



REVISÃO

O uso de microalgas para a obtenção de biocombustíveis

Aderlânio da Silva Cardoso^{1*}, Gláucia Eliza Gama Vieira² e Anelise Kappes Marques³

Recebido: 03 de dezembro de 2010 Recebido após revisão: 05 de agosto de 2011 Aceito: 29 de agosto de 2011

Disponível on-line em <http://www.ufrgs.br/seerbio/ojs/index.php/rbb/article/view/1797>

RESUMO: (O uso de microalgas para a obtenção de biocombustíveis). Microalgas são organismos procariotos ou eucariotos de crescimento acelerado e composição química bastante diversificada. A biomassa de microalgas está sendo utilizada para a obtenção de diferentes biocombustíveis (biodiesel, etanol, metano, hidrogênio e bio-óleo) por possuir uma maior concentração e produtividade de bioprodutos (*lipídios*, carboidratos, proteínas, entre outros), quando comparado às biomassas tradicionalmente utilizadas. Essa biomassa pode ser obtida via cultivo autotrófico e/ou heterotrófico com o uso de fotobiorreatores abertos ou fechados, sem a necessidade do uso de terras agricultáveis. Após o cultivo, a biomassa é separada do meio de cultura por processos físicos e químicos, e seca com o uso de diferentes tecnologias para preservá-la e auxiliar na etapa seguinte, a extração dos compostos celulares. Em virtude disso, a biomassa de microalgas apresenta-se atualmente como uma alternativa às biomassas tradicionalmente utilizadas para a obtenção de diferentes biocombustíveis.

Palavras-chave: cultivo e processamento de algas, bioprodutos de algas, combustível renovável.

ABSTRACT: (The use of microalgae for the production of biofuels). Microalgae are rapidly growing prokaryotic or eukaryotic organisms of diversified chemical composition. The microalgal biomass has been used by researchers to obtain different biofuels (biodiesel, ethanol, methane, hydrogen and bio-oil) due to high concentration and productivity of bioproducts (lipids, carbohydrates, protein and others), stored on its cells, when compared to traditionally used biomass. Microalgal biomass can be obtained via autotrophic and/or heterotrophic cultivation using raceway pond or closed photobioreactor systems, without requiring the use of agricultural land. After cultivation, the biomass is separated from the culture medium by physical and chemical processes and dries using different technologies to preserve it and assist in next stage, the extraction of cellular components. Therefore, microalgal biomass has been presented as an alternative to traditional biomass used to obtain different biofuels.

Key words: cultivation and processing algae, bioproducts from algae, renewable fuel.

INTRODUÇÃO

As microalgas consistem em uma variedade de organismos autotróficos, procarióticos ou eucarióticos. A estrutura unicelular das microalgas permite que elas convertam facilmente a energia solar em energia química. Essa conversão bioquímica está sendo aproveitada comercialmente para a obtenção de biomassa de microalgas e, conseqüentemente, de produtos de aplicação comercial. As técnicas de cultivo de microalgas mais utilizadas atualmente são as lagoas aeradas abertas e os fotobiorreatores fechados (Brennan & Owende 2010, Harun *et al.* 2010, Chen *et al.* 2011, Singh *et al.* 2011), sendo que o uso de uma ou outra técnica de cultivo é influenciado pelas características do local de cultivo, pela espécie utilizada, a quantidade de luz necessária e o processo de recuperação da biomassa do meio de cultura (centrifugação, floculação e filtração) que pretende-se utilizar.

A biotecnologia das microalgas tem sido desenvolvida para diferentes aplicações comerciais. No que diz respeito aos biocombustíveis, algumas microalgas con-

têm altos níveis de *lipídios*, os quais podem ser transesterificados em biodiesel. Além disso, a biomassa residual obtida após a extração dos *lipídios* pode ser utilizada para produzir diferentes tipos de biocombustíveis como metano, bio-óleo e etanol. Além disso, o hidrogênio pode ser obtido através do condicionamento do cultivo para direcionar a produção dele pelas células e o metano, bio-óleo e etanol podem ser obtidos com o uso das células intactas (Brennan & Owende 2010, Dasgupta *et al.* 2010, Harun *et al.* 2010, Chen *et al.* 2011, Singh *et al.* 2011). Logo, objetiva-se realizar uma breve discussão sobre como está sendo feita a produção de biomassa de microalgas, como é a sua composição bioquímica e o uso dessa biomassa para a obtenção de diferentes biocombustíveis.

BIOLOGIA DAS MICROALGAS

Microalgas são algas microscópicas (5-50 µm), assim como as cianobactérias, cujas células possuem uma composição bioquímica diversificada (carboidrato, pro-

1. Bolsista CNPq pelo Mestrado em Agroenergia, Universidade Federal do Tocantins (UFT), Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustível (LEDBIO), Palmas, TO, Brasil.

2. Professora Pesquisadora do Programa de Pós-graduação em Agroenergia, Universidade Federal do Tocantins, (LEDBIO), Palmas, TO, Brasil.

3. Pesquisadora Bolsista de Pós-doutorado Júnior/Lambio da Universidade Federal do Tocantins, Palmas, TO, Brasil.

*Autor para contato. E-mail: asc_uft@yahoo.com.br

Tabela 1. Conteúdo dos principais componentes químicos de células autotróficas e heterotróficas de *Chlorella protothecoides*. Fonte: Xu *et al.* (2006).

Componente (%)	Autotrófico	Heterotrófico
Proteína	52,64 ± 0,26	10,28 ± 0,10
Lípido	14,57 ± 0,16	55,20 ± 0,28
Carboidrato	10,62 ± 0,14	15,43 ± 0,17
Cinzas	6,36 ± 0,05	5,93 ± 0,04
Umidade	5,39 ± 0,04	1,93 ± 0,02
Outros	10,42 ± 0,65	11,20 ± 0,61

teína, lipídios, ácidos graxos, etc.) e essa composição está relacionada à natureza de cada espécie de microalga, bem como aos fatores ambientais relacionados à região onde o cultivo está sendo realizado e ao meio de cultura utilizado (Miao & Wu 2006, Zamalloa *et al.* 2011). Como exemplo, tem-se um trabalho realizado por Xu *et al.* (2006), o qual mostra que células da microalga *Chlorella protothecoides* têm a sua composição bioquímica diferenciada quando cultivada de forma autotrófica e heterotrófica (Tab. 1).

A formação de cada composto no interior da célula de microalga é regulada por complexos mecanismos metabólicos. Em microalga verde, por exemplo, o complexo sistema coletor de luz ligado à clorofila e ao carotenóide captura energia solar na forma de fótons. Esta energia é utilizada pelo fotossistema II na oxidação catalítica da água, liberando prótons, elétrons e molécula de O₂. Os elétrons com baixo potencial são transferidos através da cadeia de transporte de elétrons fotossintéticos que levam à redução da ferredoxina para a formação de NADPH. Um gradiente eletroquímico é formado devido à liberação de prótons após a oxidação da água para o lúmen do tilacóide, o qual é utilizado para conduzir a produção de ATP via ATP sintase. Os produtos fotossintéticos NADPH e ATP são os substratos para o ciclo de Calvin-Benson, onde o CO₂ é fixado em moléculas de três átomos de carbono que são assimilados em açúcares, amido, *lipídios*, ou outras moléculas exigidas para o crescimento celular. Já o substrato para a hidrogenase, H⁺ e e⁻, são supridos tanto via cadeia de transporte de elétrons fotossintéticos como via fermentação do carboidrato (amido) armazenado (Beer *et al.* 2009).

Logo, devido a essa diversidade de produtos existentes em biomassa de microalga, esta é utilizada pelo homem para o fornecimento de suplementos alimentares, obtenção de fármacos, produção de biocombustíveis (Borowitzka 1999, Venkatesan *et al.* 2006), uso da biomassa de microalga, juntamente com o efluente de lagoas de estabilização, na agricultura e piscicultura (Sousa 2007, Mata *et al.* 2010), entre outros usos.

CULTIVO, COLETA E PROCESSAMENTO DE BIOMASSA DE MICROALGAS PARA A OBTENÇÃO DE BIOPRODUTOS

O cultivo de microalgas pode ser realizado por processo autotrófico, heterotrófico, mixotrófico e fotohete-

rotrofico. Em cultura autotrófica, as microalgas utilizam luz como fonte de energia e carbono inorgânico (CO₂, por exemplo) como fonte de carbono para formar energia química através da fotossíntese. Diferente deste, o cultivo heterotrófico é realizado quando a espécie de microalga utiliza carbono orgânico como fonte de energia e de carbono. O mixotrófico ocorre quando a microalga, sob fotossíntese, utiliza como fonte de carbono para o seu crescimento compostos orgânicos e CO₂. Já o cultivo fotoheterotrófico ocorre quando a microalga requer luz quando utiliza compostos orgânicos como fonte de carbono, sendo este cultivo diferente do mixotrófico pelo fato de naquele a luz é requerida como fonte de energia e neste é utilizado compostos orgânicos para este propósito (Brennan & Owende 2010, Chen *et al.* 2011).

No que diz respeito às tecnologias utilizadas para o cultivo de microalgas, atualmente são utilizados os fotobiorreatores, os quais podem ser classificados em dois tipos principais: sistemas abertos (tanques aerados de alta taxa e com extremidades elípticas (*raceway ponds*, lagos, etc), e sistemas fechados (tubular, reator em placa, cônico, piramidal, fermentador, etc) (Dasgupta *et al.* 2010).

A geometria dos fotobiorreatores fechados apresenta-se nas seguintes formas: *reator tubular*, o qual possui diferentes configurações como reator tubular vertical (tubo transparente vertical de polietileno ou vidro, no qual a agitação é atingida pelo borbulhamento feito a partir do fundo); reator tubular horizontal (o gás é introduzido pela conexão do tubo ou através de unidade de troca gasosa); reator tubular helicoidal (construídos com tubos de plástico flexível em estruturas helicoidais tridimensionais; é ligado externamente por um trocador de gás e um trocador de calor, e uma bomba centrífuga é utilizada para acionar a alimentação através dos tubos de forma ascendente). Além do reator tubular, existe o *reator em placas*, sendo estas postas de forma vertical (lados transparentes frente para o leste-oeste), inclinada (norte-sul) ou horizontal. Na produção em larga escala, várias chapas estão dispostas paralelamente sobre uma área. Os reatores de placa plana são caracterizados por uma área aberta de transferência de gás, reduzindo assim a necessidade de um desgaseificador exclusivo para isso. Por fim, tem-se o *reator tipo fermentador*. Neste, a iluminação é fornecida internamente, quando utilizado grandes volumes, e a agitação é realizada com a ajuda de um rotor (*impeller*) tipo marinho (fluxo axial) ou helicoidal (*ribbon type*) ou agitação magnética (em unidades menores) (Dasgupta *et al.* 2010).

Os sistemas de fotobiorreatores fechados apresentam-se como os mais adequados para microalgas que podem ser rapidamente contaminadas por outros microrganismos, exceto para microalgas que conseguem sobreviver em condições ambientais extremas como alto pH (*Spirulina*, por exemplo) e alta salinidade (*Dunaliella*, por exemplo) ou podem crescer muito rapidamente (*Chlorella*, por exemplo) em tanques abertos (Brennan & Owende 2010).

Já os sistemas de tanques abertos são talvez os mais adequados para o cultivo de microalgas em sistema autotrófico para a produção de biodiesel devido ao seu baixo custo de operação. O sistema mais utilizado são os tanques aerados de alta taxa. Estes são feitos tipicamente de canais com circulação em formato elíptico, geralmente com 20-50 cm de profundidade e com agitação e circulação do meio de cultivo para estabilizar o crescimento e a produtividade das microalgas. São frequentemente construídos em concreto, mas tanques com revestimento de plástico também tem sido utilizados. Em um sistema de cultivo contínuo, as microalgas e os nutrientes são introduzidos na frente da pá de agitação e movidos por todo o tanque até o ponto de coleta. A agitação é contínua para evitar a sedimentação das células. A fonte de carbono pode ser obtida diretamente da atmosfera, na superfície, mas aeradores submersos podem ser instalados para aumentar a absorção do CO₂ (Brennan & Owende, 2010, Dasgupta *et al.*, 2010). Adicionalmente, águas residuárias podem ser utilizadas para o cultivo de microalgas em sistemas abertos ou fechados por conter nutrientes abundantes (fontes de nitrogênio, fósforo, carbono, entre outros), os quais são necessários para o crescimento das microalgas. A água residuária, após prévio tratamento (físico e/ou químico) pode ser utilizada unicamente ou como aditivo no cultivo de microalgas (Chinnasamy *et al.* 2010, Cho *et al.* 2011, Christenson & Sims 2011, Jiang *et al.* 2011, Li *et al.* 2011).

No entanto, no que diz respeito às vantagens e desvantagens dos sistemas de cultivo de microalgas, pode-se observar que, embora as microalgas possam utilizar eficientemente a luz solar, o cultivo autotrófico é lento por causa da limitação luminosa imposta pela elevada densidade celular em cultivos em larga escala ou devido a uma fotoinibição ocasionada pelo excesso de luz, especialmente em dias ensolarados, principalmente em sistemas abertos. Em virtude disso, o crescimento heterotrófico de microalgas em fotobiorreatores fechados poderia ser considerado favorável. Estes oferecem várias vantagens sobre os sistemas abertos, como a eliminação da variabilidade existente na fonte natural de luz, um bom controle do processo e um baixo custo para colher a biomassa devido à obtenção de uma elevada densidade celular (Miao & Wu 2006, Xu *et al.* 2006, Huang *et al.* 2010).

Porém, assim como os fotobiorreatores abertos, os fechados também padecem de várias desvantagens que necessitam ser consideradas e resolvidas. Suas principais limitações incluem: sobreaquecimento, bio-incrustantes, acúmulo de oxigênio, dificuldade de ampliação, o alto custo de construção, operação e do cultivo das microalgas, danos às células pelo estresse de cisalhamento (*shear stress*) e deterioração do material utilizado para a fase luminosa. O custo da produção de biomassa de microalgas em fotobiorreatores fechados pode ser maior que em tanques. Isto dependerá do destino que será dado às células das microalgas (obtenção de

químicos de alto ou baixo valor no mercado) (Brennan & Owende 2010, Mata *et al.* 2010). Devido ao exposto acima, os fotobiorreatores fechados podem não ter um impacto significativo em um futuro próximo sobre qualquer produto ou processo que possa ser obtido com os tanques aerados abertos.

Para a produção de um biocombustível a baixo custo para que todos os consumidores venham ter acesso, a escolha de um ou outro sistema de obtenção de microalgas para este fim é de fundamental importância, para que maiores investimentos sejam feitos nessa área. Para isso, seria necessário o aperfeiçoamento do sistema de cultivo mais economicamente viável, com consequente redução de custos em todas as áreas (uso de água, nutrientes, energia, infra-estrutura, entre outros). Uma alternativa que vem sendo pensada, atualmente, é o aproveitamento de efluentes industriais ou domésticos (como fonte de nutrientes) e a própria infra-estrutura (ou com adições) de uma Estação de Tratamento de Efluente (ETE), com sistema de lagoa de estabilização, para a obtenção de biomassa de microalgas (Mulbry *et al.* 2008). Além disso, os sistemas utilizados para a obtenção de biocombustíveis (etanol, biodiesel, biogás, hidrogênio) devem ser integrados para um maior aproveitamento da biomassa e diminuição dos custos (Powell & Hill 2009, Harun *et al.* 2011).

Após o cultivo, seja em fotobiorreatores abertos ou fechados, a biomassa de microalgas deve ser separada do meio de cultura para que seja aproveitada. O método adequado para a remoção de elevadas quantidades de água e o processamento de grandes volumes de biomassa de microalgas pode envolver uma ou mais etapas, e podem ser realizados diferentes métodos físicos, químicos e biológicos para executar a separação sólido-líquida desejada (Grima *et al.* 2003, Brennan & Owende 2010, Mata *et al.* 2010). Os métodos de coleta comumente utilizados incluem a sedimentação, centrifugação, filtração, ultra-filtração, às vezes com uma etapa adicional de floculação ou uma combinação de flotação com floculação (Wang *et al.* 2008). Meios de cultura são geralmente diluídos (<0,5Kg.m⁻³ de biomassa seca em alguns sistemas de produção comercial). Com isso, a recuperação da biomassa do meio de cultura tem sido responsável por contribuir com 20-30% do total de gastos para a produção de biomassa (Grima *et al.* 2003).

A etapa final do processo de obtenção de biomassa de microalgas, o processamento (secagem, extração dos bioprodutos, entre outros) da biomassa recuperada, representa a maior limitação econômica à obtenção de produtos de microalgas de baixo custo, possuindo uma elevada especificidade e é fortemente dependente dos produtos desejados. Vários métodos têm sido aplicados para a secagem de microalgas como *Chlorella*, *Scenedesmus* e *Spirulina*, sendo que dentre os mais comuns têm-se a secagem com spray (*spry-drying*) (pulverização da amostra em uma câmara submetida a uma corrente de ar quente), tambor de secagem (*drum-drying*) (transferência de calor para a amostra através

das paredes internas do cilindro do tambor), liofilização (congelamento da amostra e remoção da umidade por sublimação) e secagem ao sol. A secagem ao sol é mais utilizada para biomassas com um baixo teor de umidade e a secagem com spray não é economicamente viável para produtos de baixo valor, como biocombustíveis e proteínas. A liofilização tem sido utilizada para secagem de microalgas em pesquisas laboratoriais. No entanto, este método é muito caro para ser utilizado em uma escala comercial para a recuperação de produtos das microalgas (Grima *et al.* 2003, Brennan & Owende 2010, Mata *et al.* 2010).

Além de conservar a biomassa, a secagem auxilia na ruptura celular das microalgas para a liberação dos metabólitos de interesse. Em alguns casos, a extração com solvente de biomassa seca tem demonstrado uma maior recuperação de metabólitos intracelulares do que a biomassa úmida. Produtos intracelulares como óleos podem ser de difícil extração a partir de biomassas úmidas de células não rompidas. Mas são extraídas facilmente se a biomassa for seca anteriormente. Vários métodos para romper a parede celular podem ser utilizados (dependendo da parede das microalgas e da natureza dos produtos a serem obtidos), os quais utilizam ou não a ação mecânica (prensas, por exemplo) (congelamento, solvente orgânico, choque osmótico e reações ácidas, básicas e enzimáticas são exemplos de ação não mecânica). O ultra-som pode ser utilizado para romper células de microalgas suspensas em pequenas quantidades de biomassa, mas este não é aplicável em grandes escalas. O tratamento com álcalis é outro método efetivo de ruptura da parede celular, mas geralmente não é adequado para produtos sensíveis como proteínas. No entanto, a ruptura alcalina pode ser utilizada para isolar ácidos graxos livres. Entretanto, prensas mecânicas e solventes apolares são os métodos mais utilizados para a extração de *lipídios* das microalgas, assim como é realizado com oleaginosas tradicionais (Grima *et al.* 2003, Mata *et al.* 2010).

BICOMBUSTÍVEIS OBTIDOS A PARTIR DAS MICROALGAS

Biodiesel

O biodiesel é um biocombustível formado a partir da reação de esterificação de ácidos graxos ou transesterificação de glicerídeos, ambos presentes em óleos vegetais, gorduras animais e óleos e gorduras residuais. Atualmente, a principal biomassa utilizada para a obtenção de biodiesel é a soja (*Glycine* sp.), atendendo mais de 80% da produção de biodiesel no Brasil. Entretanto, a soja não será capaz de auxiliar a produção desse biocombustível sem a destinação de áreas agricultáveis exclusivamente para esse fim, devido à baixa produtividade dessa biomassa (0,2-0,4 tonelada por hectare). Logo, é preferível que as biomassas utilizadas proporcionem uma ótima produtividade em *lipídios* e

com um menor uso do solo (Chist 2007, BiodieselBR 2010, Neto 2011).

As microalgas surgem como uma biomassa com teor lipídico que pode variar entre 1 e 70%, mas sob certas condições, algumas espécies podem atingir 90% do peso seco (Chist 2007, Huang *et al.* 2010, Mata *et al.* 2010). O conteúdo de óleo em microalgas pode atingir 75% em peso em relação à biomassa seca, mas associado com baixa produtividade, como em *Botryococcus braunii*, por exemplo. Algas mais comuns (*Chlorella*, *Cryptocodinium*, *Cylindrotheca*, *Dunaliella*, *Isochrysis*, *Nannochloris*, *Nannochloropsis*, *Neochloris*, *Nitzschia*, *Phaeodactylum*, *Porphyridium*, *Schizochytrium*, *Tetraselmis*) têm níveis de óleo entre 20 e 50%, mas produtividades maiores podem ser atingidas (Mata *et al.* 2010). A fonte de carbono utilizado pelas microalgas pode ser tanto carbono inorgânico (CO₂) quanto orgânico (glucose, acetato, etc) para a formação de ácidos graxos e, conseqüentemente, *lipídios*, sendo a quantidade destes em cada célula diferente entre espécies. As rotas de formação de ácidos graxos e triglicerídeos em microalgas podem ser divididas nas seguintes etapas: formação da acetil coenzima A (acetil-coA) no citoplasma; o alongamento e insaturação da cadeia de carbono de ácidos graxos, dependente principalmente dos sistemas enzimáticos acetil-coA carboxilase (ACCE) e ácido graxo sintase (FAS); e a biossíntese de triglicerídeos, tendo L- α -fosfoglicerol e acetil-coA como os dois maiores iniciadores (*primers*) (Hu *et al.* 2008, Huang *et al.* 2010).

Os *lipídios* das microalgas são constituídos por diferentes ácidos graxos saturados e insaturados, alguns deles da família do ω -3 e ω -6 (Hu *et al.* 2008, Huang *et al.* 2010). Geralmente, os ácidos graxos saturados e mono-insaturados predominantes são C16:0 e C16:1 em Bacillariophyceae; C16:0 e C18:1 em Chlorophyceae, Prasinophyceae, Euglenophyceae e Eustigmatophyceae; C16:0, C16:1 e C18:1 em Cryptophyceae, Prymnesiophyceae, e Cianobactéria; C16:0 em Dinophyceae e Rhodophyceae; e C14:0, C16:0 e C16:1 em Xanthophyceae. Já os poliinsaturados são C20:5 ω 3 e C22:6 ω 3 em Bacillariophyceae; C18:2 e C18:3 ω 3 em algas verdes e Euglenophyceae; C20:5, C22:5 e C22:6 em Cryptophyceae; C18:3 ω 3, C18:4 e C20:5 em Cryptophyceae; C20:3 e C20:4 ω 3 em Eustigmatophyceae; C18:3 ω 3 e C20:5 em Prasinophyceae; C18:5 ω 3 e C22:6 ω 3 em Dinophyceae; C18:2, C18:3 ω 3 e C22:6 ω 3 em Prymnesiophyceae; C18:2 e C20:5 em Rhodophyceae; C16:3 e C20:5 em Xanthophyceae; e C16:2, C18:2 e C18:3 ω 3 em Cianobactéria (Rezanka *et al.* 2003, Zhukova & Aizdaicher 1995, Hu *et al.* 2008). As microalgas são freqüentemente compostas por triglicerídeos e ácidos graxos poliinsaturados que não são tradicionalmente utilizados para a obtenção de biodiesel, sendo propensos a reações de oxidação indesejáveis. Além disso, o óleo de microalga pode apresentar uma elevada acidez (Miao & Wu 2006). Para isso, podem ser feitas modificações no metabolismo e no meio de cultura (modifi-

cações na quantidade de nitrogênio, fósforo e enxofre, por exemplo) para que os *lipídios* de interesse sejam produzidos (Beer *et al.* 2009), assim como catalisadores ácidos podem ser utilizados no processo reacional de obtenção do biodiesel (Miao & Wu 2006, Xu *et al.* 2006).

As características dos ácidos graxos que compõem os *lipídios* devem ser levadas em consideração porque as propriedades do biodiesel, assim como seu processo de obtenção, dependem fortemente deles. As propriedades mais influenciadas incluem a qualidade da ignição (número de cetano, por exemplo), as propriedades de fluxo a frio e estabilidade oxidativa. Apesar da saturação e do perfil dos ácidos graxos das microalgas não terem muito impacto sobre a obtenção de biodiesel a partir da reação de transesterificação (por ser o mesmo processo utilizado nas outras oleaginosas, via catálise básica ou ácida), eles podem afetar as propriedades do biocombustível. Por exemplo, óleos saturados produzem um biodiesel com alta estabilidade oxidativa e alto número de cetano, mas propriedades indesejáveis a baixas temperaturas, sendo susceptível ao estado sólido. Biodiesel produzido a partir de biomassa que possui um elevado teor de ácidos poliinsaturados possui boas propriedades à baixa temperatura. Entretanto, esses ácidos graxos são muito susceptíveis à oxidação, possuindo problemas de instabilidade quando armazenado por muito tempo (Hu *et al.* 2008). No entanto, esses problemas podem ser resolvidos com o uso de aditivos para tornar o combustível mais estável, como já é feito atualmente. Em relação às microalgas, o biodiesel obtido a partir delas possui características físicas e químicas semelhantes aos de biomassas tradicionais (soja, pinhão-mansão, babaçu, óleo residual, etc, por possuir *lipídio* com características similares a estas) e do diesel (Miao & Wu 2006, Xu *et al.* 2006, Chist 2007, Vijayaraghavan & Hemanathan 2009).

Etanol

O etanol é um biocombustível obtido via processo bioquímico, através da fermentação de biomassas sacarina e, após hidrólise, de amiláceas e celulósicas, e por processo termoquímico (gaseificação da biomassa). As biomassas frequentemente empregadas na obtenção de etanol, como o milho e a cana-de-açúcar, têm problemas em comum: são muito utilizadas na alimentação e é necessária a disponibilização de terras agricultáveis para serem produzidas. Em virtude disso, tem existido um interesse atualmente na produção de etanol a partir dos carboidratos (celulose, xilose, galactose, arabinose, glicose e manose) presentes em microalgas (Harun *et al.* 2009).

As microalgas fornecem carboidratos que podem ser fonte de carbono para a fermentação (Brennan & Owende 2010, Harun *et al.* 2010, Singh & Gu 2010). Entretanto, a produção de etanol de microalgas ainda está sob investigação e esta tecnologia ainda não tem sido comercializada, visto que o processo de obtenção

de etanol a partir de microalgas é o mesmo utilizado quando da obtenção de etanol a partir de biomassas amiláceas e celulósicas e a obtenção da biomassa de microalgas ainda é um processo caro. Além disso, antes da fermentação, os *lipídios* devem ser removidos (rompimento da célula via extração por solvente e/ou mecânica), pois assim tanto os carboidratos presentes na membrana celular e no meio intracelular (armazenados no cloroplasto, por exemplo) estarão disponíveis para a fermentação, aumentando o rendimento (Harun *et al.* 2009).

Outra forma de obtenção de elevados teores de carboidrato é o condicionamento do meio de cultura para que a microalga venha a produzir mais esse composto em detrimento de outros. Dragone *et al.* (2011) testaram a influência da concentração de nitrogênio e ferro sobre o acúmulo de amido em *C. vulgaris* P12. Os autores observaram que o maior teor de amido (acima de 41%, em relação à massa seca da biomassa) foi obtido quando a quantidade de nitrogênio e ferro foi menor. Entretanto, a quantidade de biomassa foi menor que quando maiores concentrações desses nutrientes foram utilizadas. Logo, eles sugerem que o cultivo seja feito em duas etapas: a primeira para obtenção de biomassa (maiores concentrações de nitrogênio e ferro) e a segunda para o aumento do teor de amido (meio livre de nitrogênio e ferro por poucos dias de cultivo).

Hirano *et al.* (1997) obtiveram etanol a partir de células de *C. vulgaris*. Após a ruptura celular (por radiação ultrassônica, por exemplo), o extrato obtido foi centrifugado e lavado com uma solução 95% (v/v) de água deionizada e metanol. O extrato foi incubado em α -amilase a 100 °C e pH 6,0 e glucoamilase a 60 °C e pH 4,5. O açúcar resultante foi fermentado por *Saccharomyces cerevisiae*. Harun *et al.* (2009) obtiveram etanol, por fermentação com *Saccharomyces bayanus*, a partir de células intactas e rompidas da espécie *Chlorella sp.* e concluíram que o maior rendimento foi o obtido a partir das células previamente rompidas.

Metano

A tecnologia de fermentação para a obtenção de metano para algas tem recebido considerável atenção porque ela produz compostos de valor agregado no mercado, como biogás, por exemplo. O biogás consiste principalmente de uma mistura de metano (55-75%) e CO₂ (25-45%) produzidos por microrganismos durante a digestão anaeróbica. O metano da digestão anaeróbica pode ser utilizado como gás combustível e também ser convertido para a geração de eletricidade. Já o CO₂ da digestão anaeróbica e da queima do metano, assim como o proveniente de indústrias, poderia ser utilizado para o cultivo das microalgas, injetando-o no sistema de cultivo (Morais & Costa 2008, Wang *et al.* 2008). A biomassa residual da digestão anaeróbica pode também ser reprocessada para fazer fertilizante. Além de ser renovável e sustentável, haveria o estímulo às práticas agrícolas sustentáveis (diminuindo o uso de pro-

Tabela 2. Comparação das propriedades típicas do óleo de petróleo e dos bio-óleos da pirólise rápida de madeira e microalgas. Fonte: Brennan & Owende (2010).

	Bio-óleo		Óleo de petróleo
	Madeira	Microalgas	
C (%)	56,4	62,07	83,0-87,0
H (%)	6,2	8,76	10,0-14,0
O (%)	37,3	11,24	0,05-1,5
N (%)	0,1	9,74	0,01-0,7
Densidade (kg.L ⁻¹)	1,2	1,06	0,75-1,0
Viscosidade (Pas)	0,04-0,20 (a 40 °C)	0,10 (a 40 °C)	2-1000
PCS (MJ.kg ⁻¹)	21	29-45,9	42

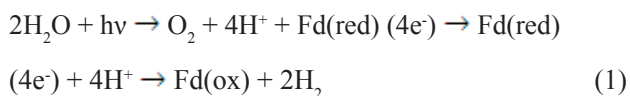
duto químicos) e reduziria os custos da produção das microalgas.

As microalgas não contêm elevados teores de lignina e possuem uma menor quantidade de celulose. Isso faz com que o processo apresente uma boa estabilidade e uma alta eficiência na conversão à biogás. O biogás produzido deste processo de digestão anaeróbia é principalmente afetado pela sua carga orgânica, temperatura, pH e tempo de detenção no reator. Basicamente, um longo tempo de detenção do sólido e uma alta carga orgânica proporcionam um maior rendimento de metano. Além disso, a digestão anaeróbia pode ser operada em condições mesofílicas (35 °C) e termofílicas (55 °C) (Brennan & Owende 2010, Harun *et al.* 2010, Singh & Gu 2010).

Hidrogênio

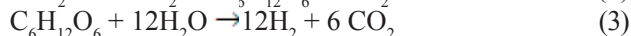
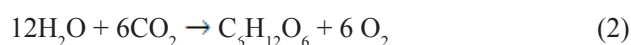
A produção de hidrogênio a partir de microalgas é realizada pelo uso de sistemas fotobiológicos em fotobiorreatores (os mesmos utilizados para a obtenção de biomassa) com condições de cultivo (concentração de CO₂ e O₂ dissolvido, pH, nitrogênio, temperatura, luz e agitação) controladas para favorecer a produção de hidrogênio pelas células. No que diz respeito às microalgas verdes e cianobactérias, o hidrogênio pode ser formado por biofotólise direta e biofotólise indireta (Benemann 2000, Dasgupta *et al.* 2010).

A biofotólise direta é um processo biológico que quebra a molécula de água para a produção de hidrogênio e oxigênio pela utilização da luz solar. As algas verdes possuem um fotossistema II (PSII) e o fotossistema I (PSI) para a captura de luz solar e realizam a fotossíntese oxigênica como as plantas superiores. Na ausência de oxigênio, os elétrons (e⁻) da ferredoxina reduzida (Fd) podem ser utilizados também pela hidrogenase para reduzir prótons (H⁺) formando hidrogênio (H₂) (Eq. 1) (Benemann 2000, Dasgupta *et al.* 2010).



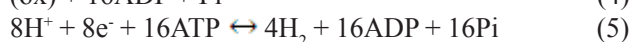
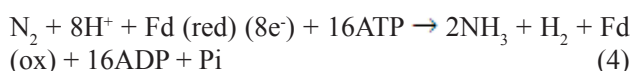
Uma inibição parcial do PSII pode gerar uma condição anaeróbica para a célula dentro do fotobiorreator. Com isso, há uma menor atividade de oxidação da água para produzir O₂ e o O₂ residual é utilizado pela respiração.

Já a biofotólise indireta é um processo muito eficiente para separar as fases de formação do H₂ e O₂ (As equações 2 e 3 são muito observadas em cianobactérias). O carboidrato armazenado é oxidado para a produção de H₂ (Benemann 2000). As reações gerais são as seguintes:



Em condição anaeróbia e na ausência de luz, a oxido-reductase ferredoxina piruvato (PFOR), responsável pela descarboxilação do piruvato (formação de CO₂) para acetil-CoA, está ligada à produção de H₂ via produção da ferredoxina. Na presença de luz, a ferredoxina é reduzida pelo NADH produzido durante o catabolismo do piruvato pela desidrogenase piruvato (PDH). A cianobactéria fixadora de nitrogênio produz H₂ principalmente pela nitrogenase (fixando N₂ a NH₃) em vez de produzir via hidrogenase bidirecional. Entretanto, em várias cianobactérias não fixadoras de N₂, a obtenção de H₂ é também observada pela hidrogenase bidirecional (Dasgupta *et al.* 2010).

Em bactérias filamentosas, a nitrogenase é localizada nos heterocistos com um PSI funcional (sem atividade do PSII). Os elétrons são doados para o PSI no heterocisto vindo da reserva de carbono transportado da célula vegetativa vizinha. Entretanto, a produção de hidrogênio é energeticamente sobrecarregada devido à biossíntese e à manutenção dos heterocistos e da quantidade significativa de ATP requerida pela nitrogenase (Eqs. 4 e 5) (Dasgupta *et al.* 2010).



Bio-óleo

Comparado a outras tecnologias de conversão térmica (gaseificação, liquefação), a pirólise (conversão da biomassa em média a alta temperatura (350-700 °C), na ausência de ar) de biomassa de microalgas é bastante aplicada e tem alcançado resultados promissores e confiáveis que poderiam levá-la a uma exploração comercial. Dentre os produtos que podem ser obtidos da pirólise (gases, líquidos e sólidos), tem-se o bio-óleo (líquido de cor negra composto por diferentes produ-

tos químicos que podem ser aproveitados como combustível ou utilizados para outras finalidades), cujas características estão relacionadas ao tipo de microalga utilizada, ao tipo de cultivo em que estas foram submetidas (autotrófico ou heterotrófico) e condições de pirólise (taxa de aquecimento, tempo de residência dos gases no reator, temperatura, fluxo do gás de arraste, entre outros). Logo, dependendo das condições anteriormente citadas, o bio-óleo de microalgas pode possuir uma qualidade superior ao bio-óleo obtido de biomassas lignocelulósicas (Miao & Wu 2004, Miao et al. 2004, Wang et al. 2008, Grierson et al. 2009, Brennan & Owende 2010) (Tab. 2). Entretanto, existem desafios técnicos que precisam ser resolvidos para a utilização de bio-óleos como combustível, pois eles são altamente ácidos, instáveis, viscosos e contêm sólidos e água quimicamente dissolvida (Brennan & Owende 2010).

CONCLUSÃO

A biomassa de microalgas apresenta-se como uma alternativa às biomassas tradicionalmente utilizadas para a obtenção de biocombustíveis devido às suas características de crescimento rápido, por possuir uma composição bioquímica diversificada e com características semelhantes às das biomassas tradicionais e ao fato da forma de obtenção dos biocombustíveis a partir das microalgas ser semelhante aos processos utilizados tradicionalmente. A composição bioquímica das microalgas, dependendo da espécie, das condições ambientais e do sistema de cultivo utilizados pode chegar a um teor maior do que o encontrado nas biomassas tradicionais (maior teor de óleo do que a soja, por exemplo). No entanto, para que as microalgas possam ser efetivamente utilizadas para a produção de diversos combustíveis, o processo de obtenção das células das microalgas deve ser o mais produtivo e de baixo custo para que ocorra uma viabilidade, além de ambiental, também econômica. Isso pode ser feito através da integração do sistema de cultivo das microalgas e saneamento ambiental (tratamento de efluentes líquidos e gasosos), além da integração dos processos de obtenção de biocombustíveis para que toda a biomassa seja aproveitada. Logo, é necessária a realização de mais pesquisa para a modificação e aprimoramento de cada etapa do processo de cultivo de microalgas para, principalmente, diminuir os custos envolvidos e difundir o uso dessa biomassa.

REFERÊNCIAS

- BEER, L. L., BOYD, E. S., PETERS, J. W. & POSEWITZ, M. C. 2009. Engineering algae for biohydrogen and biofuel production. *Current Opinion in Biotechnology*, 20: 264-271.
- BENEMANN, J. R. 2000. Hydrogen production by microalgae. *Journal of applied Phycology*, 12: 291-300.
- BIODIESELBR. 2010. Gargalos do biodiesel preocupam BNDES. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/gargalos-biodiesel-preocupam-bndes.htm>>. Acesso em: 22/06/2010.
- BOROWITZKA, M. A. 1999. Commercial production of microalgae: ponds, tanks, tubes and fermenters. *Journal of Biotechnology*, 70: 313-321.
- BRENNAN, L. & OWENDE, P. 2010. Biofuels from microalgae – A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14: 557-577.
- CHEN, C.Y., YEH, K.L., AISYAH, R., LEE, D.J. & CHANG, J.S. 2011. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. *Bioresource Technology*, 102: 71-81.
- CHINNASAMY, S., BHATNAGAR, A., HUNT, R.W. & DAS, K.C. 2010. Microalgae cultivation in a wastewater dominated by carpet mill effluents for biodiesel applications. *Bioresource Technology*, 101: 3097-3105.
- CHIST, Y. 2007. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*, 25: 294-306.
- CHO, S., LUONG, T.T., LEE, D., OH, Y. & LEE, T. 2011. Reuse of effluent water from a municipal wastewater treatment plant in microalgae cultivation for biodiesel production. *Bioresource Technology*. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.03.037>>.
- CHRISTENSON, L. & SIMS, R. 2011. Production and harvesting of microalgae for wastewater treatment, biofuels, and bioproducts. *Biotechnology Advances*, 29(6): 686-702. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.05.015>>.
- DASGUPTA, C.N., GILBERT, J.J., LINDBLAD, P., HEIDORN, T., BORGVANG, S.A., SKJANES, K. & DAS, D. 2010. Recent trends on the development of photobiological processes and photobioreactors for the improvement of hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 10218-10238.
- DRAGONE, G., FERNANDES, B.D., ABREU, A.P., VICENTE, A.A. & TEIXEIRA, J.A. 2011. Nutrient limitation as a strategy for increasing starch accumulation in microalgae. *Applied Energy*, 88: 3331-3335.
- GRIERSON, S., STREZOV, V., ELLEM, G., MCGREGOR, R. & HERBERTSON, J. 2009. Thermal characterization of microalgae under slow pyrolysis conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85: 118-123.
- GRIMA, E.M., BELARBI, E.-H., FERNÁNDEZ, F.G.A., MEDINA, A. R. & CHIST, Y. 2003. Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. *Biotechnology Advances*, 20: 491-515.
- HARUN, R., DAVIDSON, M., DOYLE, M., GOPIRAJ, R., DANQUAH, M. & FORDE, G. 2011. Technoeconomic analysis of an integrated microalgae photobioreactor, biodiesel and biogas production facility. *Biomass & Bioenergy*, 35: 741-747.
- HARUN, R., SINGH, M., FORDE, G. M. & DANQUAH, M.K. 2010. Bioprocess engineering of microalgae to produce a variety of consumer products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14: 1037-1047.
- HARUN, R., DANQUAH, M.K. & FORDE, G.M. 2009. Microalgal biomass as a fermentation feedstock for bioethanol production. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 85(2): 199-203. <<http://dx.doi.org/10.1002/jctb.2287>>.
- HIRANO, A., UEDA, R., HIRAYAMA, S. & OGUSHI, Y. 1997. CO₂ fixation and ethanol production with microalgal photosynthesis and intracellular anaerobic fermentation. *Energy*, 22: 137-142.
- HU, Q., SOMMERFELD, M., JARVIS, E., GUIRARDI, M., POSEWITZ, M., SEIBERT, M. & DARZINS, A. 2008. Microalgal triacylglycerols as feedstocks for biofuels production: perspectives and advances. *The Plant Journal*, 54: 621-639.
- HUANG, G., CHEN, F., WEI, D., ZHANG, X. & CHEN, G. 2010. Biodiesel production by microalgal biotechnology. *Applied Energy*, 87: 38-46.
- JIANG, L., LUO, S., FAN, X., YANG, Z. & GUO, R. 2011. Biomass and lipid production of marine microalgae using municipal wastewater and high concentration of CO₂. *Applied Energy*, 88: 3336-3341.
- LI, Y., CHEN, Y., CHEN, P., MIN, M., ZHOU, W., MARTINEZ, B., ZHU, J. & RUAN, R. 2011. Characterization of a microalga *Chlorella* sp. well adapted to highly concentrated municipal wastewater for nutrient re-

- moval and biodiesel production. *Bioresource Technology*, 102(8): 5138-5144 <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.091>>.
- MATA, T.M., MARTINS, A.A. & CAETANO, N.S. 2010. Microalgae for biodiesel production and other applications: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14: 217-232.
- MIAO, X. & WU, Q. 2004. High yield bio-oil production from fast pyrolysis by metabolic controlling of *Chlorella protothecoides*. *Journal of Biotechnology*, 110: 85-93.
- MIAO, X. & WU, Q. 2006. Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil. *Bioresource Technology*, 97: 841-846.
- MIAO, X., WU, Q. & YANG, C. 2004. Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71: 855-863.
- MORAIS, M.G. & COSTA, J.A.V. 2008. Bioprocessos para a remoção de dióxido de carbono e óxido de nitrogênio por microalgas visando a utilização de gases gerados durante a combustão do carvão. *Química Nova*, 31(5): 1038-1042.
- MULBRY, W., KONDRAD, S., PIZARRO, C. & KEBEDE-WESTHEAD, E. 2008. Treatment of dairy manure effluente using freshwater algae: algal productivity and recovery of manure nutrients using pilot-scale algal turf scrubbers. *Bioresource Technology*, 99: 8137-8142.
- NETO, S.A.R. 2011. Companhia Nacional de Abastecimento. Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Conjuntura mensal. Biodiesel. Período maio de 2011. 2011. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_06_07_08_34_00_conjuntura_biodiesel_maio_2011..pdf>. Acesso em: 18/07/2011.
- POWELL, E.E. & HILL, G.A. 2009. Economic assessment of an integrated bioethanol-biodiesel-microalgal fuel cell facility utilizing yeast and photosynthetic algae. *Chemical Engineering Research and Design*, 87: 1340-1348.
- ŘEZANKA, T., DOR, I., PRELL, A. & DEMBITSKY, V.M. 2003. Fatty acid composition of six freshwater wild cyanobacterial species. *Folia microbiologica*, 48: 71-75.
- SINGH, A., NIGAM, P.S. & MURPHY, J.D. 2011. Mechanism and challenges in commercialization of algal biofuels. *Bioresource Technology*, 102: 26-34.
- SINGH, J. & GU, S. 2010. Commercialization potential of microalgae for biofuels production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14: 2596-2610.
- SOUSA, M.P. 2007. *Organismos planctônicos de sistemas de lagoas de tratamento de esgotos sanitários como alimento natural na criação de Tilápia do Nilo*. 60 f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.
- VENKATESAN, R., VASAGAM, K.P.K. & BALASUBRAMANIAN, T. 2006. Culture of marine microalgae in shrimp farm discharge water: a sustainable approach to reduce the cost production and recovery of nutrients. *Journal of Fisheries and Aquatic Science*, 1(3): 262-269.
- VIJAYARAGHAVAN, K. & HEMANATHAN, K. 2009. Biodiesel production from freshwater algae. *Energy Fuels*, 23: 5448-5453.
- WANG, B., LI, Y., WU, N. & LAN, C.Q. 2008. CO₂ bio-mitigation using microalgae. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 79: 707-718.
- XU, H., MIAO, X. & WU, Q. 2006. High quality biodiesel production from a microalga *Chlorella protothecoides* by heterotrophic growth in fermenters. *Journal of Biotechnology*, 126: 499-507.
- ZAMALLOA, C., VULSTEKE, E., ALBRECHT, J. & VERSTRAETE, W. 2011. *Bioresource Technology*, 102: 1149-1158.
- ZHUKOVA, N. & AIZDAICHER, N.A. 1995. Fatty acid composition of 15 species of marine microalgae. *Phytochemistry*, 39(2): 351-356.