. VARIAÇÕES DO LUCRO EM FUNÇÃO DO CUSTO DE VENDA DO LIPÍDEO UTILIZANDO A ENERGIA ELÉTRICA COMO FONTE DE ENERGIA.....	59
FIGURA 20. VARIAÇÕES DO LUCRO EM FUNÇÃO DO CUSTO DE VENDA DO LIPÍDEO UTILIZANDO GLP COMO FONTE DE ENERGIA.....	60
FIGURA 21. LUCRO PARA A DIFERENTES RAZÕES DE ETANOL, EM FUNÇÃO DO VOLUME DE SOLVENTE.....	61
FIGURA 22. LUCROS MÁXIMOS PARA CADA VOLUME DE SOLVENTE E SUAS RESPECTIVAS RAZÕES DE ETANOL. ....	62
FIGURA 23. LUCROS MÁXIMOS COM OS VOLUMES DE 5000 ML .....	63
FIGURA 24. LUCROS MÁXIMOS COM OS VOLUMES DE 2000 ML. ....	63

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1. COMPOSIÇÃO DE DIFERENTES ESPÉCIES DE MICROALGAS EM BASE DE MASSA SECA. ....	20
TABELA 2. VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS MÉTODOS MAIS CONHECIDOS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE MICROALGA .....	28
TABELA 3. RENDIMENTO LIPÍDICO PARA DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRAÇÃO PARA UMA MESMA ESPÉCIE DE MICROALGA PELO MÉTODO SOXHLET ( <i>Nannochloropsis oculata</i> ) .....	30
TABELA 4. REPRESENTAÇÕES DAS MASSAS DE LIPÍDEO EXTRAÍDAS ATRAVÉS DA MISTURA DE SOLVENTES .....	42
TABELA 5. REPRESENTAÇÕES DAS MASSAS DE LIPÍDEO EXTRAÍDAS ATRAVÉS DO HEXANO PURO .....	43
TABELA 6. PARÂMETROS UTILIZADOS NO MODELO MATEMÁTICO .....	48
TABELA 7. . CUSTO DO KWH PARA ENERGIA ELÉTRICA E GLP .....	50
TABELA 8. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS MASSAS EXTRAÍDAS DE LIPÍDEOS UTILIZANDO A MISTURA DE SOLVENTES HEXANO-ETANOL .....	51
TABELA 9. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS MASSAS EXTRAÍDAS DE LIPÍDEOS UTILIZANDO A HEXANO PURO .....	53
TABELA 10. VALORES DE CONCENTRAÇÕES INICIAIS E OS VOLUMES ADOTADOS NA SIMULAÇÃO .....	54
TABELA 11. VALORES DOS PARÂMETROS ENCONTRADOS COM O AJUSTE DO MODELO .....	55
TABELA 12. DESVIOS RELATIVOS PARA A EXTRAÇÃO COM A MISTURA HEXANO-ETANOL .....	56
TABELA 13. DESVIOS RELATIVOS PARA A EXTRAÇÃO COM A MISTURA HEXANO-ETANOL .....	57

## **LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS**

NPDEAS - Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Auto-sustentável

VC1 – Volume de controle 1

VC2 – Volume de controle 2

## LISTA DE SÍMBOLOS

$kBI_{et}$  - Coeficiente interação lipídeo-etanol (mL/min.g);

$kBI_{hex}$  - Coeficiente interação lipídeo-hexano (mL/min.g);

$[et]_{cel}$  - Concentração de etanol na célula (g/mL);

$[hex]_{cel}$  - Concentração de hexano na célula (g/mL);

$[lip]_{cel}$  - Concentração de lipídio na célula (g/mL);

$[et]_{solv}$  - Concentração de etanol no solvente (g/mL);

$[hex]_{solv}$  - Concentração de hexano no solvente (g/mL);

$[lipc]_{solv}$  - Concentração do complexo lipídeo-solvente (g/mL);

$C_{hex}^*$  - Concentrações de equilíbrio para o hexano (g/mL);

$C_{energ}^{GLP}$  - Custo do kWh para o GLP;

$m_{lip\_solvente}^t$  - Massa de lipídeo extraído para cada tempo de extração (g);

$H_{hex}^{vap}$  - Calor latente de vaporização (J/g);

$H_{et}^{vap}$  - Calor latente de vaporização (J/g);

$k_{hex}$  - Constante de Langmuir para o hexano (mL/g);

$kAI_{lipc}$  - Coeficiente de transferência de massa do complexo lipídeo-solvente entre os volumes de controle VC1 e VC2 (1/min);

$kAI_{et}$  - Coeficiente de transferência de massa do etanol entre os volumes de controle VC1 e VC2 (1/min);

$kAI_{hex}$  - Coeficiente de transferência de massa do hexano entre os volumes de controle VC1 e VC2 (1/min);

$k1_{lipc}$  - Constante de capacidade de adsorção de Langmuir para o complexo lipídeo-solvente (-);

$k1_{et}$  - Constante de capacidade de adsorção de Langmuir para o etanol (-);

$k1_{hex}$  - Constante de capacidade de adsorção de Langmuir para o hexano (-);

$k_{lipc}$  - Constante de Langmuir para o complexo lipídeo-solvente (mL/g);

$k_{et}$  - Constante de Langmuir para o etanol;(mL/g);

$C_{et}^*$  - Concentrações de equilíbrio o etanol (g/mL);

$C_{lipc}^*$  - Concentrações de equilíbrio para (g/mL);

$C_{energ}$  - Custo da energia utilizada no processo extração (R\$/kwh);

$C_{energ}^{elétrica}$  - Custo do kWh para energia elétrica;

$\rho_{et}$  - Densidade do etanol (g/ml);

$\rho_{hex}$  - Densidade do hexano (g/ml);

$x_{hex}$  - Fração volumétrica de hexano no solvente;

$x_{et}$  - Fração volumétrica do etanol do solvente;

$L_{bat}$  - Lucro obtido por cada batelada (R\$/batela);

$V_{lip}$  - Valor de mercado do óleo de microalgas (R\$/grama);

$V_{cel}$  - Volume da célula (mL);

$V_{solv}$  - Volume de solvente (mL);

$F_{obj}$  - Função objetivo;

$m_{cheio}^b$  - Massa do balão com óleo (g)

$m_{vazio}^b$  - Massa do balão com óleo (g)

$MM_{hex}$  - Massa molar do hexano (g/mol);

$MM_{et}$  - Massa molar do etanol (g/mol);

$MM_{lip}$  - Massa molar do lipídeo (g/mol);

$P(teo)$  - Pontos calculados;

$P(exp)$  - Pontos experimentais coletados no experimento;

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	17
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	18
2.1.	MICROALGAS .....	19
2.2.	MICROALGAS NA ÁREA DE BIOCOMBUSTÍVEIS.....	21
2.2.1.	BIOETANOL.....	21
2.2.2.	BIOHIDROGÊNIO .....	22
2.2.3.	BIOMETANO .....	23
2.2.4.	BIODIESEL .....	23
2.3.	MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEOS DE MICROALGAS....	25
2.3.1.	HOMOGENIZAÇÃO .....	25
2.3.2.	PRENSAGEM MECÂNICA.....	25
2.3.3.	EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO .....	25
2.3.4.	EXTRAÇÃO ENZIMÁTICA .....	26
2.3.5.	EXTRAÇÃO POR ULTRASSOM.....	27
2.3.6.	EXTRAÇÃO POR CHOQUE OSMÓTICO .....	27
2.3.7.	EXTRAÇÃO POR SOLVENTE .....	27
2.4.	COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO.....	28
2.5.	SOLVENTES DE EXTRAÇÃO .....	29
2.6.	MODELAGEM DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO POR SOLVENTE ...	31
3.	JUSTIFICATIVA.....	35
4.	OBJETIVOS.....	36
4.1.	OBJETIVO GERAL.....	36
4.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	36

5.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
5.1.	OBTENÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	37
5.1.1.	HOMOGENEIZAÇÃO.....	38
5.1.2.	EXTRAÇÃO.....	39
5.1.3.	FILTRAÇÃO.....	40
5.1.4.	EVAPORAÇÃO ROTATIVA.....	40
5.1.5.	DETERMINAÇÃO DA MASSA DE LIPÍDEO EXTRAÍDO.....	42
5.2.	DESENVOLVIMENTO DO MODELO.....	43
5.3.	AJUSTE E CALIBRAÇÃO.....	47
5.4.	OTIMIZAÇÃO ECONÔMICA.....	49
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
6.1.	EXTRAÇÃO DE LIPÍDEOS ATRAVÉS DA MISTURA DE SOLVENTES HEXANO E ETANOL.....	51
6.2.	EXTRAÇÃO DE LIPÍDEOS ATRAVÉS DE HEXANO PURO....	53
6.3.	AJUSTE DO MODELO MATEMÁTICO.....	54
6.4.	OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA.....	58
7.	CONSIDERAÇÕES E CONCLUSÃO.....	65
	REFERÊNCIAS.....	66



A atividades demonstradas no fluxograma envolvem as etapas de cultivo, colheita, processamento de biomassa, extração de lipídios e sua transesterificação. Tudo começa com o cultivo dos micro-organismos em escala laboratorial para produção de pré-inóculo. Gradativamente a produção é escalonada até se estabelecer o cultivo nos fotobiorreatores (FBR). Após a coleta, a biomassa microalgal é seca para posterior extração dos lipídeos. Os resíduos dos cultivos são reaproveitados por meio de um biodigestor para a produção de biogás (TAHER, 2013). O núcleo conta com todas as etapas produtivas, desde a coleta de microalgas até o processamento e produção final do óleo obtido das microalgas.

Entre essas etapas, a extração lipídica é uma fase importante e dispendiosa. Para que o processo de produção de biodiesel se apresente como uma alternativa econômica é preciso avaliar principalmente a energia requerida no processamento da biomassa e tipo de extração de lipídeos (KIM et. al., 2013).

O presente trabalho está organizado da seguinte forma: o capítulo 2 com a revisão bibliográfica abordando os assuntos essenciais que são pré-requisitos para o entendimento da pesquisa realizada; o capítulo 3 com as justificativas para o trabalho; o capítulo 4 com os objetivos esperados com a pesquisa; o capítulo 5 com as metodologias adotadas durante a fase experimental e para o desenvolvimento matemático; o capítulo 6 com os resultados e discussões e por último o capítulo 7 com as considerações e conclusões.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Considerando que a pesquisa trata sobre a modelagem, simulação e otimização do óleo de microalga, torna-se primordial abordar inicialmente sobre os elementos que envolvem o processo de extração.

Dessa forma iniciou-se a revisão bibliográfica com a matéria prima necessária para o processo de extração, a microalga. Abordando sobre suas principais características e como está inserida na área de biocombustíveis.

Em seguida foi elaborado um levantamento sobre os métodos de extração mais utilizados, as vantagens e desvantagens de cada um deles, dando um enfoque

principal na extração com solventes, visto que o procedimento utilizado na pesquisa utiliza essa forma de extração, através de hexano puro e de uma mistura de hexano-etanol. O que justifica o outro tópico da pesquisa que são os diferentes solventes utilizados para a extração de microalgas.

Por último foi realizado um levantamento das pesquisas existentes encontradas na literatura que tratam sobre a modelagem da extração de óleo por solvente.

## 2.1.MICROALGAS

As microalgas são micro-organismos unicelulares fotossintéticos, utilizam a luz e água como fonte de energia para sintetizar seus alimentos a partir de dióxido de carbono, sendo que o produto dessa síntese se caracteriza por uma biomassa composta por polissacarídeos, proteínas, lipídeos e hidrocarbonetos (ANDRADE et al., 2008). Em consequência dessa constituição química, explica-se a vasta área de interesse nesses micro-organismos.

Esses micro-organismos podem ser cultivados em sistemas abertos ou fechados. O primeiro são sistemas nos quais as microalgas são produzidas em lagoas, tanques ou piscinas ao ar livre. Nessa forma de cultivo não é possível um controle apropriado de alguns parâmetros, tais como: intensidade solar, temperatura e homogeneidade de nutrientes. Já nos sistemas fechados é possível um maior controle dessas variáveis, possibilitando maiores eficiências fotossintéticas, porém apresentam maiores custos de instalação, operação e controle. Os fotobioreatores são sistemas fechados e se apresentam nas seguintes variedades: de placas, horizontal ou vertical, tubulares, cilíndricos, coluna de bolhas, tanques agitados e airlift (XU et. al., 2009).

O cultivo influencia a composição da microalga. Quando cultivadas em meios adequados, certas espécies de microalgas podem duplicar a sua biomassa diariamente, produzindo matéria seca com teor proteico superior a 50% (GOLDMAN, 1980). As condições de crescimento que afetam sua composição bioquímica são luz, temperatura, pH, salinidade e nutrientes (HU, 2013).

Dentro de cada área de interesse é primordial avaliar a constituição química da microalga, visto que as essas características variam conforme sua espécie e a forma

de cultivo. A TABELA 1 mostra a composição química de seis espécies de microalgas, com relação às proteínas, carboidratos e lipídeos.

TABELA 1. COMPOSIÇÃO DE DIFERENTES ESPÉCIES DE MICROALGAS EM BASE DE MASSA SECA.

Microalgas (espécies)	Proteína (%)	Carboidrato (%)	Lipídeo (%)
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	48	17	21
<i>Chlorella vulgaris</i>	41-58	12-17	10-22
<i>Porphyridium cruentum</i>	28-39	40-57	9-14
<i>Prymnesium parvum</i>	28-45	25-33	22-39
<i>Scenedesmus dimorphus</i>	8-18	21-52	16-40
<i>Scenedesmus obliquus</i>	50-56	10-17	12-14

FONTE: JAMBO ET AL. (2016), ADAPTADO.

Pode-se observar pelos dados da tabela que existem variações nas composições químicas entre as espécies de microalgas. É devido a essa diferença que se verifica as diversas aplicações e interesses para cada uma delas. Por exemplo, as espécies dos gêneros *Chlorella* e *Scenedesmus*, devido à constituição química, vêm sendo exploradas como fontes potenciais para a produção de lipídeos (MATA et al., 2010). Já no caso das microalgas que possuem alta concentração de carboidratos acabam interessando para a produção de bioetanol, como as espécies dos gêneros *Chlorella* sp., *Chlamydomonas* sp. e *Scenedesmus* sp. Além da área de biocombustíveis, as microalgas vêm sendo exploradas para a produção de outros produtos devido à presença de macro e micronutrientes, pigmentos, antioxidantes, vitaminas, sais minerais, carotenoides, entre outros constituintes. Essa composição irá depender do gênero e das condições de cultivo (DERNER et al., 2006).

Estima-se a existência de cerca de um milhão de espécies de microalgas, sendo que em média quarenta e quatro mil espécies estão sendo estudadas (ZORN et al., 2017). Dessa forma constata-se um amplo campo que ainda pode ser explorado.

Na indústria alimentícia as microalgas podem ser utilizadas como fonte de nutrientes para o preparo de alimentos, visto que apresentam em sua constituição química composições diferenciadas de ácidos graxos de cadeia longa, tais como ômega-3 e ômega-6 (PYLE et. al., 2008), além da alta concentração de proteínas e

carboidratos. A presença de carotenóides, ficobilinas, polissacarídeos, vitaminas e uma variedade de bioativos naturais faz com seja atrativo, de um modo geral, para fins funcionais e nutracêuticos (FONSECA, 2016).

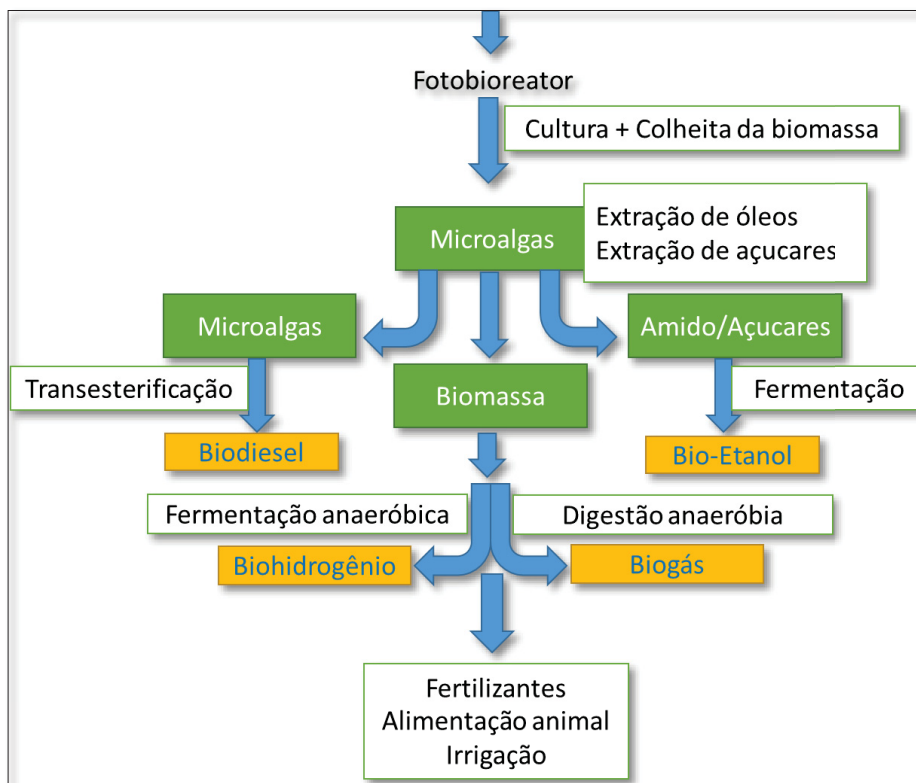
As microalgas também podem ser utilizadas na área de biocombustíveis.

## 2.2. MICROALGAS NA ÁREA DE BIOCOMBUSTÍVEIS

As microalgas podem ser utilizadas para produção de biomassa para obtenção de biocombustíveis tais como: bioetanol, biohidrogênio, biometano e biodiesel.

A figura 2 descreve as formas de obtenção de biocombustíveis através de microalgas, que será descrito nos próximos tópicos.

FIGURA 2. MICROALGAS - MATÉRIA PRIMA SUSTENTÁVEL PARA A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS



FONTE: REIS E GOUVEIA, 2013.

### 2.2.1. BIOETANOL

O etanol pode ser produzido a partir de diferentes tipos de biomassa, como as ricas em açúcar ou amido, e a biomassa lignocelulósica (Ogbonna et al.,2001). Algumas espécies de microalgas possuem elevados teores de carboidratos, tornando sua biomassa atrativa como matéria-prima para a produção de bioetanol.

O bioetanol para ser produzido precisa dos polissacáridos presentes no interior da microalga, logo para que isso ocorra é preciso que haja a ruptura celular para a liberação dos mesmos. Em seguida ocorre a sacarificação, transformando os polissacáridos em açúcares fermentescíveis para a fermentação (ANTUNES e SILVA, 2010). Entretanto a fermentação utilizando extrato de microalga ainda não está sendo um campo muito explorado, devido a essa dificuldade em extrair os açúcares presentes do interior celular.

Outra forma de obtenção do bioetanol é através da fermentação direta, pois as microalgas possuem essa capacidade de produzir etanol em condições de anaerobiose através do consumo dos açúcares armazenados intracelularmente. Este processo embora implique em gastos reduzidos de energia, visto que não requer processamento da microalga, ainda apresenta baixos rendimentos (PAULO, 2011).

### 2.2.2. BIOHIDROGÊNIO

O biohidrogênio pode ser produzido através de processos de biofotólise direta e indireta. A biofotólise direta ocorre na presença de luz solar, com a geração de hidrogênio e oxigênio, pela quebra da molécula de água. Já a biofotólise indireta ocorre na presença de CO<sub>2</sub> atmosférico, resultado da quebra da molécula de carboidrato. A produção de H<sub>2</sub> por via biológica pode ocorrer também por fermentação anaeróbia, ocorrendo a oxidação dos carboidratos na ausência de oxigênio (MIRA, 2012). O hidrogênio apresenta-se como uma alternativa atrativa para a substituição dos combustíveis fósseis, devido seu elevado potencial energético por unidade de massa, e também devido ao reduzido impacto ambiental em seu uso, sendo que no processo de combustão ocorre apenas a geração de energia e vapor de água (BAKKER et al., 2012).

### 2.2.3. BIOMETANO

O biometano é um biocombustível gasoso que pode ser produzido a partir de matéria orgânica através de dois processos, por digestão anaeróbia e liquefação hidrogenal.

A vantagem desse processo é o fato de poder ser produzido utilizando-se toda a constituição orgânica da biomassa da microalga, incluído a fração residual (COONEY, 2007). Outro fator atrativo é que a produção de biometano dispensa a secagem e o pré-tratamento químico da matéria prima, além de apresentar baixo gasto energético e não gerar muitos resíduos (HENRARD et al., 2011).

### 2.2.4. BIODIESEL

Os óleos em sua forma in natura não são recomendados para o uso direto como combustíveis devido à sua alta viscosidade, que pode vir a gerar problemas operacionais tais como diminuição da eficiência de lubrificação, obstrução dos filtros de óleo e bicos injetores, comprometimento da durabilidade do motor e aumento em seus custos de manutenção. Devido a esses fatores a reação de transesterificação se apresenta como uma solução para redução da viscosidade, sendo que o produto dessa reação são os monoésteres alquílicos com viscosidade próximas à do óleo diesel de petróleo (RAMOS et al., 2003). Esses monoésteres constituem o que se chama de biodiesel, que já é utilizado como o substituto natural e renovável do diesel de petróleo.

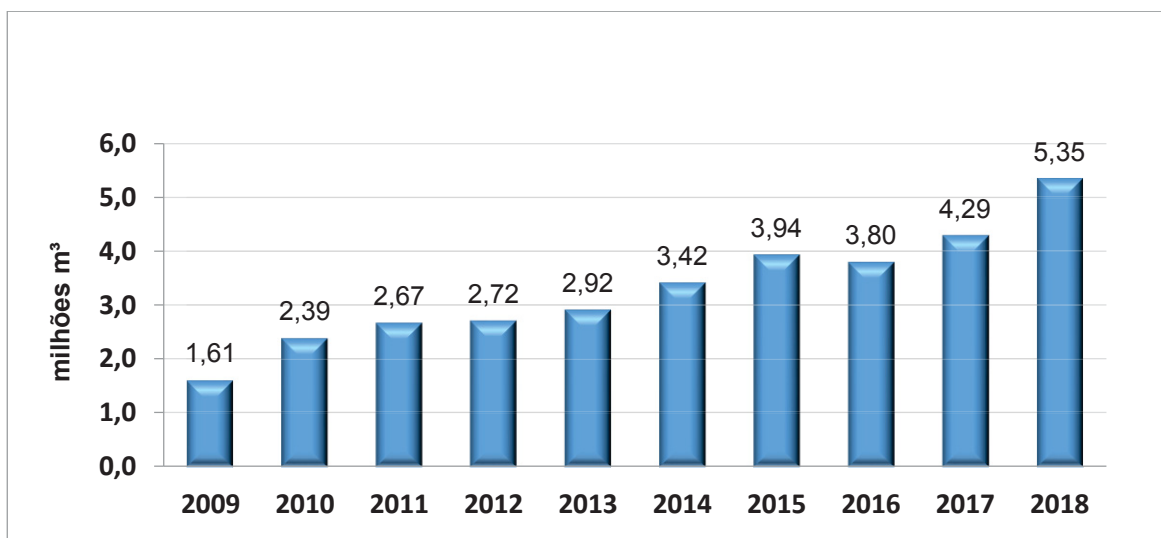
O biodiesel pode ser produzido pela alcoólise (transesterificação em meio básico) de óleos vegetais e/ou gorduras animais ou pela esterificação de ácidos graxos, empregando alcoóis mono-hidroxilados de cadeia curta na presença de um catalisador que pode ser homogêneo, heterogêneo ou enzimático (KUCEK et al., 2017).

Assim como as oleaginosas, muitas microalgas são ricas em triacilglicerídeos, que são os constituintes de óleos e gorduras, os quais podem ser convertidos em ésteres metílicos de ácidos graxos para produção de biodiesel (DEMER, 2006).

No cenário nacional a produção de biodiesel encontra-se em ascensão, visto que vem se inserindo cada vez mais na composição energética brasileira, devido a um conjunto de políticas governamentais. A mais recente alteração aconteceu em setembro de 2019, em que a Agência Nacional do Petróleo (ANP) estipulou através do despacho nº 621 que o percentual mínimo de biodiesel a ser acrescido ao óleo diesel comercializado no país passa-se de 10 para 11%. Essa nova exigência impulsiona ainda mais a produção de biodiesel.

A FIGURA 3 mostra a evolução da produção do biodiesel de 2009 até 2018.

FIGURA 3. EVOLUÇÃO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.



Fonte: ANP/SPC (2018)

É possível verificar através do gráfico da FIGURA 3 a evolução na produção de biodiesel de 2009, ano em que o óleo diesel comercializado em todo o Brasil continha 4% de biodiesel crescente, até o ano de 2018 que exigência passou a ser de 10%.

O biodiesel é produzido e consumido no mercado doméstico, sendo comercializado por meio dos leilões da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A indústria brasileira de biodiesel possui uma capacidade instalada de 7,7 bilhões de litros/ano, havendo, portanto, espaço para crescimento na sua utilização (CARRARO, 2019).

## 2.3.MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEOS DE MICROALGAS

Para a obtenção do óleo, que constitui a matéria-prima para a fabricação do biodiesel, é necessário efetuar sua extração, sendo que um dos principais desafios é retirar o maior teor lipídico presente nas microalgas. Várias técnicas foram desenvolvidas para a extração do óleo presente na biomassa, dentre eles pode-se citar a prensagem mecânica, homogeneização, extração com solvente, extração com fluido supercrítico, extrações enzimáticas, extração por ultrassom e choque osmótico (CHISTI, 2008).

### 2.3.1. HOMOGENIZAÇÃO

O método de homogeneização celular envolve a passagem forçada da biomassa através de um orifício, criando uma rápida mudança de pressão, bem como um alto cisalhamento líquido (GREENWELL et al., 2010). Em um estudo com diferentes formas de extração Galvão (2013) avaliou a importância dessa etapa para a homogeneização da amostra, visto que ensaios que não tiveram essa etapa de tratamento acabaram tendo uma grande variabilidade nos resultados.

### 2.3.2. PRENSAGEM MECÂNICA

Envolve a extração dos materiais do interior das células, através da ruptura da parede celular. A vantagem dos processos mecânicos se encontra no fato de não oferecer a contaminação química no tratamento das algas, preservando a funcionalidade do material intracelular. (GREENWELL et al., 2010)

Esse processo apresenta como vantagem sua fácil manipulação e o fato de não necessitar de uso de solventes que possam ser nocivos, entretanto é um processo lento e que demanda grande quantidade de amostras (SILVA, 2013)

### 2.3.3. EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO

Utiliza fluidos supercríticos, estado no qual os componentes podem se comportar tanto como líquido quanto como gás, gerando um aumento de solvatação quando estão acima de seus pontos críticos de temperatura e pressão. Através dessa forma de extração é possível produzir extratos purificados isentos de solvente que possam vir a gerar resíduos nocivos (SAHENA et al., 2009). O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é comumente escolhido devido a sua temperatura e pressão críticas serem relativamente baixas, 31,1 °C e 72,9 atm, respectivamente (COONEY et al., 2009). É possível aumentar a eficiência de extração através da adição de co-solventes, como no caso de extração utilizando o CO<sub>2</sub> supercrítico em conjunto com etanol como co-solvente, gera-se um aumento da polaridade e viscosidade do fluido, melhorando o efeito de solvatação (MENDIOLA et al., 2007).

Entretanto para extrações com biomassa úmida a extração supercrítica não se apresenta como um método recomendado, visto que a umidade atua como uma barreira contra a difusão de fluido de extração, reduzindo o tempo de contato entre o solvente e a amostra. Para essa metodologia é recomendada o uso da biomassa seca (SAHENA et al., 2009).

#### 2.3.4. EXTRAÇÃO ENZIMÁTICA

Consiste no uso de enzimas para quebrar paredes celulares de espécies de microalgas para liberar o conteúdo celular, tem o potencial de interromper parcial ou totalmente as células com dano mínimo ao produto interno, sem contaminar o óleo de interesse. Para projetar um procedimento enzimático eficaz para a hidrólise das células microbianas, é necessário determinar sua composição e, com a escolha da enzima apropriada, é possível otimizar as condições de extração, melhorando o rendimento de óleo extraído (SOTO et al., 2007).

Esse método apresenta-se como uma solução para melhorar a extração do óleo de microalgas, visto que alteram a estrutura celular, facilitando o processo de extração. Entretanto a extração enzimática requer uma estratégia específica para cada caso e possui maior custo quando comparado com a extração com solvente (FU et al., 2010).

### 2.3.5. EXTRAÇÃO POR ULTRASSOM

Baseia-se na propagação das ondas ultrassônicas e das forças de cavitação resultantes, onde as bolhas geram ondas de choque de forma intensa e gerar pressão local causando a ruptura dos tecidos, favorecendo a liberação de substâncias intracelulares no solvente (GOULA, 2013).

Esse método apresenta a vantagem gerar um tempo reduzido de extração, além do fato da redução de solventes devido a ruptura da parede celular, facilitando o processo de captação do óleo. Outro fator positivo é a simplicidade do equipamento, que caracteriza-se por um banho ultrassônico, que nada mais é que um sonificador. A limitação da extração por ultrassom encontra-se no alto consumo de energia e a aplicação do processo em larga escala (SILVA, 2013).

### 2.3.6. EXTRAÇÃO POR CHOQUE OSMÓTICO

Faz uso de uma redução abrupta de pressão osmótica, que pode causar a ruptura das paredes das células das microalgas em solução. O choque osmótico é usado para liberar componentes celulares, tais como o óleo (MOHEIMANI, 2005).

### 2.3.7. EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

Nesse método os lipídeos são extraídos sem aquecimento e pode ser utilizado em produtos secos e úmidos. As principais metodologias que utilizam essa forma de extração são as de Folch et al. (1957) e Bligh e Dyer (1959). Nessas técnicas de extração a frio é possível garantir a qualidade da fração lipídica, sem que ocorra degradação térmica.

O método de Folch et al. (1957) utiliza, primeiramente, uma mistura de clorofórmio e metanol (na proporção em volume de 2:1), seguida pela adição de solução de cloreto de potássio, visando uma melhor separação das fases (FOLCH et. al., 1957).

O método Blich e Dyer (1959) consiste de uma mistura de três solventes, clorofórmio, metanol e água, formando um sistema bifásico entre um solvente polar e apolar, gerando duas fases uma orgânica com os lipídeos totais e a outra aquosa contendo outros componentes, tais como as proteínas e carboidratos (BLIGH e DYER, 1959).

A extração com solvente é obtida pelo contato do material orgânico com um solvente em ebulição, sendo que a extração Soxhlet é a metodologia mais utilizada. Este método consiste em um aparato que utiliza refluxo de solvente em um processo intermitente (SOXHLET, 1879). A amostra permanece em contato com o mesmo durante todo o tempo do processo, que pode variar de 1 até 72 horas (MIGUEL, 1989). Essa metodologia é um dos métodos mais utilizados para extração de óleo devido a sua grande eficiência utilizando as matrizes vegetais e animais (LUQUE e GARCÍA, 1998) Uma das desvantagens do método é o gasto excessivo de solvente, além da degradação térmica e arraste de outros componentes apolares na fase solvente (CASTRO et al., 1998).

Para garantia de eficiência dessa metodologia é preciso avaliar as variáveis do processo, tais como natureza e polaridade do solvente, ligação dos lipídeos com outros componentes, circulação do solvente, tamanho das partículas, umidade da amostra, velocidade de refluxo e quantidade relativa de solvente (CECCHI, 2003).

## 2.4.COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO

Mercer e Armenta (2011) elaboraram um artigo de revisão sobre progressos na extração de óleo de microalga, nesse trabalho foi realizado um estudo comparativo das vantagens e desvantagens dos métodos mais conhecidos de extração, listados na TABELA 2.

TABELA 2. VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS MÉTODOS MAIS CONHECIDOS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE MICROALGA

<b>Método de Extração</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Limitações</b>	<b>Referências</b>
---------------------------	------------------	-------------------	--------------------

<b>Por pressão</b>	Fácil uso, sem solvente envolvido	Grande quantidade de amostras requeridas, processo lento	POPOOLA et al., 2006
<b>Solvente de extração</b>	Solvente são relativamente baratos; os resultados são reprodutíveis	A maioria dos solventes orgânicos são altamente inflamáveis e/ou tóxicos	HERRERO et al., 2004 e GALLOWAY et al., 2004
<b>Extração com fluido supercrítico</b>	Não tóxicas (sem resíduo de solvente orgânico nos extratos); solvente verde; operação não inflamável e simples	Alto consumo de energia; Caro/difícil de aumentar a escala	MACÍAS-SÁNCHEZ et al., 2005 e PAWLISZYN, 1993
<b>Extração ultrassônica</b>	Tempo de extração reduzido; consumo reduzido de solvente; maior penetração do solvente nos materiais celulares, liberação aprimorada do conteúdo celular	Alto consumo de energia; difícil de aumentar a escala	LUQUE-GARCÍA e CASTRO, 2003 e MARTIN, 1993

FONTE: MERCER E ARMENTA (2011)

Como é possível verificar pelo estudo comparativo elaborado por Mercer e Armenta (2013), cada método possui suas vantagens e desvantagens em algum aspecto. Cabe analisar os fatores mais críticos para cada situação e a matéria prima utilizada. Por exemplo, se no processo em questão for utilizada grande quantidade de matéria prima e houver a exigência de curto período de produção, não é indicado a extração por pressão, visto que essas são suas limitações.

## 2.5.SOLVENTES DE EXTRAÇÃO

MUBARAK, et al (2015) elaboraram um estudo bibliográfico comparando os diferentes solventes de extração por Soxhlet, relacionando com seus rendimentos lipídicos. A TABELA 3 apresenta as informações relacionadas a esse estudo para uma mesma espécie de microalga (*Nannochloropsis oculata*) nas condições de operação de 40 °C, pressão de 0,1 MPa, em um tempo de extração de 18 horas.

TABELA 3. RENDIMENTO LIPÍDICO PARA DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRAÇÃO PARA UMA MESMA ESPÉCIE DE MICROALGA PELO MÉTODO SOXHLET (*Nannochloropsis oculata*)

Solvente Utilizado	Rendimento Lipídico (%)	Referência
diclorometano	9	LIAU et. al., 2010
n-hexano	5,79	LIAU et. al., 2010
etanol	40,9	LIAU et. al., 2010
éter de petróleo	8,2	CONVERTI et. Al., 2009

FONTE: MUBARAK ET AL., (2014), ADAPTADO.

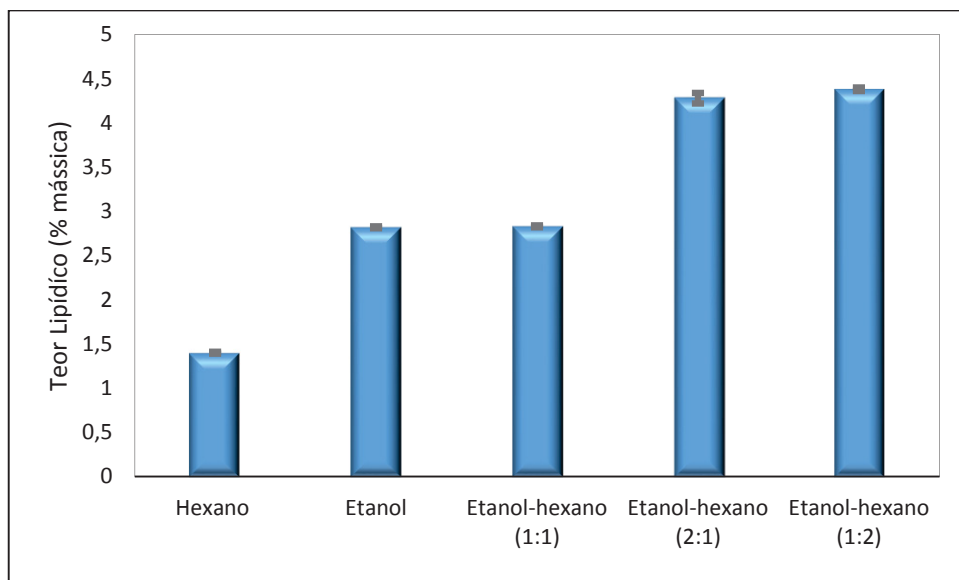
Considerando a tabela constata-se que para um mesmo método de extração (Soxhlet), utilizando a mesma espécie de microalga, conseguimos o maior rendimento lipídico utilizando o etanol como solvente, em segundo lugar foi através de diclorometano e em último foi com o n-hexano.

Pelo estudo anterior foi possível analisar a influência do solvente de forma individual, mas é interessante também analisar se existe diferença se executadas as extrações com as misturas de solventes.

Escorsim et al.(2018) estudaram o rendimento de diferentes solventes e suas misturas para a extração de óleo da microalga *Acutodesmus obliquus* usando diferentes misturas de etanol e hexano, as respectivas razões estudadas foram: 1: 1, 2: 1 e 1: 2 (vol / vol). Foi constatado que as misturas de solventes resultaram em um melhor rendimento que os solventes puros, sendo que a razão 1:2 (etanol;hexano) foi a que apresentou o melhor desempenho.

Na FIGURA 4 encontram-se os resultados do percentual mássico extraídos de lipídeos para os diferentes solventes e suas misturas, utilizando ultrassom e executados até um período de duas horas.

FIGURA 4. LIPÍDEOS EXTRAÍDOS VIA UTRASSOM.



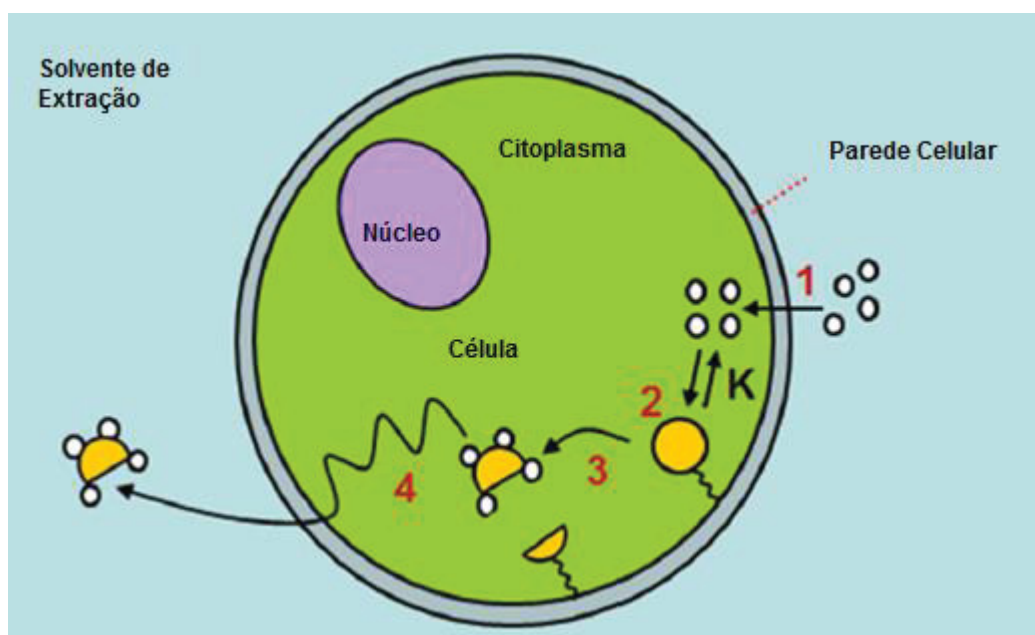
FONTE: ESCORSIM ET AL., 2018, ADAPTADO.

Pelos teores extraídos demonstrados na FIGURA 4 é possível verificar que as combinações dos solventes extraem melhor do que os respectivos componentes puros. Entre as misturas observa-se que a combinação 1:2 de etanol-hexano (v:v) foi a que apresentou uma maior extração de lipídeos.

## 2.6. MODELAGEM DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO POR SOLVENTE

Halim et. al. (2014) elaboraram um estudo cinético que avalia a extração de óleo da microalga úmida, oriunda de diferentes meios de cultivo, utilizando misturas dos seguintes solventes orgânicos: metanol/água e hexano/isopropanol/água, variando de 6% a 60% em volume de água. O modelo mecanicista baseou-se na transferência de massa do lipídio da célula da microalga até o solvente de extração, conforme demonstrado FIGURA 5. O método de extração utilizado nesse estudo foi o Soxhlet.

FIGURA 5. FIGURA ESQUEMÁTICA DO MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

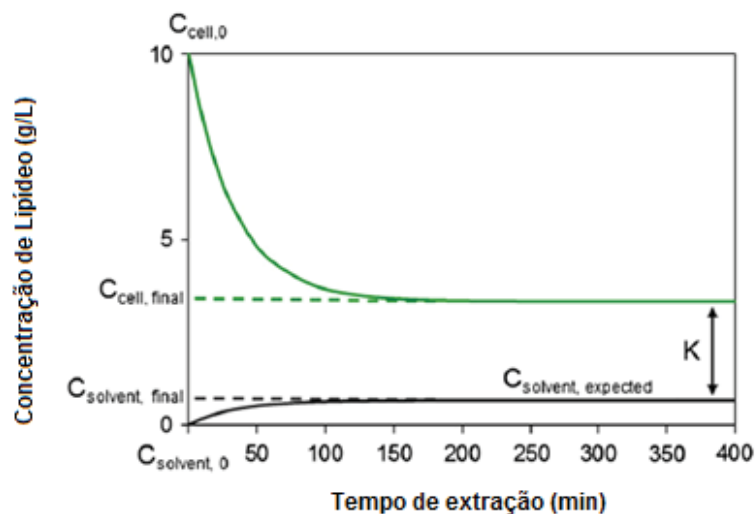


FONTE: HALIM ET. AL. (2014).

Pela representação da FIGURA 5 observa-se os processos considerados no modelo. Em (1) o solvente entra por processos difusionais no interior da microalga, através da membrana celular, no interior da célula (2) chega até as moléculas de lipídeos, solvatando a macromolécula (3). E por fim, essa estrutura difunde-se para o exterior celular (4).

Para o desenvolvimento da modelagem cinética os autores fizeram algumas ponderações, tais como considerar que os lipídeos intracelulares estão ligados à membrana, que as células são esferas de lipídios e todas possuem a mesma concentração inicial de lipídeos. O solvente difunde no interior das células e interage com o lipídio, formando um complexo solvente-lipídeos que será transferido para a fase líquida. A velocidade pela qual o solvente de extração difunde-se na célula é regida pelo coeficiente de transferência de massa, determinando a velocidade total de transferência de massa da célula para o solvente de extração. A FIGURA 6 mostra o gráfico obtido com o modelo cinético previsto por HALIM et.al. (2014)

FIGURA 6. MODELO CINÉTICO PARA A EXTRAÇÃO DE LIPÍDIOS DE MICROALGAS



FONTE: HALIM ET. AL. (2014), ADAPTADO.

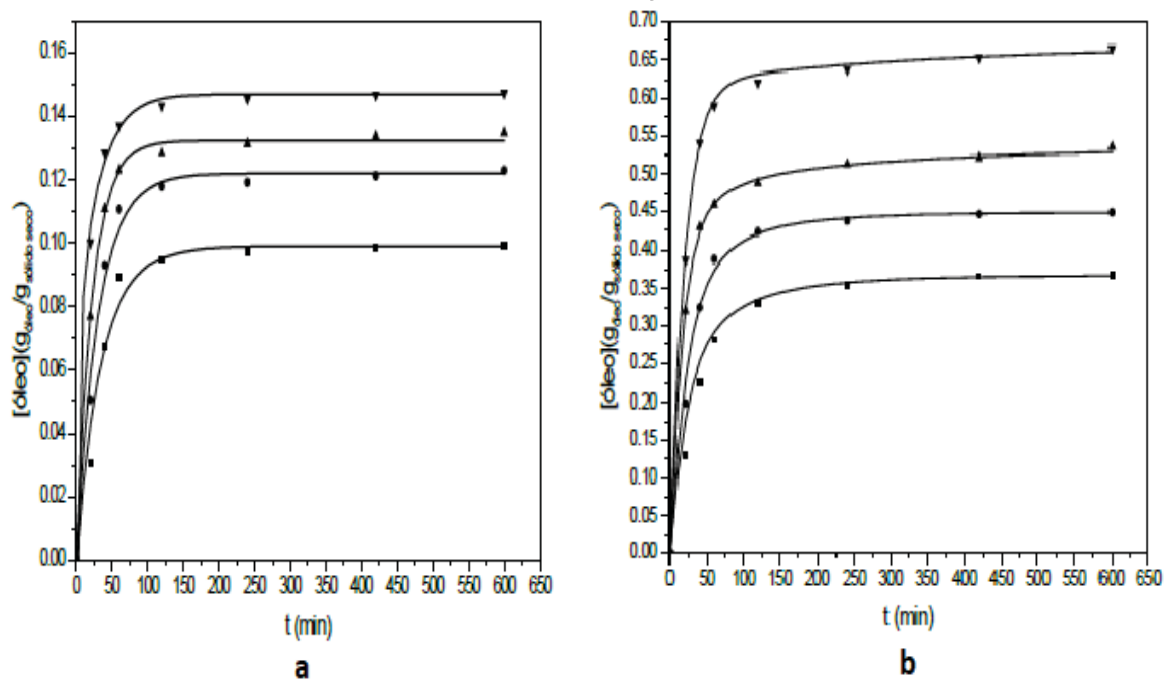
A curva decrescente trata da variação da concentração de lipídeo na célula ( $C_{cell}$ ) de microalga, a curva crescente representa a variação da concentração de lipídeo no solvente de extração ( $C_{solvent}$ ). No final da extração,  $C_{cell}$  e  $C_{solvent}$  convergem para uma situação de equilíbrio onde não há mais força motriz para qualquer transferência bruta de massa lipídica. Nesta fase estacionária, concentração lipídica bruta do solvente de extração atingiu seu valor esperado (HALIM et. al., 2014).

Um trabalho de modelagem de extração de óleo de microalgas utilizando fluido supercrítico, foi desenvolvido por Sovová et. al. (2016) que avaliaram a modelagem da cinética de extração com ênfase no extrato de dessorção. Outro estudo relacionado à extração de óleo de microalgas foi realizado por Mouahid et. al (2013) baseado no trabalho de H. Sovová (2005), que desenvolveu um modelo matemático para a extração de óleo de plantas e legumes através de fluido supercrítico. Mouahid et. al.(2013) demonstraram que o modelo de H. Sovová (2005) pode ser adaptado para a aplicação com microalgas visto que obtiveram um bom acordo com os valores experimentais, com desvio entre 0,5 e 10,2%.

Visto o bom ajuste obtido pelo estudo de Mouahid et. al. (2013), foi pesquisado outras fontes bibliográficas que utilizavam diferentes substratos, como por exemplo, o trabalho de Galvão et. al. (2013) que correlacionou os resultados experimentais da extração do óleo da polpa de abacate com um modelo matemático que considera que o processo de extração ocorre por dois fenômenos; primeiro o óleo que está na

superfície do sólido é rapidamente solubilizado pelo solvente (lavagem) e segundo o óleo residual é removido do interior do sólido por processo difusional. O processo difusional ocorre com duas contribuições; a primeira, mais rápida, trata da remoção do óleo do interior de células que se encontram rompidas e a segunda, lenta, que trata da remoção do óleo do interior de células intactas. A FIGURA 7 foi apresentada por Galvão et. al. (2013) para a extração de lipídeos utilizando metanol e etanol como solventes.

FIGURA 7. COMPORTAMENTO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO COM METANOL (a) E ETANOL (b) EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA TEMPERATURA DE EXTRAÇÃO: 283 K, 293 K, 303 K E 313 K



FONTE: GALVÃO ET. AL., 2013.

Os gráficos tratam da razão de óleo extraída ( $g_{óleo}/g_{sólido\ seco}$ ) em função do tempo (minutos). Pode-se verificar pelos gráficos que as extrações em ambos apresentaram o mesmo comportamento, grande variação até os 50 minutos em seguida uma etapa mais lenta que ocorre até sua completa estabilização até os 600 minutos. Nota-se, entretanto, que houve diferença quanto aos valores de óleo extraído entre os solventes. Para a extração com metanol chegou-se a um valor de 0,15, já com etanol a razão extraída foi de aproximadamente 0,65. Verifica-se também que a curva obtida com o modelo proposto pelo autor teve um bom ajuste com os valores experimentais.

De acordo com a revisão apresentada foi possível observar que existem diversos trabalhos sobre modelagem de extração de óleo, porém a maioria avalia diferentes substratos, os que pesquisaram a extração através de microalgas utilizaram processos diferentes de extração, tais como extração com solventes supercríticos, extração com diferentes solventes orgânicos ou utilizaram algum pré-tratamento para otimizar o processo. Outro fator que ainda não foi avaliado é a modelagem que representa a influência do solvente no processo de extração, e a sinergia da interação entre os solventes hexano e etano, visto que quando utilizados em conjunto apresentam melhor rendimento de extração do que obtido com as extrações com os componentes puros.

### **3. JUSTIFICATIVA**

Como já apresentado na fundamentação teórica, as microalgas destacam-se como uma promissora alternativa energética, visto que podem ser utilizadas em várias rotas de produção de biocombustíveis, além de gerar subprodutos que possuem alto valor agregado, considerando que a composição residual de sua biomassa apresenta uma rica constituição bioquímica.

Relacionado a seu uso como biocombustível e suas rotas de produção, a microalga se destaca como matéria prima para a fabricação de biodiesel, tornando essencial a extração do óleo presente em sua constituição. A extração, por sua vez, destaca-se como uma etapa estratégica e valiosa para o desenvolvimento de processos com custo efetivo e eficiente, analisando que um dos grandes gargalos para a produção de microalgas é o alto custo de produção e que uma das etapas de maior custo é a extração. Torna-se essencial o desenvolvimento de um modelo matemático preditivo que permita otimizar as condições de processo.

Para o processo de extração do óleo de microalgas diferentes métodos são citados na literatura. Neste trabalho o método escolhido foi à extração a quente com solventes, por sua praticidade e simplicidade, além do conhecimento já existente dentro do grupo de pesquisa (NPDEAS) sobre a funcionalidade dessa metodologia de extração. Dentro da literatura levantada foi verificado que existem modelos

matemáticos para a extração com solventes, entretanto os estudos não incluem em seus modelos os princípios que justificam a diferença de comportamento apresentado para as misturas de solventes, em especial para a mistura de hexano-etanol que foi o solvente utilizado na pesquisa.

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1. OBJETIVO GERAL**

O objetivo desta pesquisa foi elaborar e validar experimentalmente um modelo simplificado para extração de lipídios de microalgas através da mistura de solvente hexano e etanol.

### **4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Para atingir o objetivo geral descrito anteriormente, definem-se os seguintes objetivos específicos:

- a) Obtenção de dados experimentais de extração de lipídeos através da mistura de solventes hexano e etanol.
- b) Obtenção de dados experimentais de extração de lipídeos através de hexano puro.
- c) Desenvolvimento do modelo matemático;
- d) Ajuste e validação experimental do modelo matemático;
- e) Análise paramétrica e otimização do sistema;

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1. OBTENÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

As microalgas utilizadas no processo de extração foram produzidas pelo NPDEAS e pertencem espécie *Acutodesmus obliquus*, que é originalmente encontrada na água da rede de abastecimento local, da cidade de Curitiba, Estado do Paraná, Brasil. Essa espécie conseguiu se manter no clima variável, o que explica o motivo de sua escolha entre as demais algas.

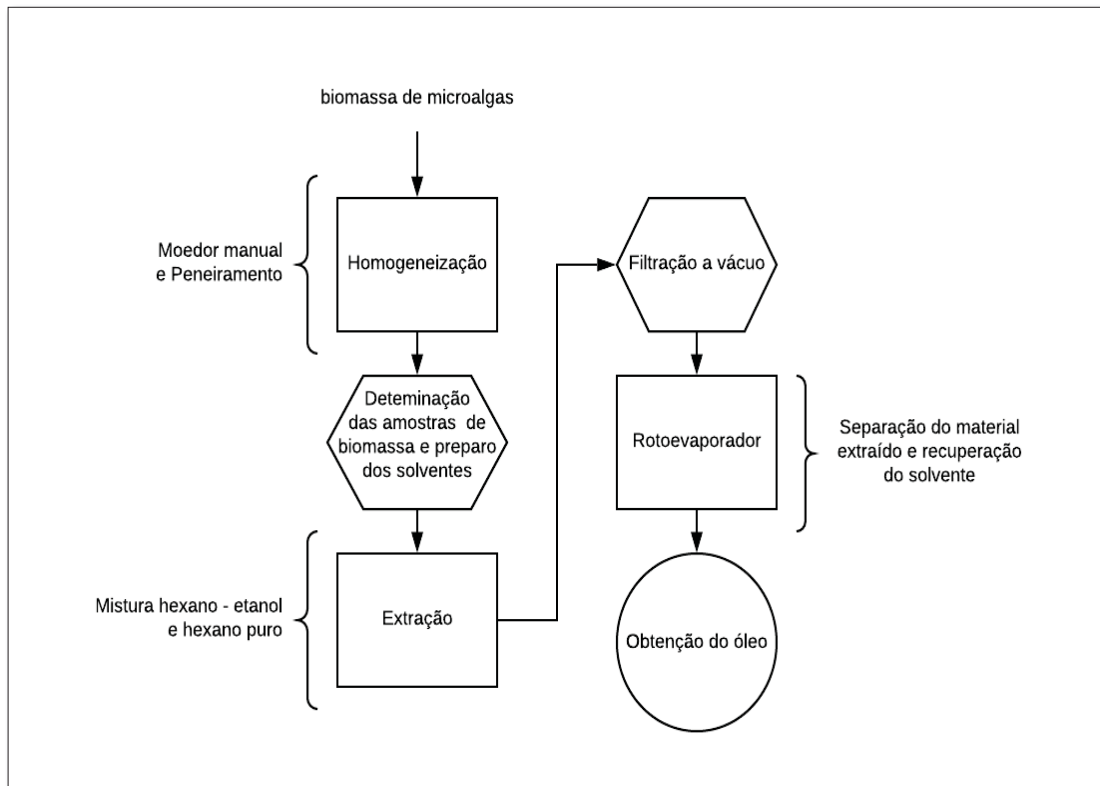
A microalga utilizada na extração foi obtida depois de 15 dias de cultivo nos fotobiorreatores. Após o cultivo, a biomassa de microalgas foi pré-floculada, eliminando mais de 90% da água presente no meio de cultivo. Então, o material pré-floculado é submetido à centrifugação, obtendo-se uma pasta com teor de umidade de aproximadamente 70%. Esse material é seco em uma estufa com temperatura controlada e ar corrente até um teor de umidade inferior a 10%.

Todo esse processo do cultivo até a obtenção da biomassa de microalgas seca foi desenvolvido pela equipe do NPDEAS.

A biomassa seca foi extraída para a obtenção dos dados experimentais necessários. Essa etapa de extração foi dividida em duas condições diferentes e cada uma delas foi realizada em triplicata. Para a primeira condição experimental a proporção em volume foi de 30% de etanol e 70% de hexano. Na segunda condição utilizou-se hexano puro.

Para a obtenção dos dados experimentais de extração foram seguidas as etapas descritas no fluxograma da FIGURA 8.

FIGURA 8. FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL



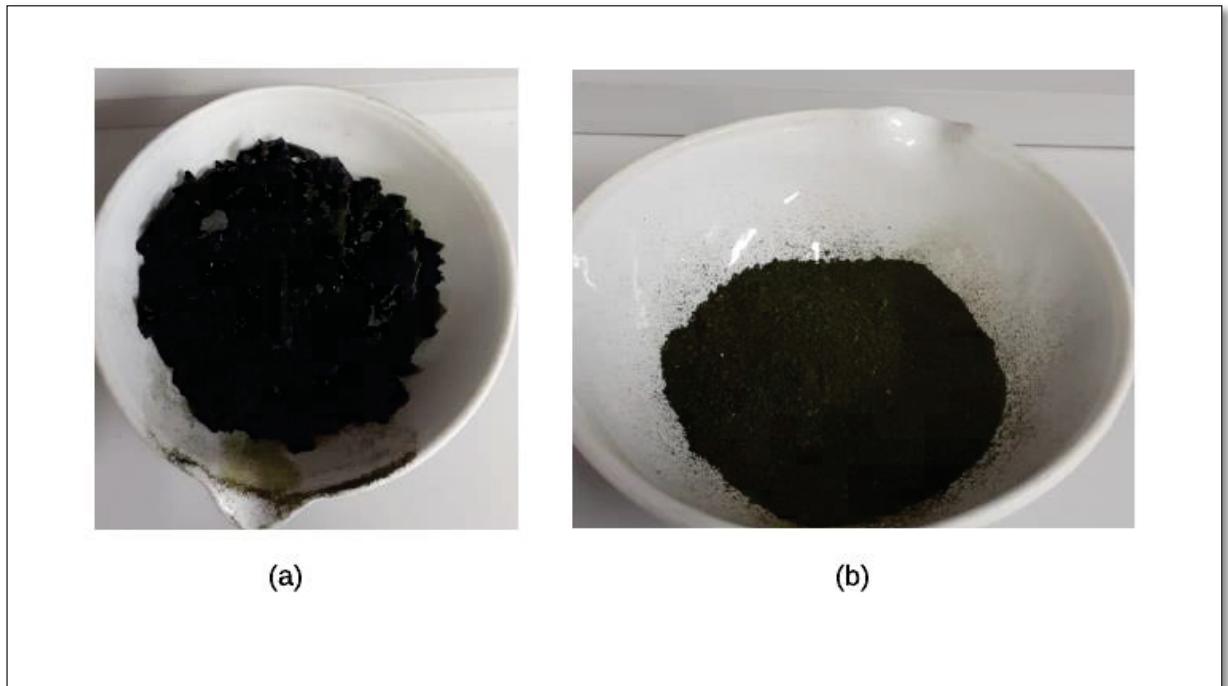
FONTE: A AUTORA (2020)

### 5.1.1. HOMOGENEIZAÇÃO

Antes de realizar a extração da fração lipídica da biomassa de microalga, procedeu-se um pré-tratamento da amostra para alcançar um rendimento mais eficiente de extração. Essa etapa busca um enfraquecimento da parede celular e também caracteriza-se por homogeneizar melhor a amostra.

Assim, a biomassa foi processada em um moinho de café da marca Moulinex. Em seguida foi realizado um peneiramento para separação da fração mais fina. A FIGURA 9 mostra o aspecto da amostra após a etapa de homogeneização.

FIGURA 9. ASPECTO DA MICROALGA SECA (A) ANTES DO PROCESSO DE HOMEGEINIZAÇÃO E (B) APÓS A ETAPA DE HOMOGENEIZAÇÃO.



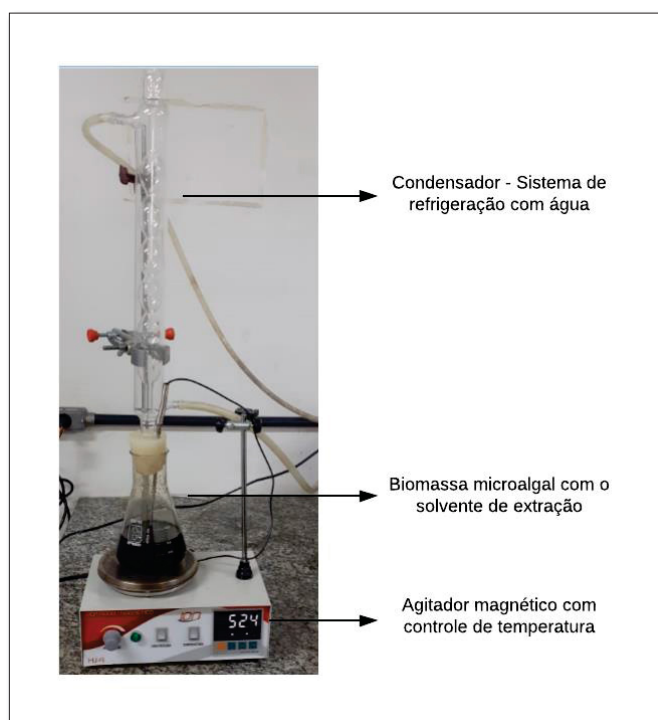
FONTE: A AUTORA (2020)

### 5.1.2. EXTRAÇÃO

Cada extração utiliza 50 gramas de biomassa de microalga seca para 250 ml de solvente.

Esta etapa foi realizada através de um aparato experimental demonstrado na FIGURA 10. Caracteriza-se por uma extração com agitação da mistura, obtida através de um agitador magnético com aquecimento ajustado para a temperatura de 60 °C, um condensador de vidro Graham e um sistema de refrigeração com água.

FIGURA 10. APARATO EXPERIMENTAL MONTADO PARA A EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE MICROALGA.



FONTE: A AUTORA (2020)

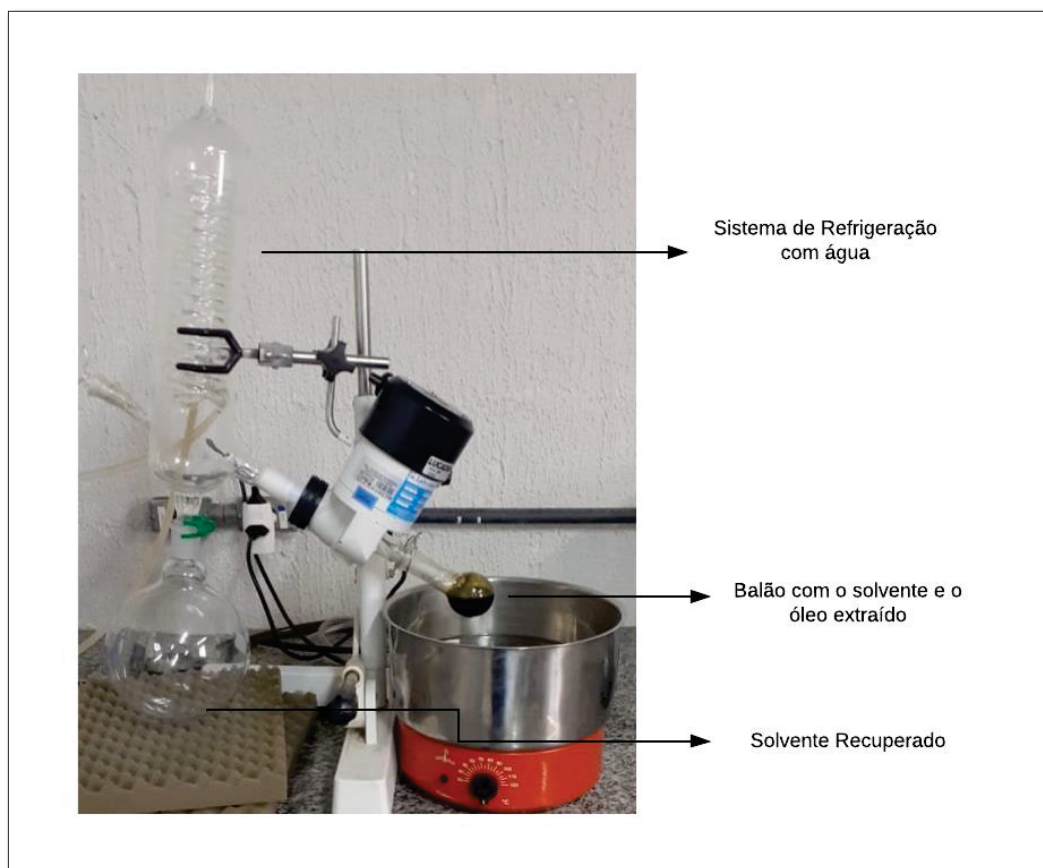
### 5.1.3. FILTRAÇÃO

Depois de realizadas as extrações nos tempos pré-determinados, a mistura é filtrada em um aparato constituído de um Kitasato acoplado em uma bomba à vácuo. A fase líquida filtrada é encaminhada para um rotaevaporador.

### 5.1.4. EVAPORAÇÃO ROTATIVA

A mistura filtrada é levada ao rotaevaporador para separação do óleo do solvente de extração, como demonstrado na FIGURA 11.

FIGURA 11. ROTAIEVAPORADOR PARA A SEPARAÇÃO DO ÓLEO DO SOLVENTE DE EXTRAÇÃO



FONTE: A AUTORA (2020)

O processo envolve etapas de evaporação e condensação, separando o solvente do lipídeo de interesse e utilizando água como fluido refrigerante.

A mistura proveniente da etapa de filtração fica retida em um balão de vidro de 25 ml e permanece contido no banho de aquecimento entre as temperaturas de 30 e 40 °C para a separação do hexano. Para a separação do etanol, a temperatura do banho de aquecimento, varia entre 60 e 70 °C. A bomba centrífuga do ejetor é acionada fornecendo uma pressão de aproximadamente 400 mmHg e o balão de vidro opera a rotações de 120 rpm.

### 5.1.5. DETERMINAÇÃO DA MASSA DE LIPÍDEO EXTRAÍDO

Na fase de evaporação rotativa o balão de vidro acoplado ao rotaevaporador foi previamente pesado ( $m_{vazio}^b$ ). Nos términos das operações de separação os frascos contendo o óleo extraído eram encaminhados a estufa para garantir que todo o solvente remanescente fosse vaporado. Na sequência o balão contendo o conteúdo lipídico é pesado ( $m_{cheio}^b$ ). A massa de lipídeo extraído para cada tempo de extração ( $m_{lip}^t$ ) é obtida através da equação 1:

$$m_{lip}^t = m_{cheio}^b - m_{vazio}^b \quad (1)$$

As representações das massas de lipídeo extraídas através da mistura de solventes e os tempos pré-determinados de extração são definidas na TABELA 4.

TABELA 4. REPRESENTAÇÕES DAS MASSAS DE LIPÍDEO EXTRAÍDAS ATRAVÉS DA MISTURA DE SOLVENTES

Massa extraída (g)	Tempo de extração (min)
$m_{lip}^{15}$	15
$m_{lip}^{30}$	30
$m_{lip}^{45}$	45
$m_{lip}^{60}$	60
$m_{lip}^{75}$	75
$m_{lip}^{120}$	120
$m_{lip}^{180}$	180

FONTE: A AUTORA (2020)

As representações das massas de lipídeo extraídas através do hexano puro e os tempos pré-determinados de extração são definidas na TABELA 5:

TABELA 5. REPRESENTAÇÕES DAS MASSAS DE LIPÍDEO EXTRAÍDAS ATRAVÉS DO HEXANO PURO

Massa extraída (g)	Tempo de extração (min)
$m_{lip}^{30}$	30
$m_{lip}^{45}$	45
$m_{lip}^{60}$	60
$m_{lip}^{120}$	120

FONTE: A AUTORA (2020)

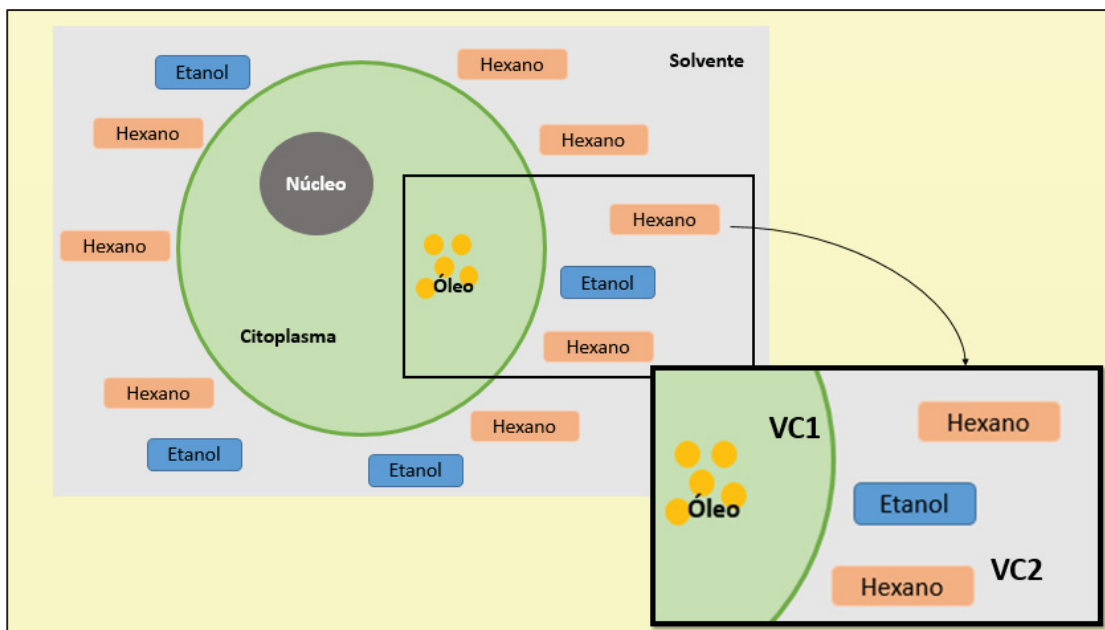
## 5.2. DESENVOLVIMENTO DO MODELO

Para o desenvolvimento do modelo foram consideradas as seguintes hipóteses simplificadoras:

- Consideramos a mistura como sendo uma mistura perfeita em cada volume de controle.
- Temperatura homogênea.
- Transferência de massa por convecção entre os volumes de controle.
- O equilíbrio é calculado através de isoterma multicomponente de Langmuir.
- O lipídeo precisa ser complexado com etanol e hexano para se tornar móvel;

A FIGURA 12 apresenta os volumes de controle utilizados no modelo matemático, considerando a célula de microalga rodeada pelo solvente de extração. VC1 representa o interior da microalga, na qual as moléculas de óleo se encontram e VC2 representa o exterior da célula, no qual se encontra o solvente.

FIGURA 12. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS VOLUMES DE CONTROLE PARA O DESENVOLVIMENTO DO MODELO MATEMÁTICO



FORNE: A AUTORA (2020)

Determinou-se as concentrações de equilíbrio dos solventes hexano ( $C_{hex}^*$ ), do etanol ( $C_{et}^*$ ) e do complexo lipídeo-solvente ( $C_{lipc}^*$ ) através das equações 2, 3 e 4, respectivamente:

$$C_{hex}^* = \frac{k1_{hex} \cdot [hex]_{solv}}{(1 + k_{hex} \cdot [hex]_{solv} + k_{et} \cdot [et]_{solv} + k_{óleo} \cdot [lipc]_{solv})} \quad (2)$$

$$C_{et}^* = \frac{k1_{et} \cdot [et]_{solv}}{(1 + k_{hex} \cdot [hex]_{solv} + k_{et} \cdot [et]_{solv} + k_{óleo} \cdot [lipc]_{solv})} \quad (3)$$

$$C_{lipc}^* = \frac{k1_{lipc} \cdot [lipc]_{solv}}{(1 + k_{hex} \cdot [hex]_{solv} + k_{et} \cdot [et]_{solv} + k_{lipc} \cdot [lipc]_{solv})} \quad (4)$$

$k1_{hex}$  - Constante de capacidade de adsorção de Langmuir para o hexano (-);

$k_{1_{et}}$  - Constante de capacidade de adsorção de Langmuir para o etanol (-);

$k_{1_{lipc}}$  - Constante de capacidade de adsorção de Langmuir para o complexo lipídeo-solvente (-);

$k_{hex}$  - Constante de Langmuir para o hexano (mL/g);

$k_{et}$  - Constante de Langmuir para o etanol (mL/g);

$k_{lipc}$  - Constante de Langmuir para o complexo lipídeo-solvente (mL/g);

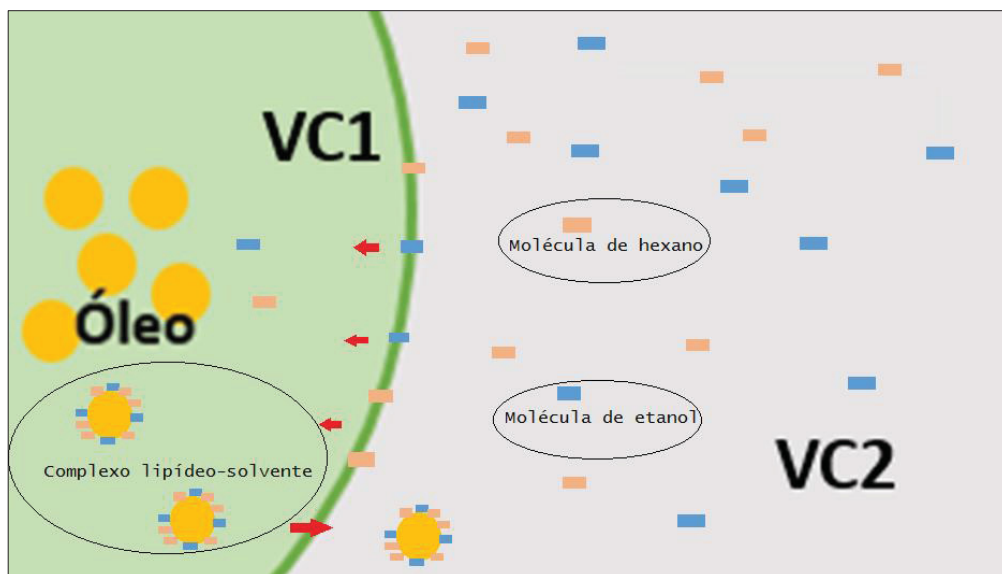
$[hex]_{solv}$  - Concentração de hexano no solvente (g/mL);

$[et]_{solv}$  - Concentração de etanol no solvente (g/mL);

$[lipc]_{solv}$  - Concentração do complexo lipídeo-solvente (g/mL).

A FIGURA 13 representa o processo de formação do complexo Lipídeo-solvente que se forma quando o solvente entra no interior da microalga.

FIGURA 13. REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE FORMAÇÃO DO COMPLEXO LIPÍDEO-SOLVENTE



FONTE: A AUTORA (2020)

Os lipídeos encontrados no interior da célula combinam-se com as moléculas de etanol e/ou hexano, formam um complexo lipídeo-solvente. É apenas esse

complexo que tem mobilidade e pode sair do interior da célula. A taxa de formação deste complexo depende da concentração de lipídeo e dos solventes no interior da microalga.

As variações de concentração do solvente e do complexo lipídeo-solvente foram determinadas pelos modelos cinéticos definidos pelas equações 5, 6 e 7, nas quais são representadas as transferências de massa entre os volumes de controle VC1 e VC2.

$$\frac{d[hex]_{solv}}{dt} = -kA_{hex}(C_{hex}^* - [hex]_{cel}) \frac{V_{cel}}{V_{solv}} \quad (5)$$

$$\frac{d[et]_{solv}}{dt} = -kA_{et}(C_{et}^* - [et]_{cel}) \frac{V_{cel}}{V_{solv}} \quad (6)$$

$$\frac{d[lipc]_{solv}}{dt} = -kA_{lipc}(C_{et}^* - [lipc]_{cel}) \frac{V_{cel}}{V_{solv}} \quad (7)$$

$kA_{hex}$  - Coeficiente de transferência de massa do hexano entre os volumes de controle VC1 e VC2 (1/min);

$kA_{et}$  - Coeficiente de transferência de massa do etanol entre os volumes de controle VC1 e VC2 (1/min);

$k_{lipc}$  - Coeficiente de transferência de massa do complexo lipídeo-solvente entre os volumes de controle VC1 e VC2 (1/min);

$[hex]_{cel}$  - Concentração de hexano na célula (g/mL);

$[et]_{cel}$  - Concentração de etanol na célula (g/mL);

$V_{cel}$  - Volume da célula (mL);

$V_{solv}$  - Volume de solvente (mL).

As concentrações de lipídeos, complexo lipídeo-hexano, hexano e etanol na célula são determinadas pelas equações 8, 9, 10 e 11, respectivamente.

$$\frac{d[lip]_{cel}}{dt} = -\frac{kB1_{hex} \cdot [lip]_{cel} \times [hex]_{cel}}{MM_{hex}} - \frac{kB1_{et} \cdot [lip]_{cel} \times [et]_{cel}}{MM_{et}}$$

(8)

$$\frac{d[lipc]_{cel}}{dt} = \frac{kB1_{hex} \cdot [lip]_{cel} \times [hex]_{cel}}{MM_{hex}} + \frac{kB1_{et} \cdot [lip]_{cel} \times [et]_{cel}}{MM_{et}} - kA1_{lipc} \times ([lipc]_{cel} - C_{óteo}^*) \quad (9)$$

$$\frac{d[hex]_{cel}}{dt} = kA1_{hex} \cdot (C_{hex}^* - [hex]_{cel}) - \frac{kB1_{hex} \cdot [lip]_{cel} \times [hex]_{cel}}{MM_{lip}} \quad (10)$$

$$\frac{d[et]_{cel}}{dt} = kA1_{et} \cdot (C_{et}^* - [et]_{cel}) - \frac{kB1_{hex} \cdot [lip]_{cel} \times [et]_{cel}}{MM_{lip}} \quad (11)$$

$[lip]_{cel}$  - Concentração de lipídio na célula (g/mL);

$kB1_{hex}$  - Coeficiente interação lipídeo-hexano (mL/min.g);

$kB1_{et}$  - Coeficiente interação lipídeo-etanol (mL/min.g);

$MM_{hex}$  - Massa molar do hexano (g/mol);

$MM_{et}$  - Massa molar do etanol (g/mol);

$MM_{lip}$  - Massa molar do lipídeo (g/mol).

### 5.3.AJUSTE E CALIBRAÇÃO

O modelo matemático descrito anteriormente possui o total de 11 parâmetros e para obtenção dos valores iniciais, foi realizada a simulação a partir do conjunto de dados coletados no experimento de controle. A descrição de cada parâmetro é apresentada na Tabela 6.

TABELA 6. PARÂMETROS UTILIZADOS NO MODELO MATEMÁTICO

Parâmetro	Descrição	Unidade de medida
$kA_{hex}$	Coeficiente de transferência de massa do hexano entre os volumes de controle VC1 e VC2	1/min
$kA_{lipc}$	Coeficiente de transferência de massa do complexo lipídeo-solvente entre os volumes de controle VC1 e VC2	1/min
$kA_{et}$	Coeficiente de transferência de massa do etanol entre os volumes de controle VC1 e VC2	1/min
$kB_{hex}$	Coeficiente de interação lipídeo-hexano	mL/min.g
$kB_{et}$	Coeficiente de interação lipídeo-etanol	mL/min.g
$k1_{hex}$	Constante de capacidade de adsorção de Langmuir para o hexano	(-)
$k_{hex}$	Constante de Langmuir para o hexano	mL/g
$k1_{et}$	Constante de capacidade de adsorção de Langmuir para o etanol	(-)
$k_{et}$	Constante de Langmuir para o etanol	mL/g
$k1_{lipc}$	Constante de capacidade de adsorção de Langmuir para o complexo lipídeo-solvente	(-)
$k_{lipc}$	Constante de Langmuir para o complexo lipídeo-solvente	mL/g

FONTE: A AUTORA (2020)

Foi realizado o ajuste dos parâmetros estimados inicialmente, e para melhor definir os valores ótimos, foi considerada a função objetivo ( $F_{obj}$ ) descrita na equação 12.

$$F_{obj} = \sum_{n=1}^{n_{exp}} (P(teo)_i - P(exp)_i)^2 \quad (12)$$

Em que  $n_{exp}$  corresponde ao número de experimentos,  $P(teo)$  refere-se aos pontos calculados e  $P(exp)$  representa os pontos experimentais coletados no experimento.

Para resolução do modelo, foi utilizado o método de Nelder-Mead através da rotina `fminsearch` no software MATLAB® 2018.

A escolha desse método explica-se pela sua capacidade de adaptar bem as curvaturas das funções e por ser um método numérico bastante utilizado para encontrar o mínimo ou o máximo de uma função objetivo em um espaço multidimensional, no caso do modelo proposto para o processo de extração.

#### 5.4. OTIMIZAÇÃO ECONÔMICA

A função objetivo para a otimização utilizada no trabalho considerou o lucro por batelada, considerando apenas a etapa de extração e avaliando somente as variáveis de concentração de solvente e custo de energia envolvido na operação unitária de extração. A função lucro considerada é dada pela equação 13.

$$L_{bat} = m_{lip\_solvente}^t \cdot V_{lip} - (E_{ext}) C_{energ} \quad (13)$$

Onde  $L_{bat}$  é o lucro obtido por cada batelada de extração,  $m_{lip\_solvente}^t$  é a massa de lipídeo extraída por batelada,  $V_{lip}$  é o valor de mercado do óleo de microalgas,  $E_{ext}$  o quantidade de energia gasta por batelada durante o processo de extração, e  $C_{energ}$  é o custo da energia utilizada no processo extração.

A quantidade de energia gasta por batelada ( $E_{ext}$ ) é definida pela equação 14, onde se considerou como energia gasta apenas a entalpia de vaporização dos solventes:

$$E_{ext} = (x_{hex} \cdot H_{hex}^{vap} \cdot \rho_{hex} + x_{et} \cdot H_{et}^{vap} \cdot \rho_{et}) \cdot \frac{V_{solv}}{3.600.000} \quad (14)$$

$x_{hex}$  - Fração volumétrica de hexano no solvente;

$x_{et}$  - Fração volumétrica do etanol do solvente;

$H_{hex}^{vap}$  - Calor latente de vaporização (J/g);

$H_{et}^{vap}$  - Calor latente de vaporização (J/g);

$\rho_{hex}$  - Densidade do hexano;

$\rho_{et}$  - Densidade do etanol.

Portanto o lucro será avaliado em função do valor de venda estimado para o óleo extraído e a energia gasta para a operação de extração.

Por simplificação, o custo com os solventes não é contabilizado pois os mesmos são recuperados com 100% de eficiência no processo considerado.

Através da simulação do modelo, foram obtidas as massas extraídas variando as concentrações de etanol de 0 até 75 %, em seguida plotados os resultados dos respectivos lucros. Essa análise teve por objetivo avaliar a influência das razões de solvente na função proposta do lucro, visto que o gasto energético para a vaporização dos solventes é diferente para cada um deles. Sabendo que o calor de vaporização do etanol é maior do que a do hexano, verificou-se, entretanto, que a presença de hexano influencia no rendimento de extração. Dessa forma buscou-se o ponto ótimo para essas condições.

Com relação à energia gasta com a vaporização dos solventes, foi avaliado duas formas alternativas: energia elétrica e GLP. Os custos do kWh utilizados para cada fonte de energia encontram-se na TABELA 7.

TABELA 7. . CUSTO DO KWH PARA ENERGIA ELÉTRICA E GLP

$C_{energ}^{elétrica}$	Custo do kWh para energia elétrica	R\$ 0,80
$C_{energ}^{GLP}$	Custo do kWh para o GLP	R\$ 0,30

FONTE: A AUTORA (2020)

Outro fator avaliado foi o valor de venda do óleo nas diferentes razões de extração. Os preços considerados foram de R\$ 0,10 até R\$ 4,00, e através dessas variações foram obtidos os gráficos da função lucro.

A última variável analisada para a otimização foi o volume de solvente de extração, variando de 0 até 10.000 mL para as diferentes razões de hexano e etanol na mistura.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1. EXTRAÇÃO DE LIPÍDEOS ATRAVÉS DA MISTURA DE SOLVENTES HEXANO E ETANOL

Foram coletados os valores de óleo extraído conforme descrito no item 5.1.2 e através desses dados experimentais foi possível obter os resultados apresentados na Tabela 8:

TABELA 8. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS MASSAS EXTRAÍDAS DE LIPÍDEOS UTILIZANDO A MISTURA DE SOLVENTES HEXANO-ETANOL

	Massa extraída (g)	Desvio Padrão Médio
$m_{lip}^{15}$	1,68	± 0,13
$m_{lip}^{30}$	2,19	± 0,15
$m_{lip}^{45}$	2,31	± 0,17
$m_{lip}^{60}$	2,52	± 0,15
$m_{lip}^{75}$	2,79	± 0,19
$m_{lip}^{120}$	3,06	± 0,19
$m_{lip}^{180}$	3,25	± 0,12

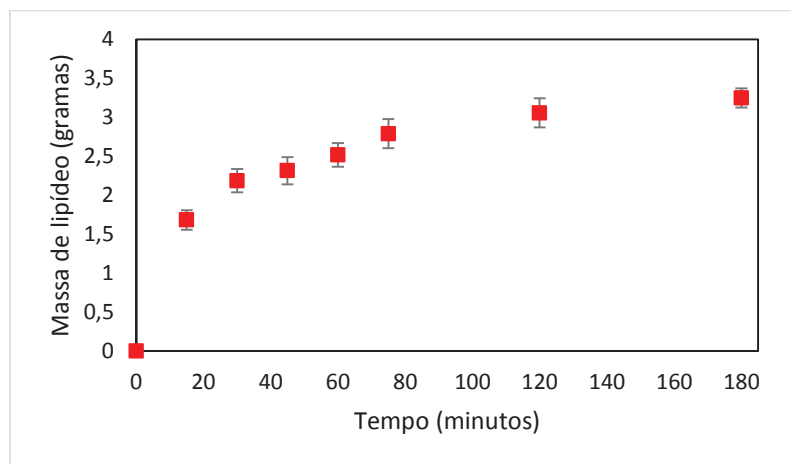
FONTE: A AUTORA (2020)

Podemos verificar através dos resultados apresentados que a massa de óleo extraída no período de 180 minutos foi de 3,25 g. Comparando com os pontos de extrações anteriores, verifica-se que a variação da massa está decaindo para os

últimos pontos de extração. Como pode ser observado entre os pontos  $m_{lip\_mistura}^{60}$  e  $m_{lip\_mistura}^{75}$ , no qual nota-se um aumento de 10% nas massa extraídas, o que também foi constatado entre pontos  $m_{lip\_mistura}^{75}$  e  $m_{lip\_mistura}^{120}$ . Já para os últimos pontos de massas extraídas  $m_{lip\_mistura}^{120}$  e  $m_{lip\_mistura}^{180}$ , observa-se um acréscimo de apenas 6%. Mediante ao exposto, é possível verificar que se aproxima do estado de equilíbrio, visto que o aumento de massa extraída decaiu em um intervalo de tempo maior, pois o intervalo anterior (entre  $m_{lip\_mistura}^{75}$  e  $m_{lip\_mistura}^{120}$ ) foi de 45 minutos contra 60 minutos entre as duas últimas extrações. Entretanto, para a garantia do alcance do equilíbrio seria necessário a realização de mais extrações em um intervalo de tempo maior.

Através dos valores obtidos nos experimentos plotou-se a curva de extração para a mistura de solvente demonstrado no gráfico da FIGURA 14.

FIGURA 14. RESULTADO EXPERIMENTAL DA EXTRAÇÃO DE LIPÍDEOS ATRAVÉS DA MISTURA DE SOLVENTES.



FONTE: A AUTORA (2020)

A curva obtida apresentou grande semelhança com o comportamento de extração obtido por Escorsim et al (2018) apresentada anteriormente na FIGURA 3, em uma extração efetuada com a mesma razão entre hexano e etanol. Embora o procedimento experimental tenha sido conduzido em diferentes condições (extração com ultrassom), observava-se que ambas se aproximaram da estabilização em torno de 120 minutos.

## 6.2. EXTRAÇÃO DE LIPÍDEOS ATRAVÉS DE HEXANO PURO

Foram coletados os valores de óleo extraídos utilizando como solvente o hexano puro. Através desses dados experimentais foi possível obter os resultados apresentado na TABELA 9:

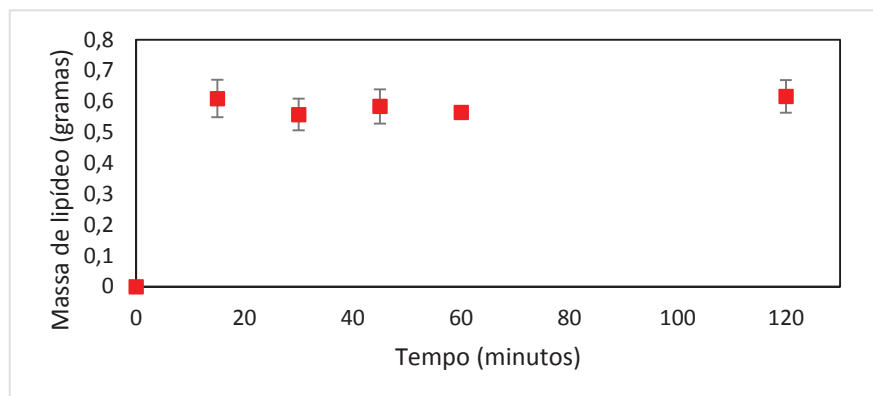
TABELA 9. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS MASSAS EXTRAÍDAS DE LIPÍDEOS UTILIZANDO A HEXANO PURO

	Massa média extraída (g)	Desvio Padrão Médio
$m_{lip\_hexano}^{15}$	0,61	± 0,06
$m_{lip\_hexano}^{30}$	0,56	± 0,05
$m_{lip\_hexano}^{45}$	0,58	± 0,06
$m_{lip\_hexano}^{60}$	0,56	± 0,01
$m_{lip\_hexano}^{120}$	0,62	± 0,05

FONTE: A AUTORA (2020)

Como pode-se verificar, essa condição experimental foi conduzida até o tempo de 120 minutos. Foi possível alcançar uma massa de óleo de 0,62 gramas, 80% menor que a massa extraída nesse mesmo tempo para a mistura de solventes. Esse comportamento já era esperado e também foi verificado no trabalho de Escorsim et al. (2018). Para a extração com hexano puro pode-se notar que os valores estabilizaram já nos primeiros minutos, visto que se for considerado os desvios padrões médios nota-se que a diferença entre os pontos é praticamente nula. Dessa forma pode-se assumir que o sistema alcançou o equilíbrio, o que fica mais evidente quando se observa a curva de extração plotada com os dados experimentais apresentada na FIGURA 15.

FIGURA 15. RESULTADO EXPERIMENTAL DA EXTRAÇÃO DE LÍPÍDEOS ATRAVÉS DO HEXANO PURO



FONTE: A AUTORA (2020)

Os desvios padrões médios para essa condição experimental foram inferiores aos da extração realizada com a mistura de solventes. Sendo que o maior desvio foi de apenas 0,05.

### 6.3. AJUSTE DO MODELO MATEMÁTICO

Os valores de concentrações iniciais e os volumes adotados na simulação encontram-se listados na TABELA 10:

TABELA 10. VALORES DE CONCENTRAÇÕES INICIAIS E OS VOLUMES ADOTADOS NA SIMULAÇÃO

	Descrição	Valores
$V_{solv}$	Volume de solvente	250 mL
$V_{cel}$	Volume da célula de microalga	50 mL
$[lip]_{lip0}$	Concentração de lipídeos iniciais	0,200 g/mL
$[hex]_{solv0}^{mist}$	Concentração inicial de hexano na mistura de solventes	0.450 g/mL
$[et]_{solv}$	Concentração inicial de etanol na mistura de solventes	0.240 g/mL
$[hex]_{solv0}^{puro}$	Concentração inicial de hexano puro	0,655 g/mL

FONTE: A AUTORA (2020)

O modelo matemático desenvolvido foi implementado em Matlab. Após o ajuste dos parâmetros, foi possível descrever os dados experimentais apresentados anteriormente. Na Tabela 11 são apresentados os valores encontrados com o ajuste dos parâmetros.

TABELA 11. VALORES DOS PARÂMETROS ENCONTRADOS COM O AJUSTE DO MODELO

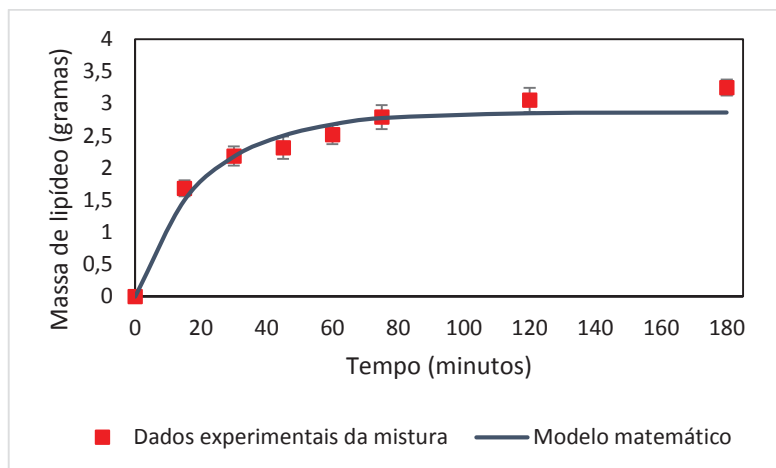
Parâmetro	Valor	Unidade de medida
$kA1_{hex}$	$9,09 \times 10^1$	1/min
$kA1_{lipc}$	$2,24 \times 10^1$	1/min
$kA1_{et}$	$1,93 \times 10^1$	1/min
$kB1_{hex}$	$4,77 \times 10^0$	mL/min.g
$kB1_{et}$	$2,95 \times 10^1$	mL/min.g
$k1_{hex}$	$3,50 \times 10^1$	(-)
$k_{hex}$	$1,04 \times 10^{-5}$	mL/g
$k1_{et}$	$1,16 \times 10^{-3}$	(-)
$k_{et}$	$2,42 \times 10^1$	mL/g
$k1_{lipc}$	$1,05 \times 10^2$	(-)
$k_{lipc}$	$1,44 \times 10^2$	mL/g

FONTE: A AUTORA (2020)

A FIGURA 16 apresenta o ajuste do modelo para os dados de extração obtidos com a mistura de solventes. Através do gráfico é possível verificar que a curva se aproxima dos valores experimentais com pequenas variações, sendo que 6 pontos experimentais se encontram com seus valores contidos na curva, considerando os

valores dos desvios padrões médios. Apenas o ponto correspondente a massa de extração  $m_{lip\_mistura}^{180}$  apresentou um valor fora da curva obtida com o ajuste.

FIGURA 16. CURVA DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO PARA A MISTURA HEXANO (70%) E ETANOL (30%).



FONTE: A autora (2020)

Confrontando os valores experimentais com os valores obtidos com o modelo obteve-se os desvios relativos apresentados na TABELA 12

TABELA 12. DESVIOS RELATIVOS PARA A EXTRAÇÃO COM A MISTURA HEXANO-ETANOL

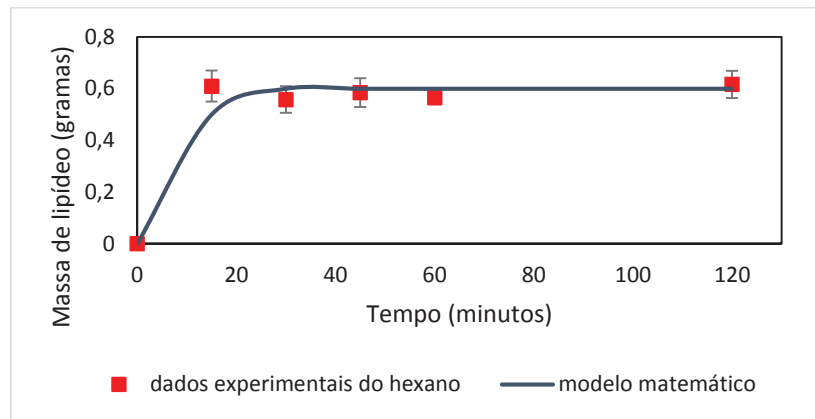
Pontos considerados	Desvio Relativos (%)
$m_{lip}^{15}$	11
$m_{lip}^{30}$	1
$m_{lip}^{45}$	7
$m_{lip}^{60}$	6
$m_{lip}^{75}$	1
$m_{lip}^{120}$	7
$m_{lip}^{180}$	12

FONTE: A AUTORA (2020)

Foi possível verificar através da TABELA 12 que o modelo se ajustou adequadamente ao comportamento experimental, visto que o maior desvio relativo foi de apenas 12% para o tempo de extração de 180 minutos.

A FIGURA 17 apresenta o ajuste do modelo para os dados obtidos utilizando o hexano puro como solvente de extração.

FIGURA 17. CURVA DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO PARA A MISTURA HEXANO PURO.



FONTE: A AUTORA (2020)

Como pode ser observado pelo gráfico, essa extração também conseguiu reproduzir o comportamento experimental com precisão, visto que apenas 2 pontos ficaram fora da curva do modelo matemático, com pequenos desvios.

Para a extração com hexano puro também foram comparados os valores experimentais da extração com os valores obtidos com o modelo, apresentados na TABELA 13.

TABELA 13. DESVIOS RELATIVOS PARA A EXTRAÇÃO COM A MISTURA HEXANO-ETANOL

	Desvio Relativos (%)
$m_{lip\_hexano}^{15}$	18
$m_{lip\_hexano}^{30}$	8
$m_{lip\_hexano}^{45}$	0

$m_{lip\_hexano}^{60}$	6
$m_{lip\_hexano}^{120}$	3

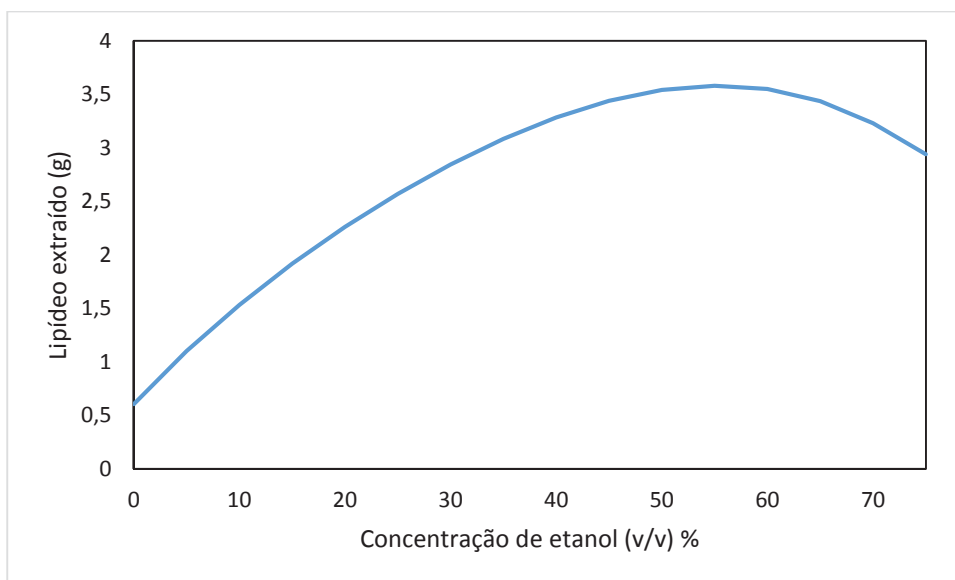
FONTE: A AUTORA (2020)

Notou-se um maior desvio relativo de 18 % para a extração em 15 minutos, já para os demais pontos os desvios foram menores que 8%.

#### 6.4. OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA

Como mencionado anteriormente, foram obtidas através do modelo matemático as massas extraídas de acordo com as variações de concentração de etanol de 0 até 75 %, em seguida através da EQUAÇÃO 13 calculou-se os respectivos lucros. Esses resultados encontram-se no gráfico da FIGURA 18.

FIGURA 18. VARIAÇÃO DO LUCRO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETANOL DA MISTURA DE SOLVENTES.



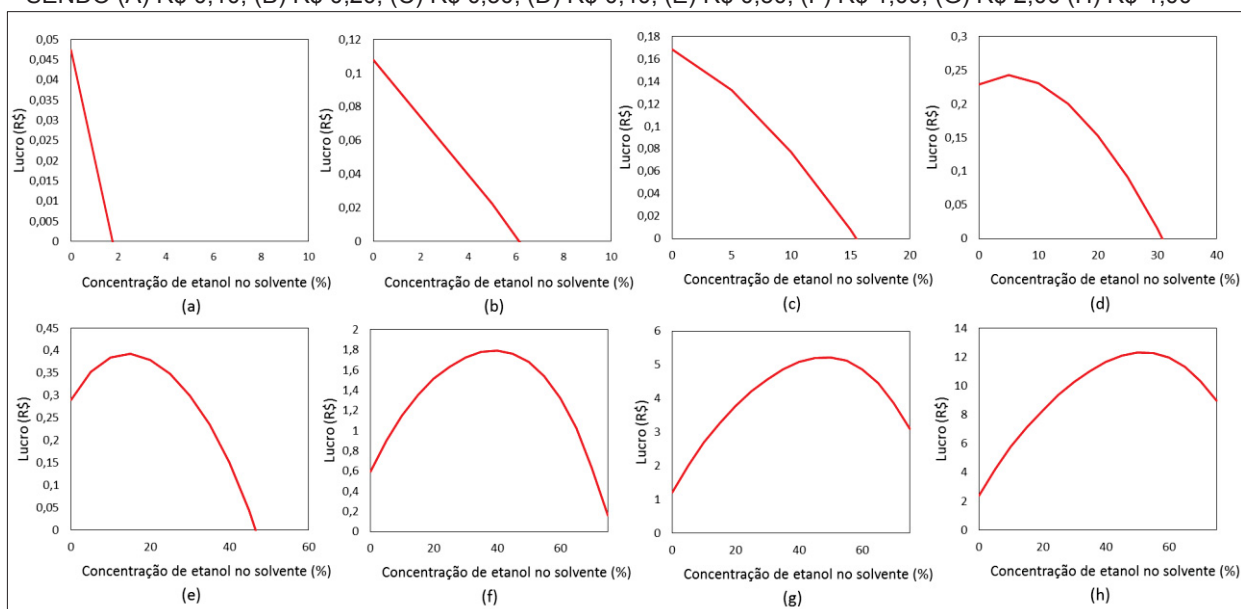
FONTE: A AUTORA (2020)

Pode-se verificar que o máximo da função lucro está na concentração de 55% de etanol. Esse fato pode ser explicado devido o lucro estar ligado diretamente com a

energia necessária para a extração. Quanto maior for o calor de vaporização, maior será o gasto energético, o que acontece com a adição de etanol. Entretanto, como já demonstrado nessa pesquisa, o etanol também é responsável pelo aumento do rendimento de extração. Pela curva apresentada conseguimos o ponto ótimo para a concentração de etanol, avaliando os fatores já previamente mencionados.

Para a otimização considerando o valor de venda do óleo nas diferentes razões de extração foram obtidos os resultados apresentados nas FIGURAS 19, 20 e 21.

FIGURA 19. VARIAÇÕES DO LUCRO EM FUNÇÃO DO CUSTO DE VENDA DO LIPÍDEO UTILIZANDO A ENERGIA ELÉTRICA COMO FONTE DE ENERGIA SENDO (A) R\$ 0,10; (B) R\$ 0,20; (C) R\$ 0,30; (D) R\$ 0,40; (E) R\$ 0,50; (F) R\$ 1,00; (G) R\$ 2,00 (H) R\$ 4,00



FONTE: A AUTORA (2020)

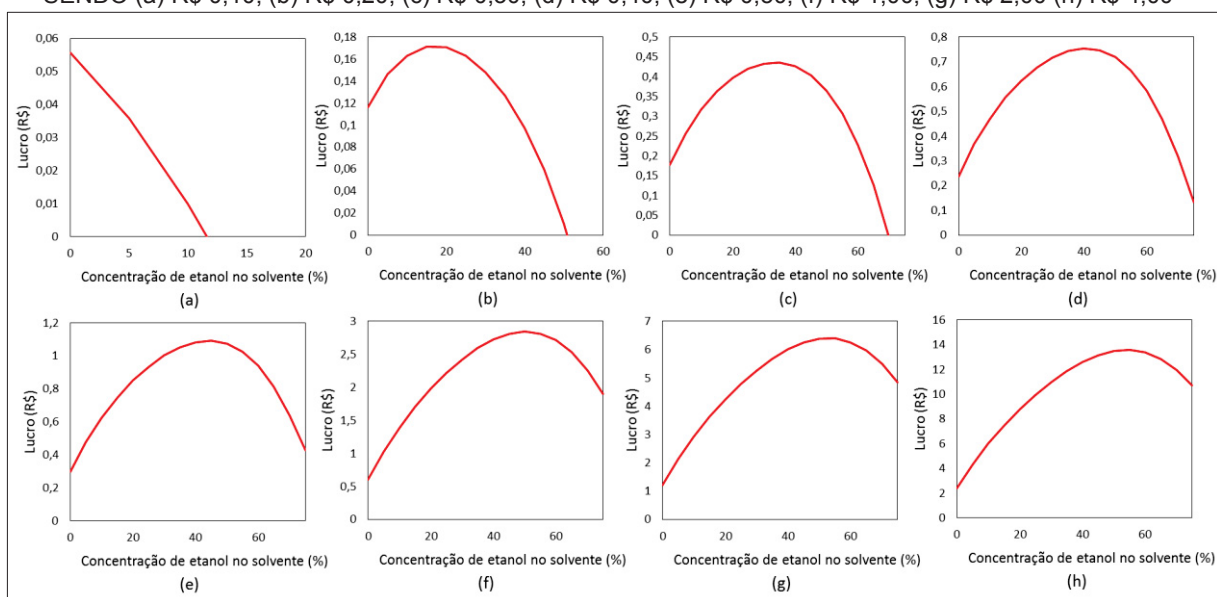
A FIGURA 19 representa as curvas para o lucro, utilizando como fonte de energia a elétrica. O gráfico (a) considerou o valor de venda de óleo igual a R\$ 0,10, nessa condição a energia elétrica não apresentou um valor máximo em nenhuma concentração da mistura hexano-etanol. Os valores máximos, nessa forma de energia, começam a aparecer no gráfico (d), com o valor de venda de R\$ 0,40 na concentração de 5% de etanol, com um lucro correspondente a R\$ 0,24. O maior lucro apresentado utilizando a energia elétrica foi atingido com a um valor de venda de R\$ 4,00 em uma concentração de 55% de etanol, mostrado no gráfico (h). Porém esse valor de venda demonstra-se bastante elevado, sendo impraticável comercialmente.

Um lucro de R\$ de R\$ 0,40 pode ser alcançado com um valor de venda mais acessível de R\$ 0,50 na concentração de 15% de etanol.

A seguir, na FIGURA 20, temos os gráficos obtidos para a função lucro utilizando o GLP como fonte de energia.

FIGURA 20. VARIAÇÕES DO LUCRO EM FUNÇÃO DO CUSTO DE VENDA DO LIPÍDEO UTILIZANDO GLP COMO FONTE DE ENERGIA.

SENDO (a) R\$ 0,10; (b) R\$ 0,20; (c) R\$ 0,30; (d) R\$ 0,40; (e) R\$ 0,50; (f) R\$ 1,00; (g) R\$ 2,00 (h) R\$ 4,00



FONTE: A AUTORA (2020)

Utilizando o GLP como fonte de energia, para um valor de venda de óleo de R\$ 0,10, também não foi possível obter um valor máximo da função lucro em nenhuma concentração da mistura hexano-etanol, conforme demonstrado no gráfico (a). Entretanto, para essa fonte de energia mais barata (comparada a energia elétrica) obteve-se um ponto ótimo em um valor menor de venda de óleo, que foi de R\$ 0,20. Esse ponto é atingido com uma concentração de 15% de etanol na mistura de solvente, com um lucro correspondente de R\$ 0,17.

Com relação ao maior lucro observado, utilizando o GLP como fonte de energia, também foi alcançado com a venda em R\$ 4,00 na concentração de 55% de etanol, mostrado no gráfico (h).

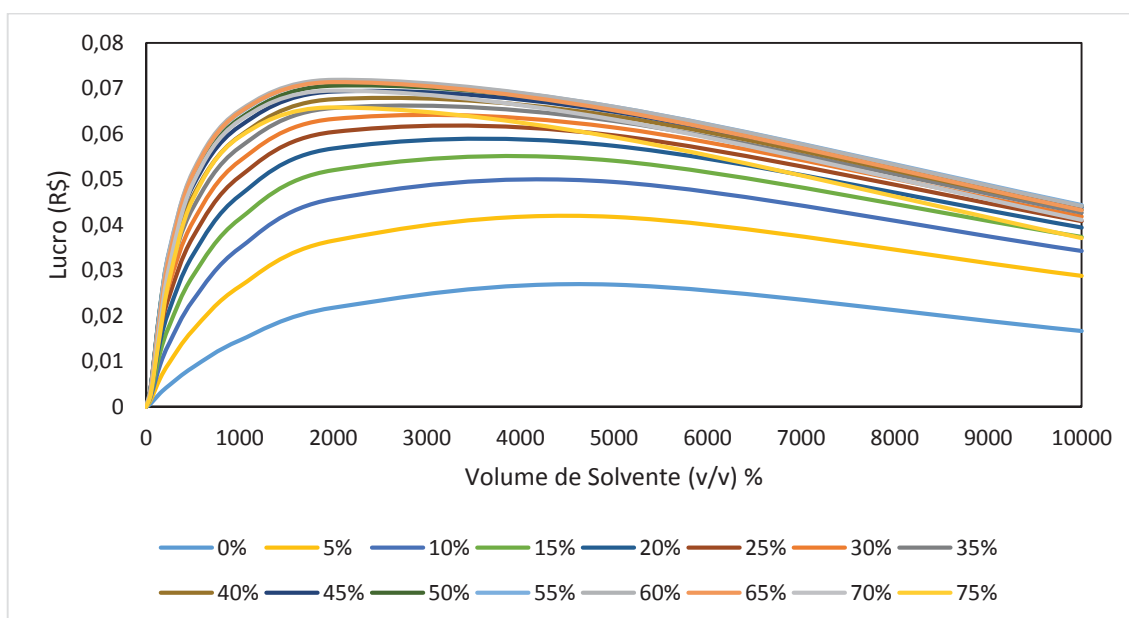
Comparando o lucro de R\$ 0,40 obtido anteriormente para a energia elétrica, constatou-se que o lucro correspondente para o GLP se apresentou com um menor valor de venda de óleo, o qual foi de R\$ 0,30, verificado no gráfico (c).

Através do que foi exposto é possível observa-se que é possível chegar a um lucro ótimo para cada fonte de energia utilizada dependendo do valor de venda do óleo praticado comercialmente, o que se apresenta como uma ferramenta interessante para busca da melhor condição de operação de extração.

Essa análise se tornaria ainda mais realística através de uma pesquisa de mercado mais aprofundada e também se fossem consideradas todas variáveis de processo, o que não coube ao presente trabalho.

Como mencionado anteriormente, a última variável analisada para a otimização foi o volume de solvente de extração, demonstrado na FIGURA 22, variando de 0 até 10.000 mL para as diferentes razões de hexano e etanol na mistura.

FIGURA 21. LUCRO PARA A DIFERENTES RAZÕES DE ETANOL, EM FUNÇÃO DO VOLUME DE SOLVENTE

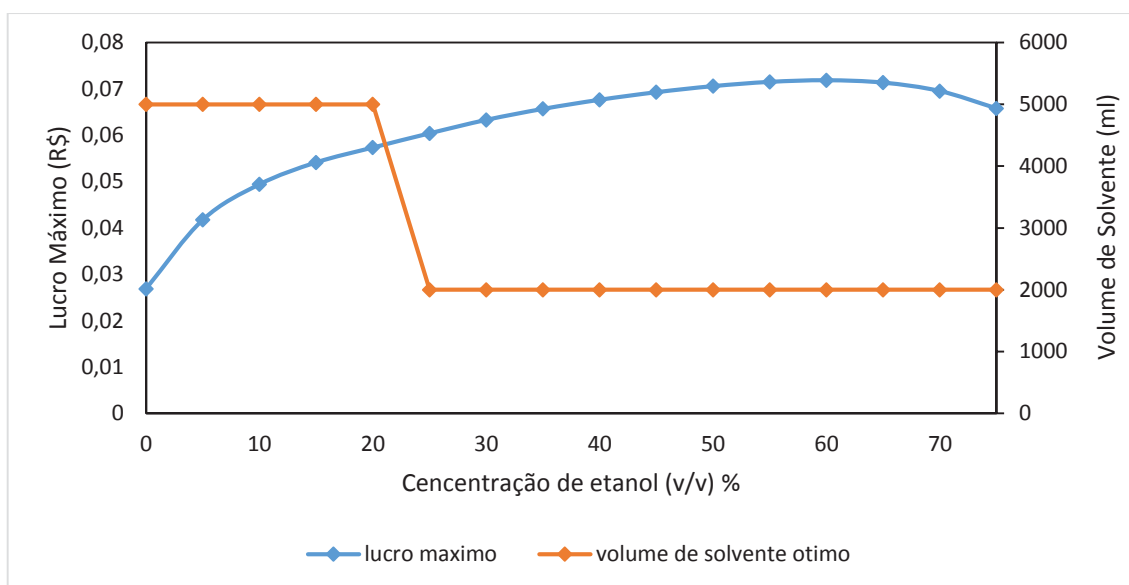


FONTE: A AUTORA (2020)

Através do gráfico foi possível perceber que a maior parte das misturas analisadas apresentaram o ponto ótimo em volumes abaixo de 4000 mL.

Para aprimorar a análise e constatar quais foram os pontos ótimos e suas correspondentes razões de solvente foi plotado o gráfico da FIGURA 23, que fornecem os maiores lucros para cada volume de solvente e concomitantemente é possível saber a concentração de etanol para esses pontos.

FIGURA 22. LUCROS MÁXIMOS PARA CADA VOLUME DE SOLVENTE E SUAS RESPECTIVAS RAZÕES DE ETANOL.



FONTE: A autora (2020)

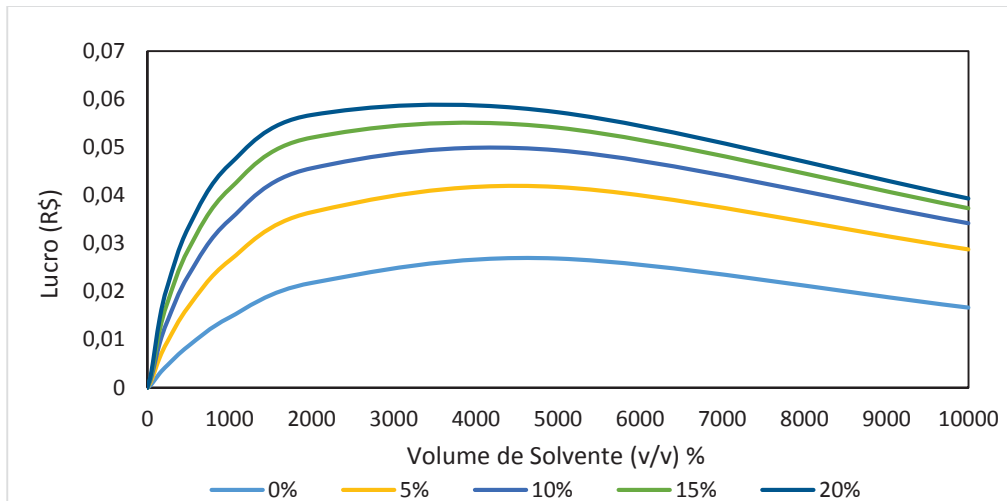
Conseguiu-se verificar através do gráfico que os solventes com concentração de etanol abaixo de 20% apresentaram os lucros máximos em um volume de solvente correspondente a 5.000 mL. O lucro máximo obtido nesse volume de solvente variou de R\$ 0,02 até R\$ 0,06, sendo o menor valor o de concentração de etanol na razão de 5% e o maior lucro na concentração de 20%.

Nas concentrações acima de 20% o lucro máximo é alcançado com um volume de 2.000 mL. Com esse volume de solvente o lucro máximo variou de R\$ 0,06 até R\$ 0,07, sendo o menor valor o de concentração de etanol na razão de 25% e o maior lucro na concentração de 60%.

Entretanto pode-se verificar que para ambos os casos, tanto com 2000 mL como com 5000 mL, a diferença no lucro máximo não foi significativo. Esse fato leva a ponderar até que ponto o aumento de solvente compensaria, analisando essa pequena variação de lucro em um considerável aumento de solvente.

Para avaliar melhor a influência das razões de solvente para cada volume separou-se os resultados em dois gráficos diferentes, mostrados na FIGURA 24 e FIGURA 25.

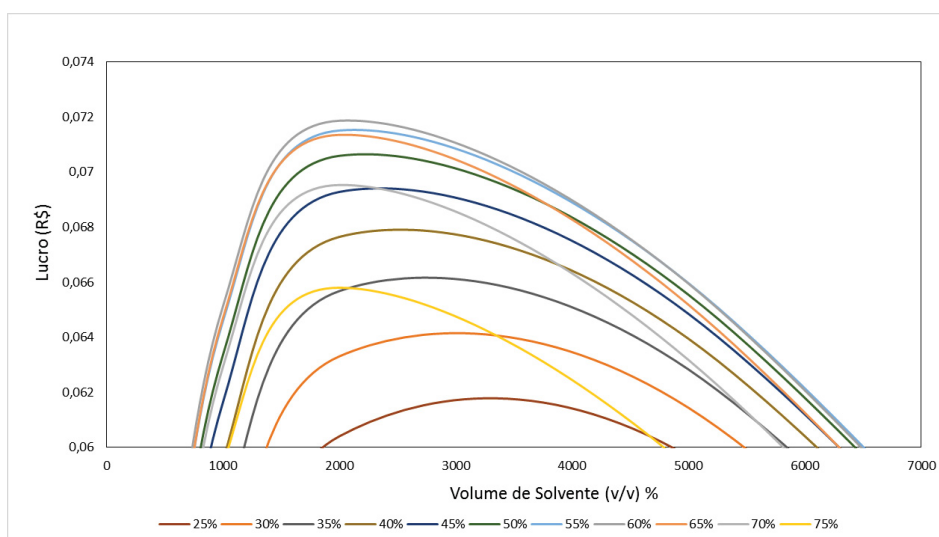
FIGURA 23. LUCROS MÁXIMOS COM OS VOLUMES DE 5000 ML



FONTE: A AUTORA (2020)

A FIGURA 24 mostra as curvas que obtiveram o lucro máximo com 5000 mL de solvente. Para essas condições pode-se verificar que conforme aumenta-se a razão de etanol obtém-se um aumento no lucro, não havendo sobreposição entre as curvas.

FIGURA 24. LUCROS MÁXIMOS COM OS VOLUMES DE 2000 ML.



FONTE: A AUTORA (2020)

No gráfico da FIGURA 25 foram avaliadas as concentrações a partir da concentração de etanol de 25% as quais obtiveram o lucro máximo com o volume de 2000 mL. Para essas condições o aumento progressivo de concentração de etanol apresenta um aumento no lucro até a concentração de 60%, após isso verifica-se que as curvas de lucro decaem e se sobrepõem.

## 7. CONSIDERAÇÕES E CONCLUSÃO

A partir dos objetivos propostos no trabalho, a presente pesquisa realizou a coleta dos dados experimentais no laboratório para extração com hexano puro e com uma mistura de solventes orgânicos (70%, de hexano e 30% de etanol). Foi desenvolvida a modelagem matemática de acordo com os valores observados e após, ajustada no software MATLAB. Portanto, de acordo com o que foi realizado é possível concluir:

- O modelo matemático desenvolvido esta simulando qualitativamente o comportamento do sistema
- O sistema experimental montado se mostrou confiável para obtenção experimentais com hexano/etanol
- O sistema experimental montado se mostrou confiável para obtenção experimentais com hexano puro
- O modelo se ajustou adequadamente aos dados experimentais, analisando as curvas de extração para as duas condições experimentais utilizadas.
- A otimização da função lucro para a batelada de extrações demonstrou como algumas variáveis de processo podem variar de forma a obter as condições ótimas na extração.

Analisando o exposto é possível verificar que, dentro dos objetivos esperados, foi alcançado o que se buscava com a pesquisa. Em trabalhos futuros, contudo, pode se refinar o estudo de alguns pontos, tais como: realizar mais extrações utilizando outras misturas de solventes, realizar mais experimentos utilizando solventes puros e avaliar mais fatores para a função lucro dentro da etapa de otimização.

## REFERÊNCIAS

- ADAM, F. et al. "Solvent-free" ultrasound-assisted extraction of lipids from fresh microalgae cells: A green, clean and scalable process. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 457–465, 2012.
- ANDRADE, M. DA R.; COSTA, J. A. V. Cultivo da microalga *Spirulina platensis* em fontes alternativas de nutrientes. **Ciencia e Agrotecnologia**, v. 32, n. 5, p. 1551-1556, 2008.
- ANTUNES, Raquel; SILVA, Inês Cristóvão. Utilização de algas para a produção de biocombustíveis. **Cluster do conhecimento Energias Renováveis. Instituto Nacional de Propriedade Industrial**, 2010.
- BAKKER, S., VAN LENTE, H., MEEUS, M.T. Credible expectations – the US Department of Energy's Hydrogen Program as enactor and selector of hydrogen technologies. *Technol. Forecast. Soc.* 79, 1059–1071. 2012.
- BLIGH, E. Graham; DYER, W. Justin. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian journal of biochemistry and physiology**, v. 37, n. 8, p. 911-917, 1959.
- CECCHI, Heloísa Máscia. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. Editora da UNICAMP, 2003.
- CHENG, Chen-Hsi et al. Comparative study of lipid extraction from microalgae by organic solvent and supercritical CO<sub>2</sub>. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 21, p. 10151-10153, 2011.
- CHISTI, Y. Microalgae: our marine forests. Book reviews. IN: RICHMOND, A. (Ed). *Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology*. Oxford: Blackwell Science, p. 566, 2004.
- CHISTI, Yusuf. Biodiesel from microalgae beats bioethanol. **Trends in biotechnology**, v. 26, n. 3, p. 126-131, 2008.
- CHISTI, Yusuf. Biodiesel from microalgae. **Biotechnology advances**, v. 25, n. 3, p. 294-306, 2007.
- CONVERTI, Attilio et al. Effect of temperature and nitrogen concentration on the growth and lipid content of *Nannochloropsis oculata* and *Chlorella vulgaris* for biodiesel

production. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 48, n. 6, p. 1146-1151, 2009.

COONEY, Michael et al. Two-phase anaerobic digestion for production of hydrogen–methane mixtures. **Bioresource technology**, v. 98, n. 14, p. 2641-2651, 2007.

DE CASTRO, MD Luque; GARCIA-AYUSO, L. E. Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future. **Analytica chimica acta**, v. 369, n. 1-2, p. 1-10, 1998..

DERNER, Roberto Bianchini et al. Microalgae, products and applications. **Ciência Rural**, v. 36, n. 6, p. 1959-1967, 2006.

ESCORSIM, Alexis M. et al. Extraction of *Acutodesmus obliquus* lipids using a mixture of ethanol and hexane as solvent. **Biomass and bioenergy**, v. 108, p. 470-478, 2018.

FOLCH, Jordi; LEES, M.; STANLEY, GH Sloane. A simple method for the isolation and purification of total lipides from animal tissues. **Journal of biological chemistry**, v. 226, n. 1, p. 497-509, 1957.

FONSECA, Juliana Azevedo. **Aplicação de algas na indústria alimentar e farmacêutica**. 2016. Tese de Doutorado.

FU, Chun-Chong et al. Hydrolysis of microalgae cell walls for production of reducing sugar and lipid extraction. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 22, p. 8750-8754, 2010.

GALVÃO, Alessandro Cazonatto et al. Extração do óleo da polpa do abacate com Metanol e Etanol a diferentes temperaturas. **Ciência e Natura**, v. 35, n. 2, p. 304-310, 2013.

GOLDMAN, Joel C. Outdoor algal mass cultures—II. Photosynthetic yield limitations. **Water Research**, v. 13, n. 2, p. 119-136, 1979.

GOULA, Athanasia M. Ultrasound-assisted extraction of pomegranate seed oil—kinetic modeling. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 4, p. 492-498, 2013.

HALIM, Ronald et al. Modelling the kinetics of lipid extraction from wet microalgal concentrate: A novel perspective on a classical process. **Chemical Engineering Journal**, v. 242, p. 234-253, 2014.

HENRARD, Adriano A. et al. Produção de Biogás a partir de biomassa microalgal. In: **III Congresso Brasileiro de Carvão**. Gramado, RS. 2011.

JAMBO, Siti Azmah et al. A review on third generation bioethanol feedstock. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 65, p. 756-769, 2016.

KIM, Jungmin et al. Methods of downstream processing for the production of biodiesel from microalgae. **Biotechnology advances**, v. 31, n. 6, p. 862-876, 2013.

LI, Xing-hua et al. The most stirring technology in future: Cellulase enzyme and biomass utilization. **African Journal of Biotechnology**, v. 8, n. 11, 2009.

LIAU, Bing-Chung et al. Supercritical fluids extraction and anti-solvent purification of carotenoids from microalgae and associated bioactivity. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 55, n. 1, p. 169-175, 2010.

LUQUE-GARCÍA, J.L.; LUQUE DE CASTRO, M. D.; Ultrasound: a powerful tool for leaching. *Trends in Analytical Chemistry*, Amsterdam, 2003.

MATA, Teresa M.; MARTINS, Antonio A.; CAETANO, Nidia S. Microalgae for biodiesel production and other applications: a review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 14, n. 1, p. 217-232, 2010

MENDIOLA, J. A. et al. Screening of functional compounds in supercritical fluid extracts from *Spirulina platensis*. **Food chemistry**, v. 102, n. 4, p. 1357-1367, 2007.

MIGUEL, Antonio H.; DE ANDRADE, Jailson B. Rapid quantitation of ten polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols by direct HPLC separation after ultrasonic acetonitrile extraction. **International journal of environmental analytical chemistry**, v. 35, n. 1, p. 35-41, 1989.

MIRA, Manuel Maria Vaz Pequito. **Produção de biohidrogénio a partir de diferentes fontes de carbono, por fermentação anaeróbia**. 2012. Tese de Doutorado. Faculdade de Ciências e Tecnologia.

MOHEIMANI, Navid Reza. **The culture of coccolithophorid algae for carbon dioxide bioremediation**. 2005. Tese de Doutorado. Murdoch University.

MOUAHID, Adil et al. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of neutral lipids from microalgae: Experiments and modelling. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 77, p. 7-16, 2013.

MUBARAK, M.; SHAIJA, A.; SUCHITHRA, T. V. A review on the extraction of lipid from microalgae for biodiesel production. **Algal Research**, v. 7, p. 117-123, 2015.

PAULO, Vanessa Patrícia Faria. **Optimização da produção de açúcares por microalgas para a produção de bioetanol**. 2011. Tese de Doutorado. ISA/UTL.

PYLE, Denver J.; GARCIA, Rafael A.; WEN, Zhiyou. Producing docosahexaenoic acid (DHA)-rich algae from biodiesel-derived crude glycerol: effects of impurities on DHA production and algal biomass composition. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 11, p. 3933-3939, 2008.

RAMOS, Luiz Pereira et al. Biodiesel. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento-Edição nº**, v. 31, p. 29, 2003.

SAHENA, Ferdosh et al. Application of supercritical CO<sub>2</sub> in lipid extraction—A review. **Journal of Food Engineering**, v. 95, n. 2, p. 240-253, 2009.

SHENG, Jie; VANNELA, Raveender; RITTMANN, Bruce E. Evaluation of methods to extract and quantify lipids from *Synechocystis* PCC 6803. **Bioresource technology**, v. 102, n. 2, p. 1697-1703, 2011.

SILVA, Giselle de Souza. Extração do óleo de microalgas para produção de biodiesel. 2013

SOVOVÁ, Helena. Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 33, n. 1, p. 35-52, 2005.

SOVOVÁ, Helena; NOBRE, Beatriz; PALAVRA, António. Modeling of the kinetics of supercritical fluid extraction of lipids from microalgae with emphasis on extract desorption. **Materials**, v. 9, n. 6, p. 423, 2016.

SOXHLET, Franz von. Die gewichtsanalytische bestimmung des milchfettes. **Polytechnisches J**, v. 232, p. 461-465, 1879.

TANG, Shaokun et al. Study on supercritical extraction of lipids and enrichment of DHA from oil-rich microalgae. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 57, n. 1, p. 44-49, 2011.

XU, Ling et al. Microalgal bioreactors: challenges and opportunities. **Engineering in Life Sciences**, v. 9, n. 3, p. 178-189, 2009.

ZORN, Savienne Maria Fiorentini Elerbrock et al. Avaliação dos Fatores envolvidos na Extração de Lipídios da Biomassa da Microalga *Chlorella minutíssima* Via Solventes. **HOLOS**, v. 2, p. 66-78, 2017.