

PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE 3ª GERAÇÃO A PARTIR DE CIANOBACTÉRIA *PHORMIDIUM* SP. EMPREGANDO MANIPUEIRA COMO SUBSTRATO

I. D. A. SEVERO¹, E. C. FRANCISCO², L. Q. ZEPKA¹, T. T. FRANCO², E. JACOB-LOPES¹

¹ Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Tecnologia e Ciência de Alimentos

² Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química

E-mail para contato: jacoblopes@pq.cnpq.br

RESUMO – O objetivo do estudo foi avaliar o biodiesel 3G produzido a partir do cultivo heterotrófico da cianobactéria *Phormidium* sp. empregando manipueira, como fonte de carbono orgânico. Os experimentos foram conduzidos em um biorreator de coluna de bolhas e volume nominal de trabalho de 2L. As condições experimentais foram: razão C/N de 68, concentração inicial de inóculo de 100mg/L, pH de 7,6, temperatura de 30°C, aeração constante de 1VVM e ausência de luminosidade. Os resultados obtidos indicaram produtividades de biomassa e lipídica de 53,12mg/L.h e 7,45mg/L.h, respectivamente. As propriedades do biodiesel analisadas, conteúdo de ésteres (99,98%), número de cetano (57,28), índices de saponificação (258,04) e de iodo (45,22g I₂ 100g⁻¹), grau de instauração (49,27wt%), fator de comprimento da cadeia (24,80%) e ponto de entupimento de filtro a frio (61,43°C) apresentam enquadramento quanto às normas nacionais (ANP 255). Os resultados demonstraram potencialidade para produção de biodiesel de 3ª geração a partir do cultivo de *Phormidium* sp. em manipueira.

1. INTRODUÇÃO

A produção de microalgas tem sido estudada por várias décadas e estas são consideradas como uma fonte promissora de matéria-prima para a produção de biocombustíveis (Chisti, 2007).

Os biocombustíveis são designados como agentes naturais renováveis, e desta forma as microalgas por terem um curto ciclo de produção podem ser uma opção sustentável para obtenção de biodiesel (Maity *et al.*, 2014).

Estudos tem mostrado que diversas espécies podem acumular mais de 70% de gordura em peso seco, contudo, o custo para produzir biocombustíveis tem sido o principal fator limitante. Apesar dessas questões, o biodiesel torna-se cada vez mais atraente em face de sua origem renovável e dos benefícios ambientais (Suali & Sarbatly, 2012). Uma forma de contornar os aspectos econômicos está baseada no uso de resíduos industriais para suportar a produção de biomassas oleaginosas. Neste sentido, a produção de biomassa microalgal em efluentes agroindustriais pode ser uma alternativa na direção de consolidar técnico-economicamente a produção de biodiesel (Queiroz *et al.*, 2011).

Nesse contexto, o trabalho teve como objetivo avaliar a produção de biodiesel de 3ª geração a partir da cianobactéria *Phormidium* sp. empregando manipueira como substrato.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Microrganismo e condições de cultivo

A cianobactéria utilizada foi a *Phormidium* sp., isolada do Deserto Cuatro Ciénegas no México (26°59'N 102°03W). Após purificação, as culturas estoque foram mantidas em tubos de ensaio com meio sintético BGN (Rippka *et al.*, 1979) solidificado com agar-agar. As condições de manutenção usadas foram 25°C e intensidade luminosa constante de 1klux.

2.2. Manipueira

A manipueira foi utilizada como meio de cultura nos experimentos. O efluente foi obtido a partir da indústria de farinha de mandioca (Garça, SP, Brasil). O material foi coletado a partir do ponto de descarga após prensagem em um período de 12 meses, de janeiro a dezembro de 2012. A caracterização da água residuária nesse período indicou um pH de $5,5 \pm 0,05$, demanda química de oxigênio de $24.000 \pm 353,5$, nitrogênio total de $250 \pm 14,1$, fósforo total de $166,1 \pm 11,6$, sólidos totais de $35.410 \pm 289,9$, sólidos suspensos de $25.315 \pm 222,7$ e sólidos voláteis de $10.095 \pm 131,8$.

2.3. Biorreator e condições experimentais

Os experimentos foram realizados em biorreator de coluna de bolhas construído de vidro borossilicato, com um diâmetro externo de 12,5 cm e uma altura de 16 cm, resultando numa razão altura/diâmetro (L/D) igual a 1,28, com um volume total de trabalho de 2,0L. O sistema de dispersão de ar consiste em um difusor de 2,5 cm de diâmetro localizado no interior do frasco. A vazão de ar foi controlada por rotâmetros (precisão $\pm 5\%$), a entrada de oxigênio e a saída dos gases foram filtradas através de unidades filtrantes Millex-FG[®], em polipropileno com membrana fluoropore de 0,22 μm de diâmetro e 50 mm de diâmetro total. As condições de cultivos foram: concentração celular inicial de 100 mg/L, aeração de 1,0 VVM, pH de 7,8, demanda química de oxigênio (DQO) de 14000 mg/L, temperatura de 30°C e ausência de luminosidade.

2.4. Amostragem e análise dos parâmetros cinéticos

As amostragens foram realizadas de forma asséptica a cada 24 horas durante a fase de crescimento do microrganismo. A dinâmica do pH foi determinada por potenciômetro e a concentração celular através de gravimetria. A concentração de carbono orgânico, expressa em termos de demanda química de oxigênio (DQO) foi determinada por método colorimétrico segundo metodologia proposta por APHA (2005). Os dados de biomassa foram utilizados na obtenção da concentração celular final (mg/L) e da produtividade de biomassa ($P_X = dX/dt$), onde X (mg) é a concentração celular e t é o tempo (t). A concentração do carbono orgânico foi utilizada para calcular a taxa de consumo do substrato ($r_S = dDQO/dt$), onde DQO expressa a concentração de carbono orgânico (mg/L) e t é o tempo (h). A produtividade lipídica ($P_L = P_X \cdot L$), onde P_X é a produtividade em biomassa e L a quantidade de lipídeos (%). Os experimentos foram realizados em duplicata e os dados cinéticos referem-se à média de quatro repetições.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os parâmetros cinéticos da cianobactéria *Phormidium* sp. utilizando a manipueira como fonte de carbono orgânico, visando a produção de biomassa e lipídeos a partir de biorreatores heterotróficos.

Tabela 1: parâmetros cinéticos para cultivo da cianobactéria *Phormidium* sp.

Parâmetros	r_S (mg/L.h)	$X_{máx}$ (mg/L)	P_X (mg/L.h)	Lipídeos (%)	P_L (mg/L.h)
	102,55	5200	53,12	14,03	7,45

r_S : taxa de consumo do substrato, $X_{máx}$: concentração celular máxima, P_X : produtividade em biomassa, P_L : produtividade lipídica

Através da análise dos parâmetros cinéticos, observou-se que a microalga *Phormidium* sp. apresentou uma taxa de consumo de carbono orgânico de 102,55 mg/L.h, uma concentração celular máxima de 5200 mg/L, uma produtividade em biomassa de 53,12 mg/L.h e um teor de lipídeos de 14,3%, o que resultou em uma produtividade lipídica de 7,45mg/L.h. Comparativamente Francisco *et al.*, (2010) demonstrou produtividades lipídicas de 2,1 mg/L.h para a cianobactéria *Phormidium* sp. cultivada fotossinteticamente em fotobiorreator de coluna de bolhas. Estes resultados demonstram a potencialidade de exploração das águas residuárias do processamento de mandioca como meio de cultura para o cultivo heterotrófico de *Phormidium* sp., uma vez que substanciais taxas de produção de óleos unicelulares foram constatadas.

Em adição as características quantitativas, os aspectos qualitativos dos óleos unicelulares, serão atributos de importância na exploração destas fontes oleaginosas para a produção de biodiesel. Neste sentido, a Tabela 2 apresenta o perfil de ácidos graxos e as propriedades de combustão do biodiesel 3G obtido a partir de *Phormidium* sp. em manipueira.

Tabela 2: Perfil de ácidos graxos e propriedades de combustão do biodiesel 3G.

Parâmetros	Biodiesel microalgal
C6:0 (%)	1,74
C8:0 (%)	25,16
C12:0 (%)	1,49
C14:0 (%)	1,04
C16:0 (%)	16,95
C16:1 (%)	9,24
C18:0 (%)	4,33
C18:1n9t (%)	40,03
SFAs (%)	50,72
MUFAs (%)	49,27
PUFAs (%)	ND
EC (%)	99,98
NC	57,28
GI (wt%)	49,27
FCC (wt%)	24,80
PEFF (°C)	61,43
II (g I ₂ 100g ¹)	45,22
IS	258,04

EC: conteúdo de éster, CN: número de cetano, II: índice de iodo, IS: índice de saponificação, GI: grau de instauração, FCC: fator de comprimento da cadeia, PEFF: ponto de entupimento de filtro a frio, SFA: ácidos graxos saturados, MUFA: ácidos graxos monoinsaturados, PUFA: ácidos graxos poli-insaturados.

A análise dos dados demonstra que os ácidos graxos majoritários predominantes na microalga *Phormidium* sp. foram o elaídico C18:1n9t (40,03%), caprílico C8:0 (25,16%) e palmítico C16:0 (16,95%), resultando em uma predominância da fração de saturados (50,72%) e monoinsaturados (49,27%), que segundo Francisco *et al.*, (2010) é um perfil favorável para a síntese de biodiesel microalgal, resultando normalmente em propriedades de combustão adequadas a motores a diesel.

Em relação às propriedades de combustão, foi obtido um biocombustível com um conteúdo de ésteres de 99,98%, número de cetano de 57,28, grau de instauração de 49,27%, ponto de entupimento de filtro a frio de 61,43°C e índice de iodo de 45,22 g I₂ 100g¹. Estes valores estão de acordo com a norma brasileira (ANP 255), demonstrando o potencial de exploração dessas rotas tecnológicas para a produção de biodiesel 3G.

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicaram produtividades de biomassa e lipídica de 53,12 mg/L.h e 7,45 mg/L.h, respectivamente. As propriedades de combustão do biodiesel: conteúdo de ésteres (99,98%), número de cetano (57,28), índice de iodo (45,22g I₂ 100g¹), grau de instauração (49,27wt%) e ponto de entupimento de filtro a frio (61,43°C) estão de acordo com as principais normatizações nacionais e internacionais. Neste sentido, os resultados demonstram o potencial de exploração da microalga *Phormidium* sp. cultivada heterotroficamente em manipueira para a obtenção de biodiesel 3G.

5. REFERÊNCIAS

- ANP 255, *Provisional Brazilian Biodiesel Standard ANP* (Agência Nacional do Petróleo) (2003).
- APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20^o ed. American Public Health Association, D.C., 2005.
- CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnol. Advances.*, v. 25, p. 294–306, 2007.
- FRANCISCO, E. C.; NEVES, D. B.; JACOB-LOPES, E.; FRANCO, T. T. Microalgae as feedstock for biodiesel production: Carbon dioxide sequestration, lipid production and biofuel quality. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v. 85, p. 395-403, 2010.
- MAITY, I. P.; BUNDSCHUH, J.; CHEN, C. Y.; BHATTACHARYA, P. Microalgae for third generation biofuel production, mitigation of greenhouse gas emissions and wastewater treatment: Present and future perspectives - A mini review. *Energy*, p. 1-10, 2014.
- QUEIROZ, M. I.; HORNES, M. O.; SILVA-MANETTI, A. G.; JACOB-LOPES, E. Single-cell oil production by cyanobacterium *Aphanothece microscopica* Nägeli cultivated heterotrophically in fish processing wastewater. *Applied Energy*, v. 88, p. 3438-3443, 2011.
- RIPPKA, R.; DERUELES, J.; WATERBURY, J. B.; HERDMAN, M.; STANIER, R. Y. Generic assignments strain histories and properties of pure cultures of cyanobacteria. *J. Gen. Microbiol.*, n. 111, p. 1-61, 1979.
- SUALI, E.; SARBATLY, R. Conversion of microalgae to biofuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 4316-4342, 2012.