

FRANCISCO AGOSTINHO DO NASCIMENTO JÚNIOR

**AVALIAÇÃO COMPUTACIONAL DE SOLVENTES PARA EXTRAÇÃO DE
LIPÍDIOS DE MICROALGAS**

São Paulo

2021

FRANCISCO AGOSTINHO DO NASCIMENTO JÚNIOR

VERSÃO CORRIGIDA

**AVALIAÇÃO COMPUTACIONAL DE SOLVENTES PARA EXTRAÇÃO DE
LIPÍDIOS DE MICROALGAS**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia
Química

Orientador: Prof. Dr. Moisés Teles
dos Santos

São Paulo

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Nascimento Jr., Francisco Agostinho do
Avaliação computacional de solventes para extração de lipídios de microalgas / F. A. Nascimento Jr. -- versão corr. -- São Paulo, 2021.
191 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Microalgas 2.Seleção de solventes 3.Avaliação econômica 4.Biorrefinarias I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Dissertação de autoria de Francisco Agostinho do Nascimento Júnior sob o título **“Avaliação computacional de solventes para extração de lipídios de microalga”**, apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, aprovada em 17 de Dezembro de 2020 pela comissão julgadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Presidente

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Aos meus pais, por tudo e por
tanto.

Aos meus avós.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Moisés Teles dos Santos, pela orientação, confiança em mim e no meu trabalho, pelos ensinamentos e por todo o apoio dado nessa trajetória. Agradeço a atenção, criatividade e o incentivo dado nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais, Laésia e Agostinho, por terem sempre me incentivado a buscar cada vez mais. Agradeço a presença constante, os valores transmitidos e todo o apoio dado desde o início da minha vida.

A Lola por todo o incentivo e apoio nos momentos bons e ruins, sempre ajudando quando possível, além de estar sempre presente nas comemorações dos momentos bons, uma verdadeira companheira de vida. Ao Matheus, por ter inicialmente me acolhido nessa fase e pelo companheirismo e apoio sempre prestado.

Ao pessoal da UnB que veio colonizar a USP: Meire, Kacc, Renata e Tallys. São Paulo tem sido mais agradável com vocês. Também aos meus amigos Marcellus, Thiago, Irlon e Gabriel por sempre me incentivarem e estarem de braços abertos quando volto para casa.

Aos meus professores de engenharia da UnB que desempenharam um papel primordial na minha formação acadêmica.

Ao restante dos meus amigos de Brasília e São Paulo agradeço por dividir bons momentos comigo e contribuírem com o que sou hoje.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química da USP pela ajuda e pela estrutura.

“Valeu a pena? Tudo vale a pena
Se a alma não é pequena.
Quem quer passar além do Bojador
Tem que passar além da dor.
Deus ao mar o perigo e o abismo deu,
Mas nele é que espelhou o céu.”

Fernando Pessoa

RESUMO

NASCIMENTO JÚNIOR, Francisco Agostinho do; **Avaliação computacional de solventes para extração de lipídios de microalgas**. 2019. 191f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

A biomassa tem sido colocada em evidência como principal matéria-prima para produção de biocombustíveis, embora seja capaz de produzir diversos compostos como: fármacos, aditivos alimentícios, materiais, entre outros. Dentre as diversas matérias-primas originadas da biomassa, pode-se destacar a microalga para produção não só de combustíveis como diversos químicos de interesse por causa de sua alta produtividade, baixa necessidade de terras aráveis e água pura e sua versatilidade. Entretanto, o processo ainda não se provou financeiramente viável pelo seu alto custo. Diversos trabalhos tem sido feitos avaliando técnicas diferentes de cultivo e diferentes rotas de processamento para produção de diversos combustíveis de forma combinada. Este trabalho tem como propósito avaliar computacionalmente o processo de extração de lipídios da microalga com diferentes solventes para posterior produção de biodiesel. Para isso foi criada uma metodologia multi-step com 3 etapas de avaliação: propriedades físico químicas, demanda energética e parâmetros EHS (environmental, health and safety), e uma análise tecno-econômica preliminar. Um conjunto inicial de 111 solventes foi utilizado para esse trabalho, sendo que 96 candidatos foram avaliados na etapa 1, e 2 candidatos na última etapa. Os 2 solventes avaliados na última etapa foram o D-Limoneno e o Palmitato de Metila, sendo o primeiro já utilizado em trabalhos de extração de óleo de microalga e o segundo uma aparição inovadora. A avaliação tecno-econômica de ambos os solventes resultou em um resultado financeiro pior que o benchmark n-hexano, embora ainda possa-se considerar benefícios como créditos de carbono, evasão de multas ambientais e menor custo de tratamento.

Palavras-chave: microalga, seleção de solventes, avaliação econômica, biorrefinarias.

ABSTRACT

NASCIMENTO JÚNIOR, Francisco Agostinho do; **Computational assessment of solvents for microalgae lipid extraction**. 2019. 191p. Dissertation (Master of Science) – Polytechnic School, University of São Paulo, São Paulo, 2020.

Biomass has been highlighted as the main raw material for the production of biofuels, although it is capable of producing several compounds such as: drugs, food additives, materials, among others. Among the various raw materials originating from biomass, we can highlight the microalgae for the production of not only fuels but also several chemicals of interest because of its high productivity, low need for arable land and pure water and its versatility. However, the process has not yet proven to be financially viable due to its high cost. Several works have been done evaluating different cultivation techniques and different processing routes for the production of different fuels in a combined way. This work aims to computationally evaluate the process of extracting lipids from microalgae with different solvents for later production of biodiesel. For this, a multi-step methodology was created with 3 evaluation steps: physical chemical properties, energy demand and EHS (environmental, health and safety) parameters, and a preliminary techno-economic analysis. An initial set of 111 solvents was used for this work, with 96 candidates being evaluated in step 1, and 2 candidates in the last step. The 2 solvents evaluated in the last stage were D-Limonene and Methyl Palmitate, the first being already used in microalgae oil extraction works and the second an innovative appearance. The techno-economic assessment of both solvents resulted in a worse financial result than the n-hexane benchmark, although benefits such as carbon credits, avoidance of environmental fines and lower treatment costs can still be considered.

Keywords: microalgae, solvent selection, economic assessment, biorrefineries.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Macroprocesso de produção de biodiesel de óleo de microalgas	6
Figura 2 - Desenho esquemático das tecnologias de cultivo: (A) lago artificial e (B) fotobiorreator.....	8
Figura 3 - Tecnologias para ruptura da parede celular das microalgas.....	10
Figura 4 - Processo de seleção de solventes.....	18
Figura 5 - Abordagem multi-step utilizada no trabalho.....	29
Figura 6 - Conjunto de ferramentas computacionais para avaliação de solventes.....	32
Figura 7 - Estrutura do IBSS® para geração de novos produtos por CAMD/CAPD.....	33
Figura 8 - Estrutura do IBSS® no modo de estimativa de propriedades.....	35
Figura 9 - Processo de obtenção de SMILES pelo ChemSketch®.....	39
Figura 10 - Delimitação do domínio de simulação avaliado no trabalho.....	57
Figura 11 - Digrama do processo avaliado.....	58
Figura 12 - Esfera de solubilidade de Hansen.....	69
Figura 13 - Comparação entre o desempenho energético dos solventes avaliados.....	72
Figura 14 - Análise da influência dos parâmetros na demanda energética de cada uma das etapas.....	73
Figura 15 - Comparação entre o n-hexano e o ácido oleico.....	75
Figura 16 - Capacidade de extração do d-limoneno.....	79
Figura 17 - Comparação da capacidade extração do óleo de microalga na fase orgânica.....	80
Figura 18 - Efeito da proporção de solvente e microalga na recuperação de óleo.....	81
Figura 19 - Painel de comparação de solventes construído no presente trabalho (amostra).....	137
Figura 20 - Projeção de 10 anos da unidade de extração utilizando hexano como solvente. Premissas de preço de venda do óleo de microalga de US\$ 2,07/kg. Exibição dos 12 primeiros anos por espaço.....	141
Figura 21 - Projeção dos 10 anos restantes da unidade de extração utilizando hexano como solvente. Premissas de preço de venda do óleo de microalga de US\$ 2,07/kg.....	142
Figura 22 - Projeção de 10 anos da unidade de extração utilizando limoneno como solvente. Premissas de preço de venda do óleo de microalga de US\$ 2,07/kg. Exibição dos 12 primeiros anos por espaço.....	143
Figura 23 - Projeção de 10 anos restantes da unidade de extração utilizando limoneno como solvente. Premissas de preço de venda do óleo de microalga de US\$ 2,07/kg.....	144
Figura 24 - Projeção de 10 anos da unidade de extração utilizando palmitato de metila como solvente. Premissas de preço de venda do óleo de microalga de US\$ 2,07/kg. Exibição dos 12 primeiros anos por espaço.....	145
Figura 25 - Projeção de 10 anos restantes da unidade de extração utilizando palmitato de metila como solvente. Premissas de preço de venda do óleo de microalga de US\$ 2,07/kg.....	146
Figura 26 - Flowsheet hexano.....	167
Figura 27 - Flowsheet limoneno.....	170
Figura 28 - Flowsheet palmitato de metila.....	173

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quadro comparativo de trabalhos sobre extração de lipídio de microalgas.....	14
Tabela 2 - Quadro comparativo de estudos de viabilidade do processo de valorização de microalgas para produção de biocombustível.....	27
Tabela 3 - Composição em ácidos graxos do óleo da microalga <i>Nannochloropsis</i> sp. em ambiente carente de nutrientes.....	37
Tabela 4 - Composição do lipídio da microalga <i>Nannochloropsis</i> sp. após agrupamento de ácidos graxos similares.....	38
Tabela 5 - Quadro resumo das referências dos métodos de estimativa de propriedade.....	39
Tabela 6 - Parâmetros de solubilidade de Hansen para diversos óleos na literatura.....	44
Tabela 7 - Valores utilizados na análise.....	48
Tabela 8 - Valores utilizados na análise.....	49
Tabela 9 - Resumo de trabalhos e pacotes termodinâmicos utilizados.....	52
Tabela 10 - Composição da microalga utilizada no trabalho.....	53
Tabela 11 - Resumo de trabalhos e premissas de dimensionamento adotadas.....	54
Tabela 12 - Lista de equipamentos da unidade de extração.....	59
Tabela 13 - Premissas operacionais e financeiras da análise.....	60
Tabela 14 - Composição do lipídio da microalga <i>Nannochloropsis</i> sp. em FORTRAN.....	62
Tabela 15 - Nome e código de cada ácido graxo presente na microalga.....	63
Tabela 16 - Parâmetros de Hansen do óleo de microalga estimados pelo <i>software</i> IBSS® através do SMILES de cada triacilglicerol. Legenda: δ_D (parâmetro dispersivo), δ_P (parâmetro de momento dipolo) e δ_H (parâmetro de pontes de hidrogênio).....	64
Tabela 17 - Comparação dos parâmetros de solubilidade de Hansen para diversos óleos com o lipídio da microalga <i>Nannochloropsis</i> sp. (A) representa o óleo comparado e (B) o lipídio da microalga.....	65
Tabela 18 - RED para cada solvente e usando diferentes raios de interação (R_0): do óleo de palma, triacetina e biodiesel de óleo de palma. Em verde os solventes que solubilizam o lipídio e em vermelho os solventes que não solubilizam.....	66
Tabela 19 - Demanda energética (em MJ gasto/MJ de biodiesel produzido) de cada etapa da extração para cada solvente.....	70
Tabela 20 - Parâmetros normalizados para os solventes avaliados.....	74
Tabela 21 - Classificação dos solventes nas perspectivas avaliadas.....	76
Tabela 22 - Solventes selecionados para Etapa 3 e comparação do rating process (quanto maior, melhor).....	78
Tabela 23 - Correntes mássicas e energéticas para os três casos.....	82
Tabela 24 - Valor das dimensões de projeto de equipamentos para os três casos.....	82
Tabela 25 - Detalhamento das componentes para cálculo de CAPEX e OPEX.....	84
Tabela 26 - Comparação do preço mínimo de venda do óleo de microalga sob custos de cultivo diferentes.....	85
Tabela 27 - Parâmetros para estimativas do custo de equipamento.....	139
Tabela 28 - Parâmetros de ajuste de custos.....	139
Tabela 29 - SMILES dos triacilgliceróis presentes no lipídio da microalga.....	147

Tabela 30 - SMILES dos solventes selecionados para estudo.....	149
Tabela 31 - Propriedades dos triacilgliceróis estimadas pelo software IBSS®.....	152
Tabela 32 - Propriedades dos solventes estimadas pelo software IBSS®.....	154
Tabela 33 - Parâmetros EHS dos solventes estimadas pelo software IBSS® com o modelo de Weis e Visco (2011).	158
Tabela 34 - Parâmetros de Hansen dos solventes estimados pelo software IBSS®.....	162
Tabela 35 - Correntes da simulação para o n-hexano.....	167
Tabela 36 - Correntes da simulação para o limoneno.	170
Tabela 37 - Correntes da simulação para o palmitato de metila.	173

LISTA DE SÍMBOLOS

δ_d	Força dispersiva
δ_p	Força dipolo-dipolo
δ_h	Força de ligação de hidrogênio
R_a	Distância entre soluto e solvente
R_0	Raio de solubilidade
RED	Densidade energética relativa
W_s	Solubilidade aquosa
I_{mix}	Intensidade da mistura
t_{res}	Tempo de residência
$\Delta H^{\circ}_{C, Biodiesel}$	Entalpia de combustão do biodiesel
$\eta_{t-esterificação}$	Rendimento da transesterificação do óleo de microalga
ρ_{mix}	Densidade da mistura
ρ_w	Densidade da água
ρ_{solv}	Densidade do solvente
ρ_{TAG}	Densidade dos triacilgliceróis
ρ_{nonTAG}	Densidade da biomassa desconsiderando triacilgliceróis
X_w	Fração de água
X_{nonTAG}	Fração de biomassa desconsiderando triacilgliceróis
X_{solv}	Fração de solvente
X_{TAG}	Fração de triacilgliceróis
S:P	Razão entre solvente e pasta de microalga
%TAG	Percentual de lipídios da microalga
%Solids	Percentual de biomassa seca na pasta
P_{cent}	Potência da centrífuga
\dot{m}_{TAG}	Vazão de lipídio na centrífuga
Q_{cent}	Vazão volumétrica na centrífuga
V_g	Velocidade terminal
Σ	Fator sigma da centrífuga
λ_w	Calor latente de vaporização da água
λ_{solv}	Calor latente de vaporização do solvente
K	Volatilização relativa entre solvente e água
$\eta_{energy-rec}$	Eficiência da separação por evaporação do solvente
$\Delta H^{\circ}_{C, Solvent}$	Entalpia de combustão do solvente
ϕ_{solv}	Fator de perda de solvente por processamento de microalga
Φ_{mix}	Densidade energética da etapa de mistura
Φ_{sep}	Densidade energética de etapa de separação
Φ_{evap}	Densidade energética da etapa de evaporação
Φ_{loss}	Densidade energética da perda de solvente
Φ	Densidade energética do processo de extração

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivos.....	3
1.2. Objetivo geral.....	3
1.3. Objetivos específicos.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Processo de produção de biodiesel a partir de microalgas.....	5
2.1.1. Cultivo.....	6
2.1.2. Concentração, secagem e ruptura.....	9
2.1.3. Extração do lipídio.....	11
2.1.4. Produção de biodiesel.....	15
2.2. O solvente: propriedades e <i>green solvents</i>	16
2.3. Seleção de solventes.....	17
2.4. Ferramentas <i>virtuais de análise e seleção de solventes</i>	21
2.5. Avaliação do processo e métricas.....	24
2.6. Considerações gerais sobre a literatura.....	28
3. METODOLOGIA.....	29
3.1. Abordagem <i>multi-step</i>	29
3.1.1. Ferramentas computacionais utilizadas.....	31
3.1.2. IBSS®.....	33
3.1.3. Simulação do processo e análises financeiras.....	36
3.2. Estruturação do ambiente computacional e cálculo das propriedades (Step 0)	36
3.2.1. Definição da composição do lipídio da microalga.....	36
3.2.2. Cálculo das propriedades pelo IBSS®.....	38
3.2.3. Estruturação da base de dados.....	40
3.3. Análise das propriedades estimadas (Step 1).....	40
3.3.1. Cálculo de entalpia de combustão.....	40
3.3.2. Parâmetros de solubilidade de Hansen.....	41
3.3.3. Solubilidade do solvente em água.....	44
3.4. Parâmetros energéticos e de EHS (Step 2).....	45
3.4.1. Modelo de demanda energética de Martin.....	45

3.4.2.	Ajuste e comparação dos parâmetros EHS e energéticos.....	49
3.4.3.	Seleção dos solventes.....	50
3.5.	Análise tecno-econômica: simulação de processos e modelos econômicos (Step 3).....	51
3.5.1.	Premissas operacionais.....	51
3.5.2.	Análises preliminares de capacidade de extração.....	56
3.5.3.	Simulação do processo de extração.....	56
3.5.4.	Análise financeira.....	58
4.	RESULTADOS.....	62
4.1.	Cálculo das propriedades do lipídio e do solvente (etapa 0).....	62
4.2.	Propriedades do solvente e solubilidade (Etapa 1).....	64
4.3.	Desempenho energético e EHS (Etapa 2).....	70
4.4.	Análise tecno-econômica (Etapa 3).....	78
5.	CONCLUSÕES.....	89
6.	TRABALHOS FUTUROS.....	91
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92
8.	APÊNDICE.....	102
8.1.	Códigos em python.....	102
8.2.	Painel de comparação de solventes.....	137
8.3.	Algoritmo do método TOPSIS.....	137
8.4.	Análise financeira das unidades de extração de lipídio.....	139
8.5.	SMILES dos compostos utilizados (TAGs e solventes).....	147
8.6.	Tabela com propriedades dos compostos utilizados (TAGs e solventes).	152
8.7.	Especificações e correntes da simulação.....	167

1. INTRODUÇÃO

Atualmente existe uma grande atenção em relação à utilização da biomassa para diversas finalidades, desde a geração de energia elétrica até a produção de químicos que podem servir como base para fármacos, biocombustíveis, solventes, lubrificantes e outros produtos. Neste contexto, realizar o melhor aproveitamento, operacional e ambiental da biomassa é imperativo. Dessa forma, pode-se estender o conceito das refinarias de petróleo para o âmbito da conversão da biomassa e definir a biorrefinaria como uma unidade que processa biomassa e tem a capacidade de produzir um amplo espectro de produtos por meio de diferentes tecnologias de processamento, sejam elas químicas, termoquímicas ou bioquímicas. (CRISTI, 2007)

De uma ampla gama de exemplos de biomassa, podemos destacar as microalgas, que vem ganhando crescente interesse científico e tecnológico. As microalgas são seres unicelulares autotróficos que possuem a capacidade de converter CO₂ em diversos produtos de interesse.

Em comparação com outros tipos de biomassa, as microalgas possuem diversas vantagens, tais como; maior produtividade por hectare, não necessitar de terra fértil e arável, não necessitar de água pura, ter alta versatilidade no cultivo para diferentes fins, não competir com a cadeia de suprimentos alimentícia e por ter um crescimento rápido possibilitando uma produção constante e sem sazonalidades.

Na literatura encontram-se casos de diferentes produtos resultantes do processamento de microalgas, tais como biodiesel, compostos nutricionais, gás de síntese, etanol e plataformas químicas para síntese de fármacos, dentre outros (CRISTI, 2007; WILLIAMS; LAURENS, 2010).

Dentre os casos mencionados, vale destacar a produção de biocombustíveis. As vantagens inerentes ao uso das microalgas como matéria-prima de biorrefinarias a posicionam como de grande potencial na matriz energética futura. Além disso, vale ressaltar que existem diversas técnicas para conversão de componentes de microalgas em biocombustíveis, destacando-se os processos termoquímicos (gaseificação, pirólise, liquefação hidrotérmica),

métodos bioquímicos (fermentação e digestão anaeróbica) e extração do óleo de microalgas e posterior conversão em bio combustível (CHAUDRY; BAHRI; MOHEIMANI, 2015)

Existem três gêneros que recebem destaque na literatura: *Scenedemus*, *Chlorella* e *Nannochloropsis*. Isso se dá ao alto potencial de acúmulo de lipídios, bem como, alta taxa de produtividade, sendo objeto de diversos estudos na literatura. Ressalta-se que, para o presente trabalho, a *Nannochloropsis* sp. foi utilizada como modelo de estudo. (LAURENS et al., 2017)

Embora muitas vantagens do uso de microalgas tenham sido já identificadas, há um grande desafio em viabilizar a produção de biocombustíveis de microalga em escala industrial. Dentre esses desafios, destacam-se o fato de não haver ainda um profundo conhecimento de como parâmetros e propriedades influenciam no processo e o alto custo envolvido. Em processos que possuem necessidade de uma etapa de secagem, o gasto energético requerido ultrapassa o conteúdo energético do combustível gerado, fazendo assim com que o processo seja inviável energeticamente. Uma das saídas é utilizar técnicas que dispensem a etapa de secagem, como a extração da pasta de microalga com solvente insolúvel em água. (HALIM; DANQUAH; WEBLEY, 2012)

O processo de extração consiste em realizar a ruptura das paredes das microalgas em meio aquoso e realizar uma posterior extração dos lipídios disponíveis com solvente apolar. Dessa forma, um sistema bifásico é obtido com uma fase orgânica e uma aquosa. O objetivo principal é extrair os lipídios apolares para a produção de biodiesel, enquanto o restante dos componentes (proteínas, carboidratos e ácido nucleicos) pode ser separados e utilizados para outros fins, como compostos nutricionais de alto valor, ração para animais e até energia pela queima ou produção de outros biocombustíveis, reforçando o conceito de biorrefinaria. (HALIM; DANQUAH; WEBLEY, 2012)

No processo de extração, o solvente desempenha papel de destaque. Os principais pontos a serem considerados são a imiscibilidade do solvente na água, a capacidade de extração do solvente, a facilidade de recuperação, além do custo e toxicidade. Dessa forma, a seleção de bons solventes (considerando os aspectos energético, ambiental, econômico e toxicológico) é uma forma de

viabilizar economicamente e ambientalmente a produção de biodiesel por meio da extração do óleo de microalga.

Selecionar o solvente mais adequado é um desafio complexo considerando a diversidade de opções disponíveis atualmente na indústria, além dos possíveis *trade-offs* entre os parâmetros dos solventes (operacional, econômico e ambiental) (SOH; ECKELMAN, 2016). A princípio, para se levar em consideração as diversas opções existentes de solventes, seriam necessários estudos e experimentos para que os melhores candidatos pudessem ser identificados. Entretanto, partindo do grande número de opções, é contraproduutivo realizar todos os testes na bancada de laboratório. Para endereçar esse problema, pode-se lançar mão de técnicas de simulação computacional para conduzir experimentos *in silico*. (HEINTZ et al., 2014)

Com a diversidade de dados e opções disponíveis, ferramentas computacionais tem ganhado cada vez mais importância dentro da área de engenharia de produtos, por permitir análises e avaliações variadas e complexas, reduzindo o tempo e recursos econômicos para identificação de bons solventes. Essa virtualização de experimentos cria atalhos gerando um número limitado das opções para que se possa realizar os testes de bancada nas condições com maior potencial de sucesso.

Em vários casos, para encontrar a condição ótima de operação, há a necessidade de avaliar as combinações possíveis e seus respectivos critérios de desempenho. Dessa forma, ferramentas computacionais com modelos adequados de predição de propriedades podem ser úteis na prospecção de novos solventes para extração de óleo de microalga.

1.1. Objetivos

1.2. Objetivo geral

Elaborar e aplicar uma metodologia sistemática para avaliação e seleção de solventes para o processo de extração do lipídio da microalga

Nannochloropsis sp. via extração com solvente (*wet route*), avaliando os solventes nos quesitos operacionais e ambientais.

1.3. Objetivos específicos

- Criar um banco de dados com todos os solventes a serem avaliados e suas respectivas propriedades;
- Descrever, em termos de propriedades físico-químicas, a microalga para realização dos experimentos virtuais;
- Implementar algoritmos de avaliação computacional de propriedades físico-químicas e seleção de solventes aptos para o processo;
- Implementar um modelo de estimativa de demanda energética para o processo de extração;
- Implementar uma metodologia de comparação de solventes nos quesitos operacionais e ambientais;
- Criar uma abordagem para simulação de processos envolvendo microalgas em simulador comercial;
- Analisar tecno-economicamente o desempenho de solventes no processo de extração de lipídio da microalga.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Processo de produção de biodiesel a partir de microalgas

Sob uma perspectiva de produção de combustíveis, existem diversas maneiras de se produzir diferentes produtos a partir de microalgas. Vários estudos relataram a possibilidade de produzir energia de variadas formas, como: metano a partir de digestão anaeróbica da biomassa da microalga (SPOLAORE et al., 2006; ZAMALLOA et al., 2011), hidrogênio de forma fotobiológica (FEDOROV et al., 2005; GHIRARDI et al., 2000; KAPDAN; KARGI, 2006; MELIS, 2002), bio-óleo a partir de liquefação hidrotérmica (LÓPEZ BARREIRO et al., 2013) e biodiesel a partir da transesterificação do óleo de microalga (ROESSLER et al., 1994; SAWAYAMA et al., 1995).

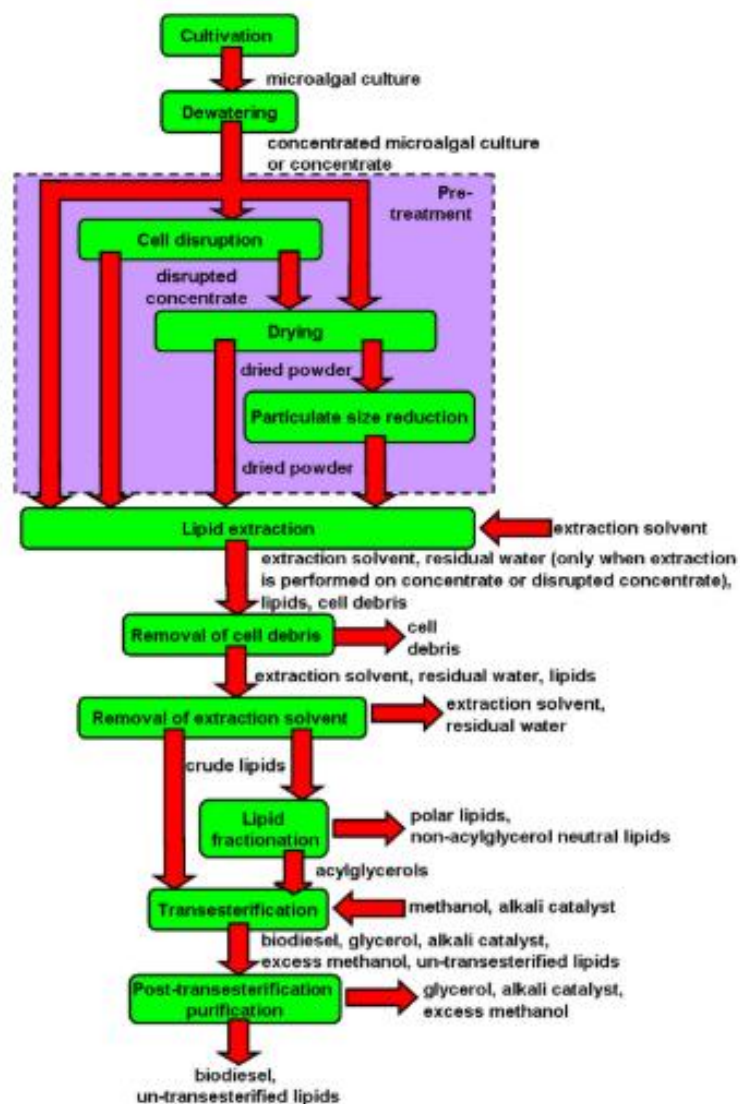
Destas opções, a produção de biodiesel a partir dos lipídios contidos na microalga tem como diferencial a possibilidade de aproveitar a composição variada da microalga para produção combinada de outros produtos tais como pigmentos, aditivos alimentícios e compostos bioativos de alto valor, tornando assim a operação da unidade mais atraente financeiramente e versátil (MARTIN, 2016; WILLIAMS; LAURENS, 2010).

Os lipídios presentes na microalga podem ser divididos em três grupos principais: lipídios neutros (NL), fosfolipídios (PL) e glicolipídios (GL). Os fosfolipídios e glicolipídios são geralmente provenientes das membranas da microalga, enquanto os lipídios neutros são acumulados internamente como reserva energética (HALIM; DANQUAH; WEBLEY, 2012).

Os lipídios neutros podem ser encontrados em sua maioria na forma de triacilgliceróis (TAGs), mas também na forma de diacilgliceróis (DAGs), monoacilgliceróis (MAGs) e ácidos graxos livres (FFAs – *Free Fatty Acids*). Estes compostos podem ser utilizados como matéria-prima para produção de bitodiesel por meio do processo de transesterificação, à semelhança do que ocorre na produção de biodiesel de óleos vegetais. (HALIM; DANQUAH; WEBLEY, 2012; JIMÉNEZ CALLEJÓN et al., 2014; OLMSTEAD et al., 2013)

A produção de biodiesel a partir do lipídio extraído das microalgas contempla mais de uma rota de processamento e inclui diversas etapas, como pode ser visto na Figura 1.

Figura 1 - Macroprocesso de produção de biodiesel de óleo de microalgas



Fonte: (HALIM; DANQUAH; WEBLEY, 2012).

2.1.1. Cultivo

O grande desafio da etapa de cultivo de microalgas é selecionar uma tecnologia que permita alta velocidade de crescimento, impeça crescimento de outras espécies, seja economicamente viável e permita o cultivo de microalgas

com quantidade ótima de lipídio. Atualmente existem duas tecnologias mais aplicadas para cultivo de microalga em larga escala: o cultivo em lagos artificiais (*open pond*) ou em fotobiorreatores. (CRISTI, 2007)

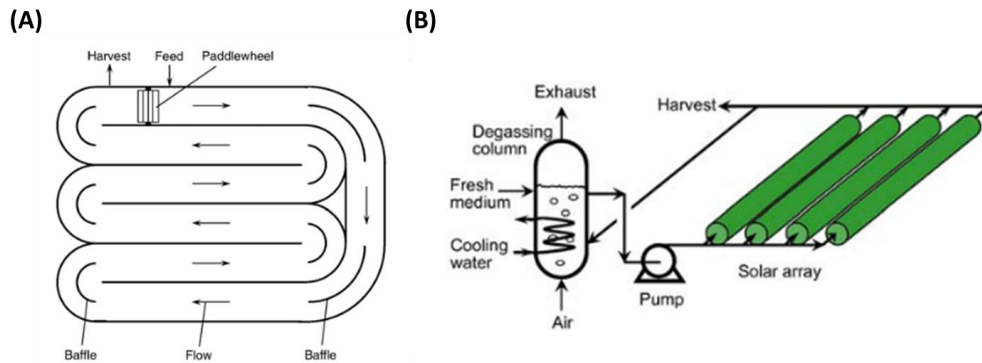
O cultivo em lagos artificiais é realizado pela recirculação da cultura através de pás rotativas em um canal aberto com profundidade de cerca de 30 centímetros. Nesse tipo de cultivo, a produtividade pode ser afetada por diversos fatores, tais como possibilidade de contaminação da cultura com outras espécies, uso menos eficiente de gás carbônico, menor concentração de biomassa e falta de controle de temperatura (controlada majoritariamente pela evaporação da água). Sua grande vantagem, no entanto, é seu baixo custo operacional e de construção. (CRISTI, 2007)

Já o cultivo em fotobiorreatores é realizado utilizando uma construção mais robusta, com maior controle de temperatura e da concentração de gases dentro de um sistema fechado, que impede a contaminação com outras culturas. Para isso, a cultura entra em uma coluna de desgaseificação, em que ar é borbulhado de forma ascendente para que gases dissolvidos na cultura sejam absorvidos e direcionados para a exaustão, permitindo que a cultura tenha níveis controlados de concentração de gases. (CRISTI, 2007)

Além disso, o controle de temperatura é realizado por meio de água de resfriamento. Da coluna de desgaseificação, a cultura é bombeada para um arranjo de tubos transparentes para captura da luz solar. Esses tubos possuem no máximo 0,1 metro de diâmetro, devido à dificuldade de penetração da luz na cultura concentrada. (CRISTI, 2007)

Dessa forma, com a utilização de soluções concentradas e um maior controle dos parâmetros de operação, esse cultivo é capaz de atingir produtividades muito maiores, porém, a um custo de construção e operação maior. O desenho esquemático das duas tecnologias pode ser visto na Figura 2.

Figura 2 - Desenho esquemático das tecnologias de cultivo: (A) lago artificial e (B) fotobiorreator.



Fonte: (CRISTI, 2007).

Embora o cultivo de microalga não necessite de terras produtivas e em grande quantidade (devido a sua produtividade mais alta em relação a culturas terrestres tradicionais, como soja), ainda existe competição na aquisição de nutrientes com a indústria alimentícia, associado ainda a um custo energético e financeiro das instalações. (STEPHENSON et al., 2010)

Seguido do cultivo, existe também a possibilidade de realizar uma etapa de incubação para eliminar aglomerações de microalgas e enfraquecer suas paredes celulares para se obter maior eficiência na extração dos lipídios. (HALIM; DANQUAH; WEBLEY, 2012)

Olmstead et al. (2013) produziram biodiesel a partir da microalga *Nannochloropsis* sp. por meio da transesterificação do óleo extraído utilizando n-hexano como solvente. Nesse trabalho, foi realizado uma análise do processo de ruptura das células por meio de homogeneização à alta pressão com ou sem incubação prévia. A cultura foi incubada por períodos entre 5 e 16h em um vaso agitado com temperatura de 37 °C constante e pH controlado. Os resultados encontrados foram que a incubação facilitou o processo seguinte de ruptura das paredes celulares da microalga, tornando os lipídios mais acessíveis, aumentando a eficiência da extração. Posteriormente, Halim et al. (2016)

realizaram também a produção de biodiesel pela mesma rota e atingiram resultados similares, reforçando a importância dessa etapa como apoio à etapa de ruptura.

2.1.2. Concentração, secagem e ruptura

Após o processo de cultivo, esse meio aquoso contendo microalga deve ser concentrado até atingir um percentual de 25% m/m de biomassa seca, resultando em uma pasta viscosa para posterior processamento. Esse processo de concentração pode ser realizado por floculação, filtração ou centrifugação (HALIM; DANQUAH; WEBLEY, 2012; OLMSTEAD et al., 2013). A partir desta etapa, existem duas rotas conhecidas para processamento da pasta e extração dos lipídios para produção de biodiesel: a rota seca (*dry route*) e a rota úmida (*wet route*) (ROUX; LAMOTTE; ACHARD, 2017).

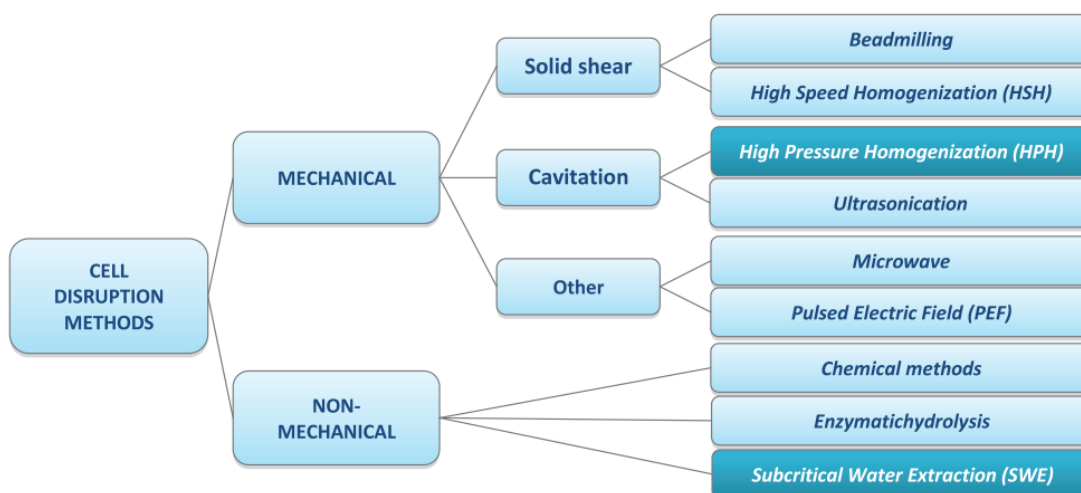
A rota seca consiste em submeter a cultura a um processo de secagem até atingir um teor maior que 85% m/m de biomassa. Nesse ponto é possível realizar um processo de extração com solvente polar ou uma combinação de solventes (polar e apolar). Essa rota permite uma maior extração dos lipídios, no entanto, a etapa de secagem até esse nível de concentração pode representar até 85% da energia consumida por todo o processo, comprometendo a viabilidade operacional do uso dessa rota para produção exclusiva de biodiesel. Dessa forma, esse método pode ser aplicado em processos que almejam isolar compostos de alto valor agregado, como ácidos graxos ômega-3, bem como para uso determinação de quantidade de lipídios em ambientes de testes em laboratórios. (ROUX; LAMOTTE; ACHARD, 2017).

Essa etapa de secagem pode ser realizada empregando duas técnicas, a liofilização e a secagem térmica. A liofilização possui como vantagens o uso de condições de operações mais brandas (temperatura mais baixa) em comparação com a secagem térmica, evitando possível degradação ou evaporação de lipídios e outros compostos de interesse (HALIM; DANQUAH; WEBLEY, 2012)

Já a rota úmida (*wet route*), consiste em realizar a extração dos lipídios diretamente na pasta de biomassa com um solvente apolar, formando uma mistura bifásica em que os lipídios neutros se encontram na fase orgânica e o restante dos compostos na fase aquosa. Essa rota possui um potencial de viabilidade operacional maior por dispensar a etapa de secagem térmica. Entretanto, há fatores que comprometem a eficiência na extração dos lipídios, como: transferência de massa dificultada pela presença de água e paredes celulares da microalga intactas tornando os lipídios pouco acessíveis. Para amenizar o problema de acessibilidade dos lipídios, é recomendada uma etapa intermediária de ruptura das células de microalga para que se tornem mais acessíveis para extração.

Atualmente existem várias técnicas utilizadas para realizar a ruptura das células, seja de forma mecânica como não-mecânica, como apresentado na Figura 3. Os métodos mecânicos incluem homogeneização à alta pressão, micro-ondas, ultrassonicação, moagem, entre outros. Já os métodos não mecânicos incluem choque osmótico, quebra enzimática e quebra por utilização de ácidos ou bases (HALIM; DANQUAH; WEBLEY, 2012; ROUX; LAMOTTE; ACHARD, 2017).

Figura 3 - Tecnologias para ruptura da parede celular das microalgas.



Fonte: (ROUX; LAMOTTE; ACHARD, 2017).

Para a ruptura de célula em escala de processo, a tecnologia deve ser viável e possuir a capacidade de processar continuamente biomassa com alta viscosidade, sendo energeticamente eficiente, com pouco tempo de residência e causando um mínimo de degradação do produto (YAP et al., 2014).

Dentre os métodos listados, os que possuem maior potencial para serem utilizados em larga escala são a homogeneização à alta pressão e a moagem por esferas (HALIM; DANQUAH; WEBLEY, 2012). A homogeneização à alta pressão é realizada pelo bombeamento do concentrado pelo orifício de uma válvula sob alta pressão para ser liberado em uma câmara de baixa pressão. A colisão das células com as paredes da válvula e a queda de pressão acarretam a desintegração das paredes celulares das microalgas (HALIM; DANQUAH; WEBLEY, 2012).

Lee et al. (1998) obtiveram rendimentos duas vezes maiores ao submeter a microalga a um processo de ruptura antes de extrair os lipídios da microalga *Botryococcus braunii* utilizando uma mistura de clorofórmio e metanol. Olmstead et al. (2013) utilizaram homogeneização à alta pressão após um período de incubação para extrair lipídios da microalga *Nannochloropsis* sp. utilizando n-hexano, atingindo uma recuperação de 70,4% dos lipídios disponíveis.

2.1.3. Extração do lipídio

Após o pré-tratamento, a biomassa da microalga pode assumir duas formas, dependendo da rota de produção utilizada: pasta concentrada ou em pó seco. Nas duas formas, as paredes celulares devem estar desintegradas para que os compostos de interesse estejam acessíveis para serem solubilizados no solvente.

A etapa de extração apresenta grandes dificuldades operacionais. A rota de biomassa seca requer a etapa anterior de secagem térmica, e inviabiliza o processo por demandar muita energia. Já quando a pasta de biomassa é utilizada, a eficiência é prejudicada pela dificuldade na transferência de massa.

Muitos processos de extração de lipídio da pasta de biomassa fazem uso de solventes tóxicos e caros, como clorofórmio e metanol (BLIGH, E. J.; DYER, 1959), ou processos operacionalmente inviáveis devido ao gasto energético muito alto (extração via Soxhlet ou uso de temperaturas e pressões altas), misturas de solventes difíceis de se recuperar ou altas proporções de solvente (MARTIN, 2016). Entretanto, diversos trabalhos têm sido desenvolvidos para contornar estas limitações e encontrar rotas alternativas viáveis para o processo. (HALIM; DANQUAH; WEBLEY, 2012)

Essa busca por novos caminhos para a extração de lipídios da microalga para produção de biocombustíveis pode ser associada com o estudo de novos processos de extração e de ruptura de parede celular das microalgas. Além disso, já é reportado na literatura o teste de novas possibilidades englobando solventes tradicionais (menos tóxicos, porém amplamente utilizados na indústria, solventes de origem natural - *bio based solvents*), líquidos iônicos e fluidos supercríticos, sendo o CO₂ o mais comum. (SATI et al., 2019)

Nagle e Lemke (1990) obtiveram até 90% de recuperação dos lipídios da microalga *Chaetoceros muelleri* utilizando solventes menos agressivos (1-butanol, ou etanol, ou n-hexano/2-propanol). Entretanto, as extrações foram realizadas em temperaturas próximas as de ebulição dos solventes e em razões altas (até 20:1 de solvente:biomassa). Posteriormente, Chen et al. (2012) atingiram os mesmos níveis de recuperação para a microalga *Nannochloropsis* sp. utilizando misturas de n-hexano/etanol, porém novamente com razões altas (10:1 de solvente:biomassa), temperaturas altas (90 °C) e pressões altas (1,4 MPa).

Halim et al. (2011) realizaram um estudo comparativo para extração de lipídio da microalga *Nannochloropsis* sp. utilizando como solventes n-hexano, n-hexano/isopropanol e CO₂ supercrítico em pasta de microalga e microalga seca obtendo recuperações entre 14% (n-hexano em pasta de microalga) e quase 100% (CO₂ supercrítico em pasta de microalga, mas com fluxo bastante reduzido).

Dejoye Tanzi et al. (2013) utilizaram terpenos (d-limoneno, alfa-pineno and p-cumeno) em altas razões (até 35:1 solvente:biomassa) e atingiram 19%

de recuperação por meio de um processo simultâneo de destilação e extração. Embora em condições desfavoráveis, o processo apresentou consumo energético quase quatro vezes menor frente a extração via Soxlet e fez uso de solventes menos nocivos e de origens naturais.

Olmstead et al. (2013) submeteram a microalga *Nannochloropsis* sp. à incubação e ruptura por meio de homogeneização à alta pressão e utilizaram n-hexano em razões baixas (2:1 de solvente:biomassa) em dois estágios de extração e obtiveram uma recuperação de 70% dos lipídios. Jiménez Callejón et al. (2014) submeteram a microalga *Chroloccum* sp. em hexano após etapa de ruptura e obtiveram recuperação de até 66% dos lipídios.

Halim et al. (2016) realizaram a extração de lipídio da microalga *Nannochloropsis* sp. em estado de abundância de nutrientes em n-hexano variando quantidade de estágios (1 a 3) e proporção de solvente:pasta de 0,2:1 a 0,8:1 e obtiveram recuperações de lipídio de até 37%.

A Tabela 1 apresenta um resumo dos trabalhos realizados com foco em extração de lipídios de microalgas utilizando solventes.

Tabela 1 - Quadro comparativo de trabalhos sobre extração de lipídio de microalgas.

Autores	Solvente	Condições	Recuperação	Observações
Nagle e Lemke (1990)	1-butanol, etanol, n-hexano/2-propanol	Proporção 20:1	90%	Temperaturas próximas à ebulição
Chen et al. (2012)	n-hexano/etanol	Proporção 10:1	90%	Temperatura e pressão altas
Dejoye Tanzi et al. (2013)	d-limoneno, alfa-pineno and p-cumeno	Proporção 35:1	19%	Processo de destilação e extração simultânea
Olmstead et al. (2013)	n-hexano	Proporção 2:1	70%	Temperatura e pressão baixas, rota úmida

Fonte: Próprio autor.

O grande desafio da etapa de extração é obter boa recuperação dos lipídios neutros na fase orgânica por meio de solventes de baixo custo, não-nocivos (em aspectos de segurança e impacto ambiental e à saúde humana) em proporções (ou quantidade) baixas e condições brandas de temperatura e pressão. Para isso, é necessário que o solvente apresente as seguintes características básicas: imiscibilidade em água, seletividade, facilidade de recuperação, baixo custo, e seja não nocivo à saúde humana e ao meio-ambiente. (ANGLES et al., 2017)

2.1.4. Produção de biodiesel

A fase orgânica proveniente da extração deve ser evaporada para resultar no lipídio bruto, que poderá ser convertido em diesel renovável ou biodiesel. O diesel renovável pode ser produzido por meio de reações de hidrotreamento (WILLIAMS; LAURENS, 2010).

Já o biodiesel é produzido através da transesterificação dos triacilgliceróis em meio alcóolico (metanol ou etanol) utilizando catalisadores ácidos ou básicos. Essa reação produz o éster metílico (ou etílico, dependendo do álcool usado na reação) de ácido graxo, denominado biodiesel, e glicerol como coproduto. A síntese geralmente é realizada com uso de catálise ácida, básica ou enzimática, de forma homogênea ou heterogênea (CRISTI, 2007; SMITH; GREENWELL; WHITING, 2009)

Existem vários trabalhos publicados na literatura sobre o processo de transesterificação em diferentes condições de operação, com diferentes catalisadores e com diferentes óleos vegetais (óleo de soja, canola, girassol etc.). Além disso, existem trabalhos que relataram a produção de biodiesel *in situ*, encurtando assim o processo de extração do lipídio. (COONEY; YOUNG; NAGLE, 2009; SMITH; GREENWELL; WHITING, 2009).

Conforme destacado por Ganesan et al. (2020), a busca por matérias-primas alternativas aos óleos vegetais para produção de biodiesel é de grande interesse para a indústria de biocombustíveis. Nesse cenário, os lipídios presentes no óleo de microalga surgem como alternativa promissora.

2.2.O solvente: propriedades e *green solvents*

O solvente desempenha um papel importante no ciclo de vida do processo em que ele participa, seja nas etapas de *downstream* (recuperação, purificação e destinação final), como também nas etapas de *upstream* (produção e transporte). Como existe uma potencial demanda futura de biomassa para diversos fins para produção de energia, biocombustíveis e químicos, uma quantidade expressiva de solventes será requerida para viabilizar o cumprimento dessa demanda. Para isso, é necessário analisar o uso do solvente de forma a se conceber processos mais sustentáveis. (SOH; ECKELMAN, 2016)

Durante a seleção de solventes para processos industriais, há de se considerar diversos fatores como propriedades físico-químicas, solubilidade, custo, impacto ambiental, impacto na saúde humana e segurança. Dentre os guias para seleção de solventes, destacam-se o da Pfizer, Sanofi e GlaxoSmithKline (GSK) (SOH; ECKELMAN, 2016). Muitas propostas de novos solventes têm sido apontadas na literatura e atualmente existe uma grande atenção aos solventes derivados de biomassa, fluidos supercríticos, líquidos iônicos e solventes comutáveis (*switchable solvents*), porém sua adoção pela indústria é lenta por fatores de custo, atendimento da demanda, propriedades, manuseio e equipamentos necessários. (SOH; ECKELMAN, 2016)

Curzons et al. (1999) realizaram um trabalho de criação de um guia de seleção de solventes considerando aspectos relacionados à segurança, impacto no meio ambiente e na saúde humana. Foram reunidas diversas propriedades como: emissões no processo de incineração, ponto de ebulição, pressão de vapor, temperatura de auto-ignição, entalpia de combustão, dentre outras.

Essas propriedades foram agrupadas em nove categorias-chave: incineração, reciclo, biotratamento, volatilidade, impacto ambiental na água, impacto ambiental no ar, potencial de exposição e risco de segurança em processo. Em seguida, essas nove categorias foram resumidas em quatro grandes áreas: impacto do resíduo, impacto ambiental, impacto à saúde humana e segurança. Dessa forma, cada solvente tem suas propriedades avaliadas e

uma nota de 1 a 10 é dada em cada uma dessas grandes áreas (sendo 10 a nota correspondente a um baixo impacto). (CURZONS; CONSTABLE; CUNNINGHAM, 1999)

Weis e Visco (2010) realizaram um estudo computacional utilizando CAMD (*Computer Aided Molecular Design*) para encontrar novos solventes com desempenhos similares aos solventes apresentados no guia de seleção de solventes da GSK de Curzons et al. (1999). Além das quatro áreas, foi adicionada uma nova área referente ao impacto do ciclo de vida do solvente, totalizando assim cinco grandes áreas em que cada solvente é avaliado. (WEIS; VISCO, 2010). A metodologia de Weis e Visco foi posteriormente implementada por Heintz e colaboradores em uma ferramenta de CAMD (IBSS®) para design de novos solventes derivados da biomassa (Heintz et al., 2014).

2.3. Seleção de solventes

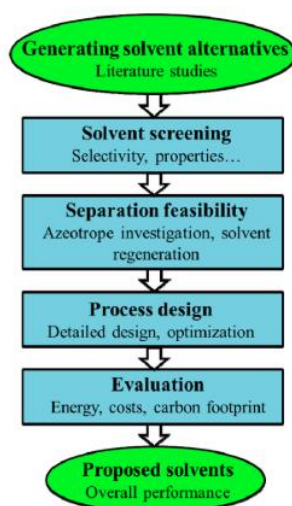
A seleção correta de um solvente é uma etapa fundamental no projeto de processos. Além da possibilidade de se variar parâmetros de operação (pressão, temperatura e concentração) e o dimensionamento de equipamentos, é possível também avaliar como diferentes solventes impactam os processos considerados. Com o objetivo de conceber processos mais sustentáveis, uma abordagem sistemática de seleção e *screening* de solventes pode resultar em benefícios efetivos do ponto de vista econômico e técnico.

Nhien et al. (2016) realizaram uma avaliação do processo de produção de ácido levulínico através de destilação extrativa utilizando uma abordagem sistemática para seleção de solventes para encontrar o solvente que resultaria no menor custo operacional e emissão de CO₂. Inicialmente foram levantados 6 potenciais solventes, mas ao longo das análises das propriedades físico-químicas, três solventes foram selecionados para a etapa de simulação de processo em Aspen PLUS® (ASPENTECH, 2015). Dos três solventes selecionados (octanol, metil-isobutilcetona e furfural), o furfural foi o solvente que possibilitou maior redução de custos e menores emissões.

Nhien et al. (2017) realizaram um estudo similar, mas para o processo de purificação do furfural produzido a partir de lignina. Entretanto, nesse estudo 25 solventes foram levantados inicialmente por meio de regras heurísticas e pesquisas na literatura, um número maior que o número do estudo feito por Nhien et al. em 2016. Desses 25 iniciais, 10 solventes foram selecionados após simulações preliminares e somente 3 solventes foram utilizados na simulação mais rigorosa (em Aspen PLUS®) após duas outras etapas de análise (análise de propriedades, equilíbrio e formação de azeótropos). Os solventes presentes na análise mais rigorosa foram tolueno, benzeno e o cloreto de terc-butila.

Observa-se que nos dois estudos, a abordagem sistemática para seleção de solventes foi similar: com um conjunto inicial de solventes encontrados na literatura, análises de desempenho mais simples são feitas para eliminar os piores candidatos, e somente os melhores são avaliados em etapas posteriores com ferramentas mais sofisticadas. Essas análises são feitas em etapas e sua sofisticação aumenta ao passo que o número de candidatos diminui. Isso faz com que o processo de seleção de solventes seja escalável e eficiente, dispensando grandes esforços em candidatos sem potencial. Essa abordagem pode ser apresentada na Figura 4. (NHIEN et al., 2016, 2017)

Figura 4 - Processo de seleção de solventes.



Fonte: (NHIEN et al., 2016)

Esta abordagem, normalmente conhecida como *multi-step approach*, é também usada no trabalho de Heintz et al. (2014), em que um modelo rigoroso de equilíbrio termodinâmico (UNIFAC) é usado apenas em solventes previamente selecionados de um conjunto inicialmente amplo de solventes gerados por um algoritmo de *Computer-Aided Molecular Design* (CAMD). Neste trabalho, os solventes destinavam-se à extração de antioxidantes de plantas.

Dentro do contexto de microalgas, trabalhos foram realizados com o intuito de avaliar o processo de extração de lipídio com diferentes solventes, na maioria das vezes experimentalmente. Breil et al. (2016) utilizaram uma abordagem combinada de experimentos em bancada ou em ambiente virtual para analisar a capacidade de extração de lipídio da microalga *Yarrowia lipolytica* IFP29 por um conjunto de 11 solventes. A abordagem experimental foi a determinação por cromatografia gasosa do extrato contendo solvente e lipídio extraído da biomassa seca.

Já a abordagem virtual foi a análise da solubilidade por dois métodos: parâmetros de Hansen em um software chamado HSPiP® (HANSEN, 2010) e pelo software COSMO-RS, que permite uma análise mais detalhada baseada em química quântica e termodinâmica estatística para prever propriedades termodinâmicas. (BREIL et al., 2016)

Kuan et al. (2016) realizaram um estudo do desempenho de misturas de solventes distintas na extração de lipídio da microalga *Chlorella protothecoidesis*. O estudo consistiu em avaliar a capacidade de recuperação de 5 solventes hidrofóbicos (n-hexano como padrão de comparação) em mistura contendo metanol, ácido fórmico (para ruptura das paredes celulares) e a água presente na pasta da microalga. Nesse estudo, o diclorometano foi o solvente que possibilitou a maior recuperação de lipídios.

Angles et al. (2017) realizaram um estudo partindo de 11 solventes para determinar a capacidade de extração de lipídios da microalga *Nannochloropsis* sp. com uma abordagem experimental. Além disso, por meio dos parâmetros de Hansen conseguiram classificar os solventes em termos de solubilidade, mas não se aprofundaram em nenhuma análise baseada em modelagem ou simulação computacional.

Laboukhi-Khorsani et al. (2017) realizaram um estudo do processo de extração da artemisinina da planta *Artemisia annua L.* partindo de um número inicial de 27 solventes. A seleção foi feita em três etapas. A primeira etapa foi realizada de forma virtual utilizando o software HSPiP® (*Hansen Solubility Parameters in Practice*, baseado no uso dos parâmetros de Hansen) para avaliar a solubilidade da artemisinina. Na segunda etapa, 4 solventes foram selecionados para uma etapa experimental para determinação de solubilidade baseada em gravimetria por meio de HPLC. Na terceira e última etapa, 1 solvente foi selecionado para uma análise mais criteriosa baseada em turbidimetria para determinação de solubilidade.

Em trabalhos de seleção de solventes, é possível utilizar as propriedades físico-químicas como etapa inicial desse processo, eliminando candidatos com propriedades incompatíveis com o uso desejado. Os candidatos remanescentes podem ser classificados de maneira que os candidatos com maior potencial sejam preferidos para uma análise posterior. Essa classificação pode ser feita utilizando diversos atributos como propriedades físico-químicas, propriedades EHS (*environmental, health and safety*) e custo.

Essa classificação pode se tornar complexa quando esses vários atributos (propriedades) são avaliados de maneira conjunta. Dessa forma, métodos de tomada de decisão multicritério podem ser empregados para avaliar os candidatos, de forma a identificar o conjunto de solventes com propriedades mais próximas dos valores desejados. Bystrzanowska et al. (2018) realizaram um estudo levantando diversos algoritmos de tomada de decisão multi-critério que avaliam as propriedades de maneira integrada.

Tobiszewskia et al. (2018) realizaram um estudo de seleção de solventes utilizando um algoritmo sistemático de decisão multicritério avaliando diversas propriedades concomitantemente. Estes autores partiram de um número inicial de 151 solventes e realizaram o agrupamento desses solventes e comparação com outros guias de seleção de solvente, como o da Pfizer, GlaxoSmithKline e AstraZeneca.

Nesses trabalhos, é possível observar a tendência e necessidade de testar o processo de extração de lipídios com novos solventes. Entretanto, em

ambiente de bancada, esses testes são custosos, restringindo o escopo de exploração de novas possibilidades de solventes. E nesse ponto uma abordagem sistemática e faseada de seleção de solventes pode ser útil para que seja possível explorar novas possibilidades em diversas etapas virtuais e selecionar somente os melhores candidatos para etapas finais de bancada, tornando esse processo de exploração mais abrangente, ágil e econômico, como visto nos trabalhos de Breil et al. (2016) e Laboukhi-Khorsani et al. (2017).

2.4. Ferramentas *virtuais de análise e seleção de solventes*

O desafio de encontrar alternativas mais atraentes de solventes com a clássica abordagem de tentativa e erro, demanda tempo, consome recursos e pode não gerar os resultados almejados. Em termos de tempo e recursos, é inviável realizar experimentos em bancada ou simulações rigorosas para cada solvente possível. Se consideramos a possibilidade de uso de misturas de solventes, de forma a aproveitar o efeito sinérgico do processo de solubilização, o problema torna-se ainda mais complexo: o efeito combinatório de diferentes solventes e a composição como um grau de liberdade a mais torna o teste exaustivo impraticável.

A técnica de *Computer-Aided Molecular Design* (CAMD) é uma abordagem de engenharia reversa que tem como objetivo encontrar novas moléculas (ou misturas) que satisfazem um conjunto de propriedades previamente determinadas. Essa abordagem, que foi criada nos anos 1980 e tem ganhado mais importância, permite a estimativa de propriedades alvo de um produto de forma virtual (*in silico*) para cumprir alguma finalidade definida pelo usuário. A sistemática de automatizar essa busca de soluções *in silico* em um espaço amplo de possibilidades tem sido denominada de forma mais ampla por *Computer-Aided Product Design* (CAPD). (CHEN et al., 2005; GANI; NIELSEN; FREDENSLUND, 1991; HEINTZ et al., 2014)

Para que seja possível, o CAPD se apoia em quatro grandes pilares: modelos de estimativa de propriedades, critério de desempenho, algoritmo de otimização e um modelo de representação molecular. Esses quatro pilares se

relacionam para que o objetivo de gerar novas moléculas com propriedades desejadas possa ser alcançado. (HEINTZ et al., 2014)

Ao se definir as propriedades alvo, o CAMD combina fragmentos (grupos funcionais) para criar uma série de moléculas e estima as propriedades de cada molécula. Com as propriedades estimadas, é realizada a comparação com as propriedades alvo e com base no resultado de um conjunto inicial de moléculas, as estruturas moleculares podem ser alteradas com a adição ou substituição de outros fragmentos para uma nova análise. Ao fim do processo iterativo, é gerada uma lista com os melhores candidatos e suas propriedades estimadas.

A função do algoritmo de otimização é analisar os resultados obtidos e gerar populações de candidatos (novos compostos ou misturas) cada vez melhores, com propriedades mais próximas das propriedades alvo. Para que se possa automatizar computacionalmente a tarefa de combinar fragmentos e gerar novas moléculas/produtos, é necessária uma forma de representar computacionalmente uma estrutura molecular. A notação SMILES (*Simplified molecular-input line-entry system*), grafos moleculares e índices topológicos tem sido encontrado com frequência na literatura, como nos trabalhos de Heintz et al. (2014) e Weis e Visco (2010).

Além disso, os próprios métodos de estimativa de propriedades devem ser capazes de realizar os cálculos com pouca (ou nenhuma) informação além da estrutura molecular; dessa forma, lança-se mão de métodos de contribuição de grupos para tal tarefa. Combinando a predição de propriedades com os critérios de desempenho, a abordagem CAMD funciona de forma eficiente e consegue gerar estruturas moleculares que são possíveis candidatas a satisfazer os requisitos para uma dada aplicação.

Na literatura, a abordagem CAMD varia em termos de construção. Vários trabalhos usam métodos estocásticos na etapa de otimização, tais como: algoritmo genético (HERRING III; EDEN, 2014), Tabu Search (LIN et al., 2005) e simulated annealing (OURIQUE; SILVA TELLES, 1998). No entanto, métodos determinísticos também podem ser encontrados. Cignitti et al. (2019) formularam recentemente um problema específico MINLP (*Mixed-Integer Non-Linear*

Programming) no software GAMS® e o aplicaram para a geração de novos solventes para destilação extrativa com objetivo de separar acetona de metanol.

Chen et al. (2005) construíram uma rotina para aplicação de CAMD em Visual Basic, porém de forma mais simplificada e orientada a geração de solventes para destilação extrativa de dois sistemas: propano/propileno e n-butano/1-buteno.

Heintz et al. (2014) construíram um software chamado IBSS® (em ambiente .NET com linguagem C# e DLL de cálculo de propriedades em Visual Basic) com interface de usuário e um conjunto amplo de métodos de estimativa de propriedades disponível para escolha pelo usuário. Foram testados vários casos de aplicação, como a geração de novos solventes para a extração de metil p-cumarato e solubilização de princípios ativos de um caso industrial. (HEINTZ et al., 2014)

Weis e Visco (2010) utilizaram a abordagem CAMD para encontrar novos solventes com propriedades semelhantes aos 47 solventes presentes no guia de seleção de solventes da GlaxoSmithKline. Essas propriedades são reagrupadas em cinco áreas: impacto do resíduo, impacto ambiental, saúde, segurança e ciclo de vida. A abordagem permitiu a geração de uma grande quantidade de novos solventes verdes para posterior estudo.

As abordagens assistidas por computador (*Computer-Aided Design*) permitem, portanto, uma análise mais abrangente das possíveis soluções para novos produtos de uma forma muito mais rápida e menos custosa do que tentativa e erro por experimentos. Entretanto, uma grande desvantagem é que não há garantia em relação a viabilidade técnica do uso dos melhores candidatos, podendo serem geradas soluções que nunca tenham sido sintetizadas e/ou possuam rotas de síntese inviável para a finalidade proposta. (MOITY et al., 2016)

Além disso, é possível aplicar diversos níveis de precisão (modelos mais ou menos robustos) para a estimativa de propriedades em diferentes momentos da execução da rotina de busca, iniciando-se com modelos simplificados que são gradativamente aumentando a robustez e complexidade ao passo que o número de candidatos diminui. (MOITY et al., 2016)

Graças à presença de um módulo de predição de propriedades é possível entrar com uma lista grande de solventes com seus respectivos identificadores (SMILES ou grafos moleculares) para gerar o valor estimado das propriedades por métodos de contribuição de grupos. Hoje, simuladores comerciais também são capazes de fazer estimativas de propriedades utilizando como entrada a estrutura da molécula.

Essas funcionalidades podem apoiar abordagens de seleção de solventes para estimar propriedades de um número grande de solventes (candidatos) e possibilitar a eliminação de solventes que não são aptos para o processo. Após uma etapa de avaliação das propriedades estimadas, os candidatos aptos (que apresentam maior potencial) seriam levados para etapas mais refinadas de análise, como uma etapa de simulação (análise de métricas tecno-econômicas e ambientais) ou testes em bancada.

2.5. Avaliação do processo e métricas

Ao se projetar um sistema de larga escala para produção de uma fonte de energia a partir da microalga (biodiesel, diesel renovável, bio-óleo, hidrogênio, metano, etanol ou outras possibilidades), deve-se projetar e implementar um processo viável sob as perspectivas energéticas, financeiras e ambientais. Essa análise detalhada do processo é crítica para determinação da viabilidade geral do processo e permite também levantar possíveis pontos de melhoria para melhorar a eficiência operacional. Com a eminência do interesse em produção de combustíveis a partir das microalgas, diversos estudos têm sido realizados para endereçar essa questão. (MARTIN, 2016)

Lardon et al. (2009) realizaram uma análise de ciclo de vida considerando toda a cadeia, desde construção da infraestrutura e cultivo até a combustão do biodiesel no motor. Esse estudo considerou diferentes formas de cultivo da microalga *Chlorella vulgaris* em ambientes de abundância e carência de nutrientes e também a rota de extração do lipídio (rota seca ou úmida). Entretanto, os parâmetros utilizados para estimativa do impacto da etapa de

extração foram os utilizados para extração de óleo da soja, por falta de dados específicos disponíveis na literatura.

Além disso, não foi considerada a perspectiva de possíveis novos solventes de extração que possam gerar menor impacto, sendo utilizado somente o n-hexano na análise. Para essa análise, a extração pela rota úmida da microalga em ambiente de carência de nutrientes resultou em um balanço positivo de energia, considerando também utilização do refinado (proteínas, carboidratos, ácidos nucleicos, lipídios não neutros e água, denominado *oil cake* no trabalho) para geração exclusiva de energia. (LARDON; HÉLIAS; SIALVE, 2009)

Stephenson et al. (2010) realizaram uma análise de ciclo de vida do processo de produção de biodiesel por meio da *wet route* utilizando n-hexano como solvente e gerando energia a partir dos resíduos por meio de digestão anaeróbica. Na etapa de cultivo, foi considerando o gás carbônico como reaproveitado de emissões de outras fontes. Foram realizadas análises de sensibilidade variando produtividade, concentração de CO₂ na alimentação da etapa de cultivo e método de ruptura de parede de celular para avaliar os efeitos no consumo energético e no potencial de aquecimento global. Nesse trabalho, chegou-se à conclusão de que o cultivo em lagos artificiais é mais favorável do ponto de vista energético e ambiental.

Xu et al. (2011) realizaram uma análise energética para a mesma microalga por meio da rota úmida e seca. Entretanto, para a rota úmida, o combustível produzido foi o diesel renovável produzido pelo hidrotreamento do lipídio de microalga. Além disso, as correntes não-lipídicas (*oil cake*) foram aproveitadas para geração de energia por meio de pirólise. Assim, a microalga foi aproveitada nesse estudo para produção exclusiva de energia, resultando em um balanço de energia favorável para as duas rotas.

Outros trabalhos, como o de Wigmosta e colaboradores (2011) abordam a etapa de cultivo da microalga, com foco no uso de terra e de água. Este trabalho serve como base para trabalhos que realizam análise de ciclo de vida para o processamento da microalga por meio de liquefação hidrotérmica para aproveitamento total da microalga para produção de energia em comparação

com a rota de hidro-processamento para produção de diesel renovável. (FRANK et al., 2013; VENTERIS et al., 2014)

Davis et al. (2011) realizaram uma análise tecno-econômica baseada em dados provenientes de simulações em Aspen PLUS® comparando o cultivo em lago artificial e fotobiorreator para produção de diesel renovável através de hidrotreatamento. O processo de extração do lipídio é realizado utilizando o butanol como solvente. Ao fim, foi estimado o preço mínimo de venda de combustível (MFSP – *minimum fuel selling price*) partindo das premissas operacionais e financeiras adotadas. Com base nas análises realizadas, o cultivo utilizando lagos artificiais se mostrou mais viável financeiramente.

Já Collet et al. (2014) chegaram à conclusão de que a etapa de cultivo tem um grande papel no balanço energético do processo, ressaltando a origem da energia utilizada e produtividade da microalga. Nesse trabalho, foi feita uma análise do ciclo de vida da produção de biodiesel por meio da extração do lipídio da microalga *Nannochloropsis occulata* com n-hexano e metanol.

Martin (2016) propôs um modelo que explicita parâmetros operacionais para estimar a demanda energética de cada etapa do processo para extração e conversão do lipídio para produção de 1 MJ de biodiesel. No trabalho de Martin as etapas consideradas são: ruptura de parede celular, mistura, separação por centrifugação, evaporação do solvente, perdas de emissões relacionadas ao solvente e transesterificação. (MARTIN, 2016)

Ainda no modelo de Martin (2016) é possível testar e estimar o consumo energético variando diversos parâmetros operacionais por meio das equações do modelo, permitindo explorar diversas alternativas. No trabalho de Martin (2016) foi avaliada a extração do lipídio da pasta de microalga utilizando n-hexano como solvente.

Os trabalhos de Delrue et al. (2012) e Batan et al. (2016) realizaram análises tecno-econômicas do processo de produção de biocombustível a partir de microalga adicionando uma camada de incerteza na análise financeira por meio de simulações de Monte Carlo.

Dutta et al. (2016) realizaram uma análise tecno-econômica e uma análise de ciclo de vida comparando duas rotas de processamento de microalga: uma consistindo na extração do lipídio da microalga para produção de biodiesel (transesterificação) e outra produzindo etanol (fermentação da pasta), diesel e nafta (hidrotratamento do lipídio) e biogás (digestão anaeróbica dos resíduos). A rota que produziu mais produtos gerou os melhores resultados em termos ambientais e econômicos.

Sun et al. (2019) realizaram uma análise econômica preliminar da produção de biodiesel e energia (a partir dos resíduos) a partir de um processo proprietário de processamento de microalga. Também adicionaram um fator de correção para os custos do processo com base no conceito de curva de aprendizado (redução de custos com efeito do tempo).

A Tabela 2 resume os trabalhos supracitados, explicitando o tipo de análise realizada e diferenciais apresentados.

Tabela 2 - Quadro comparativo de estudos de viabilidade do processo de valorização de microalgas para produção de biocombustível.

Autores	Tipo de análise	Diferenciais
Lardon et al. (2009)	Análise de ciclo de vida	Uso de dados de extração de óleo da soja
Stephenson et al. (2010)	Análise de ciclo de vida	Rota úmida e aproveitamento de resíduo para gerar energia
Xu et al. (2011)	Análise de ciclo de vida	Comparação entre rota seca e úmida
Wigmosta et al. (2011)	Análise de ciclo de vida	Análise do uso de terra e água
Davis et al. (2011)	Análise de ciclo de vida	Comparação entre cultivo de fotobiorreator e lago artificial
Collet et al. (2014)	Análise de ciclo de vida	Extração com n-hexano e metanol
Martin (2016)	Balanço de energia	Equações com variação de parâmetros
Batan et al. (2016)	Análise tecno-econômica	Aplicação de incertezas nos parâmetros e avaliação financeira
Sun et al. (2019)	Análise tecno-econômica	Aplicação do conceito de curva de aprendizado para diminuição futura de custos

Fonte: Próprio autor.

2.6. Considerações gerais sobre a literatura

Na literatura existem diversos trabalhos com foco nas etapas de cultivo ou em rotas de valorização do lipídio da microalga ou outras correntes (carboidratos e resíduos gerados) utilizando dados de simuladores ou extrapolações de dados experimentais (análises de ciclo de vida e tecno-econômicas).

Entretanto, observa-se pouca presença de estudos voltados a avaliar novas formas de extrair o lipídio da pasta de microalga; que podem ser feitos utilizando solventes, fluidos supercríticos e líquidos iônicos. Os trabalhos que endereçam esse tema em geral possuem viés experimental, muitas vezes se limitando a um número reduzido de opções de solventes e condições de operação. Além disso, poucos trabalhos trazem luz para o uso de solventes verdes, seleção de solventes e exploração de novas possibilidades.

Logo, existe uma grande oportunidade em se avaliar novos solventes de forma *in silico* com foco na extração de lipídio da microalga, possibilitando a avaliação, comparação e classificação desses solventes sob perspectivas financeiras, energéticas, ambientais, de segurança e saúde.

Essa tendência pode alavancar a exploração de novas formas de extrair lipídio de microalga para produção de biodiesel e também os outros componentes disponíveis para geração de combustíveis, energia ou outros químicos de interesse (como aditivos alimentícios e plataformas químicas).

3. METODOLOGIA

3.1. Abordagem *multi-step*

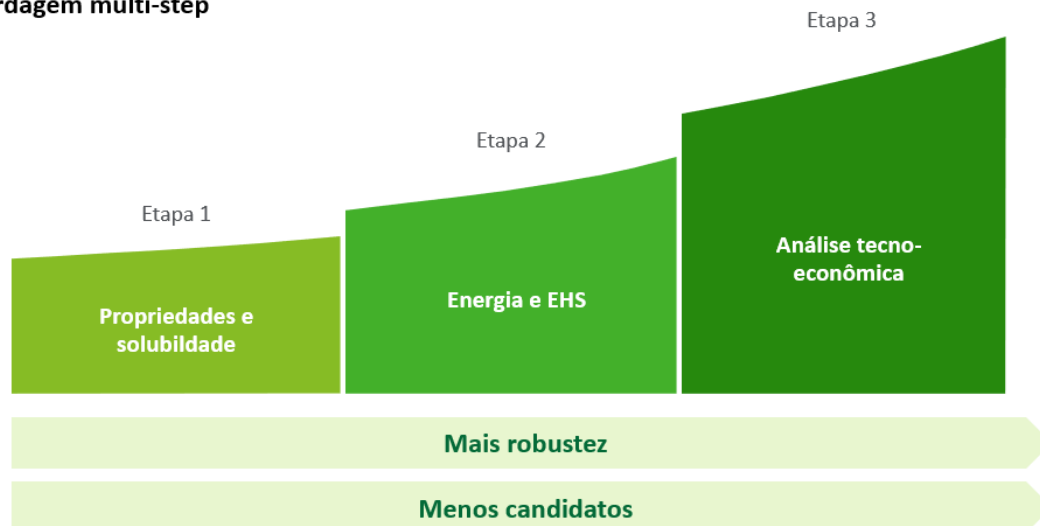
Para avaliar o uso de novos solventes no processo de extração de lipídio da microalga *Nannochloropsis* sp., este trabalho faz uso de uma abordagem do tipo *multi-step*. Essa abordagem tem como objetivo tornar o processo mais escalável, tendo como *input* uma quantidade grande de solventes que serão gradativamente selecionados para a etapa posterior. Ao longo dessas etapas, os solventes com maior potencial avançam para etapas seguintes, enquanto os que não tem potencial são descartados.

A microalga *Nannochloropsis* sp. foi eleita como modelo de estudo para o presente trabalho pela sua relevância e recorrência em trabalhos de engenharia de processos, e também por dispor de uma quantidade maior de dados disponíveis. Além disso, sua alta produtividade e proporção de lipídio a tornam favorável para produção de biocombustíveis.

As etapas iniciais avaliam um grande número de candidatos e tem como característica serem mais simples. Com o avançar do processo, etapas mais robustas são utilizadas já para um número reduzido de candidatos. Essas etapas mais avançadas consomem mais tempo e necessitam de mais dados, estudos e ajustes. Um desenho esquemático da abordagem pode ser visto na Figura 5.

Figura 5 - Abordagem multi-step utilizada no trabalho.

Abordagem multi-step



Fonte: Próprio autor.

Como pode ser visto na Figura 5, neste trabalho serão realizadas 3 etapas de análise, sendo elas:

- **Etapa 1:** análise de propriedades físico-químicas estimadas com apoio do software IBSS® para selecionar solventes que de maneira imediata não servem para o processo de extração. Serão utilizadas propriedades como solubilidade em água, entalpia de combustão e parâmetros de solubilidade de Hansen.;
- **Etapa 2:** utilização do modelo de Martin (2016) para estimativa da demanda energética do processo de extração de lipídio para cada solvente, bem como a utilização dos parâmetros EHS (*environmental, health and safety*) calculados pelo software IBSS® com base nos modelos de Weis e Visco (2010). Os parâmetros serão combinados e o solvente será avaliado tanto na perspectiva energética quanto de EHS;
- **Etapa 3:** análise utilizando o simulador comercial Aspen PLUS® para avaliar com mais profundidade o desempenho de cada solvente no processo de extração. Os melhores solventes serão avaliados sob a perspectiva de processo (evaporação, separação e reciclo), e, por fim,

serão avaliados financeiramente. Essa etapa é uma análise tecno-econômica preliminar.

Essas etapas serão detalhadas a seguir.

3.1.1. Ferramentas computacionais utilizadas

Para as etapas 1 e 2, foi desenvolvido neste trabalho um conjunto de rotinas em linguagem python. A justificativa para tal linguagem é o fato de possuir bibliotecas numéricas, gráficas, tratamento de base de dados e uma biblioteca específica para química computacional, chamada RDKit. (LANDRUM, 2006)

Em algumas atividades das etapas 1 e 2 foram utilizadas ainda as seguintes ferramentas computacionais:

- Código em FORTRAN (desenvolvido previamente pelo grupo de pesquisa) para obtenção dos triacilgliceróis (TAGs) presentes em maior quantidade com base na composição do lipídio em termos de ácidos graxos livres (FFAs). Para maiores detalhes, recomenda-se a leitura de Teles dos Santos et al. (2013).
- ChemSketch® (ACD, 2019) para desenho das estruturas dos triacilgliceróis (TAGs) presentes no óleo de microalga e posterior versão destas estruturas em notação SMILES;
- IBSS® (desenvolvido previamente pelo grupo de pesquisa do Moisés dos Santos na França) para o cálculo das propriedades do solvente e dos triacilgliceróis a partir da notação SMILES. Para maiores detalhes, recomenda-se a leitura de Heintz et al. (2014).

Dessa forma a rotina em python desenvolvida neste trabalho parte da base de dados de TAGs e a de solventes para realizar as seguintes análises:

- Cálculo da entalpia de combustão;
- Avaliação do critério de solubilidade em água;

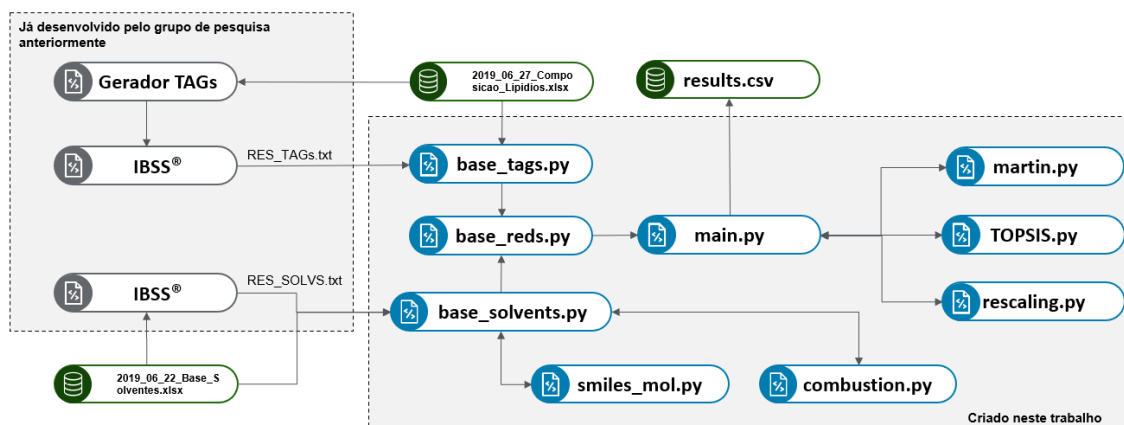
- Avaliação do critério dos parâmetros de solubilidade de Hansen (estimativa do RED – *Relative energy density* e criação da esfera de solubilidade de Hansen do óleo de microalga);
- Estimativa da demanda energética do processo extrativo por meio do modelo proposto por Martin (2016);
- Criação de escala de parâmetros energéticos e EHS utilizando o algoritmo de tomada de decisão multicritério TOPSIS (YADAV et al., 2019);
- Limpezas e ajustes nos dados utilizados.

Para executar esses passos, uma estrutura foi criada combinando diferentes ferramentas, como o IBSS®, Chem.Sketch® e código em FORTRAN. O código em python (detalhado no Apêndice 8.1) realiza a conexão das fontes de dados e realiza as atividades presentes na etapa 1 e 2. A estrutura do código é mostrada na Figura 6.

O objetivo das etapas 1 e 2 é a construção de uma metodologia sistemática de avaliação das propriedades e seleção dos solventes aptos sem necessitar de mais nenhuma inserção de informação (nenhuma interferência humana). Em alguns solventes, o IBSS® não conseguirá realizar a estimativa de propriedades do solvente, ou a metodologia de estimativa da entalpia de combustão não se encaixe em algum solvente.

Nesses casos, devido a escalabilidade da análise, esses solventes são considerados inaptos e deixados para trás. Em uma abordagem com um número mais reduzido de solventes, ou com uma abordagem mais discricionária, seria realizada alguma pesquisa para inserir o dado faltante para que esse solvente ainda fosse avaliado.

Figura 6 - Conjunto de ferramentas computacionais para avaliação de solventes.



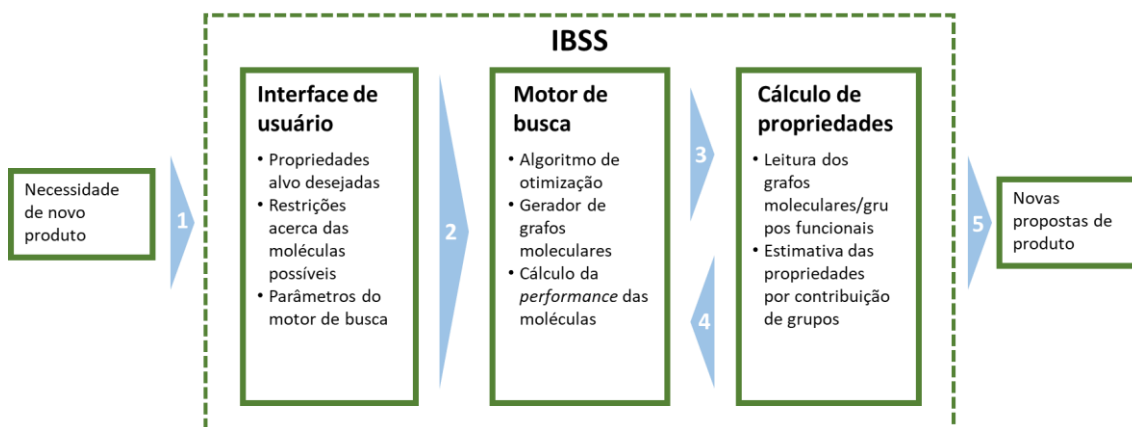
Fonte: Próprio autor.

3.1.2. IBSS®

O IBSS® é um software de CAMD (desenvolvido em 2012 pelo grupo de pesquisa do Moisés dos Santos na França) que auxilia a busca de novos compostos/misturas para satisfazer critérios de desempenho em usos variados.

A ferramenta combina 5 pilares para seu funcionamento: interface gráfica de usuário, representação de moléculas por meio de grafos, modelos de predição de propriedades por meio de contribuição de grupos, algoritmo genético para geração de novas populações de moléculas/misturas e um critério de desempenho para avaliação do desempenho das moléculas/misturas geradas. A visão geral do software para a geração de novas moléculas por CAMD pode ser vista na Figura 7. (HEINTZ et al., 2014)

Figura 7 - Estrutura do IBSS® para geração de novos produtos por CAMD/CAPD.



Fonte: Próprio autor.

Embora com uma abordagem de engenharia reversa que permite encontrar as moléculas com a propriedades desejadas, o software permite também a abordagem convencional ou direta, estimando propriedades de moléculas especificadas por meio do SMILES como entrada. (HEINTZ et al., 2014)

Dessa forma o IBSS® permite a estimativa de diversas propriedades dos solventes e dos triacilgliceróis por meio de um ou mais modelos de estimativa de contribuição de grupos a partir de suas estruturas moleculares fornecidas no formato SMILES.

Propriedades estimadas pelo IBSS®:

- Massa molar;
- Densidade;
- Ponto de fusão;
- Ponto de ebulição;
- Ponto de fulgor;
- Temperatura de auto-ignição;
- Pressão de vapor;
- Parâmetros de solubilidade de Hansen e de Hildebrand;
- Tensão superficial;
- Viscosidade;
- Volume molar;

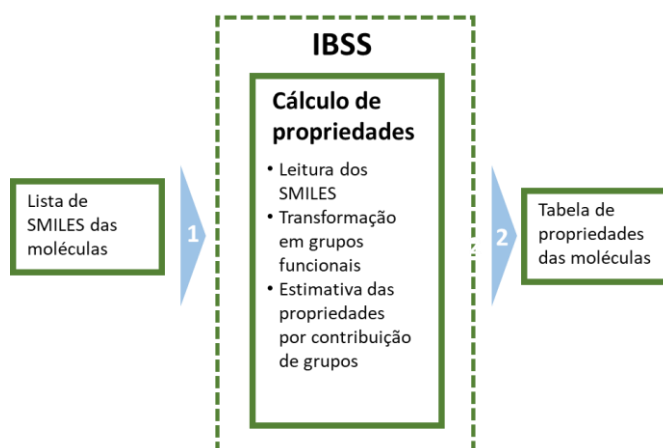
- Propriedades críticas (temperatura, pressão e volume);
- Fator acêntrico;
- Entalpia de formação, fusão e vaporização;
- Energia livre de Gibbs;
- Entropia de fusão e vaporização;
- Impacto no meio ambiente, saúde humana e segurança (EHS) de Weis e Visco (2010);
- Coeficiente de partição entre octanol e água;
- Solubilidade aquosa.

Para o presente trabalho, foi utilizado o IBSS® no modo de cálculo das seguintes propriedades:

- Densidade (modelo MB2010);
- Entalpia de vaporização (modelo HSKASG2012);
- Entalpia de formação (modelo HSKASG2012);
- Solubilidade em água (modelo MG2002);
- Parâmetro de solubilidade de Hildebrand (modelo HSKASG2012);
- Parâmetros de solubilidade de Hansen (componente dispersivo, componente de polaridade e componente de pontes de hidrogênio, pelo modelo MB2010);
- Parâmetros EHS (Weis e Visco 2010).

O funcionamento do IBSS® pode ser entendido de forma esquemática na Figura 8.

Figura 8 - Estrutura do IBSS® no modo de estimativa de propriedades.



Fonte: Próprio autor.

Arquivos do tipo .txt são usados para a criação da lista de SMILES das moléculas e para armazenamento dos resultados dos cálculos. O conjunto de propriedades a serem calculadas, seus parâmetros de cálculo e os modelos a serem usados são fornecidos em um arquivo do tipo XML (*eXtensible Markup Language*).

3.1.3. Simulação do processo e análises financeiras

Na etapa 3 foi feita uma análise tecno-econômica preliminar do processo de extração do lipídio de microalga com os solventes selecionados das etapas anteriores. Para isso foi utilizado o simulador comercial Aspen PLUS® V8.8 para levantamento dos dados das correntes (mássicas e energéticas), de equilíbrio de fases e de dimensionamento de equipamentos. (ASPENTECH, 2015)

Para as análises financeiras do processo de extração, foi utilizado o MS Excel® 2019 para a criação dos fluxos de caixa projetados e análises de viabilidade e sensibilidade. Os cálculos financeiros são descritos com detalhes na seção 3.5.4. (MICROSOFT, 2019)

3.2. Estruturação do ambiente computacional e cálculo das propriedades (Step 0)

3.2.1. Definição da composição do lipídio da microalga

A composição em ácidos graxos do óleo da microalga *Nannochloropsis* sp. utilizada neste trabalho foi a obtida pelo estudo realizado por Olmstead et al. (2013). Essa composição é mostrada na Tabela 3. Observa-se que os ácidos graxos presentes em maior quantidade são o ácido palmitoleico (C16:1) e o ácido palmítico (C16:0).

Tabela 3 - Composição em ácidos graxos do óleo da microalga *Nannochloropsis* sp. em ambiente carente de nutrientes.

Ácido Graxo	Lípidios neutros (mg/g)	Glicolípido (mg/g)	Fosfolípidios (mg/g)	Total (mg/g)	% (m/m)
C14:0	3,3	0,33	0,09	3,72	3,12
C16:0	43,7	1,5	1	46,2	39,75
C18:0	2,8	0,3	0,12	3,22	2,70
C16:1	49,8	1,6	1,1	52,5	44,04
C18:1n9c	3,1	0,02	0,18	3,3	2,77
C18:1n9t	0,44	0,02	0,01	0,47	0,39
C18:2n6c	0,35	0,01	0,17	0,53	0,44
C18:2n6t	0,26	0,01	0,12	0,39	0,44
C18:3n6	0	0	0	0	0,00
C20:4n6	0,35	0,05	0,74	1,14	0,96
C20:5n3	1,9	2	1,8	5,7	4,78
C20:3n3	0,3	0	0,05	0,35	0,29
Outros	1,4	0,05	0,25	1,7	1,43
Total	107,7	5,89	5,63	119,22	100%

Fonte: Olmstead et al. (2013).

Para simplificação do problema, ácidos graxos isômeros presentes em menor quantidade foram agrupados em uma única molécula, como é o caso do ácido linoleico (C18:2n6c e C18:2n6t). O perfil de composição final assumido para o presente trabalho é apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição do lipídio da microalga *Nannochloropsis* sp. após agrupamento de ácidos graxos similares.

Ác. Graxo	Código	Nome	% (m/m)
C14:0	Myr	Myristic Acid	3,12
C16:0	Pam	Palmitic Acid	38,75
C18:0	Ste	Stearic Acid	2,70
C16:1	Dpa	Palmitoleic Acid	44,04
C18:1n9	Ole	Oleic Acid	3,16
C18:2n6	Lin	Linoleic Acid	0,77
C20:3n3	D3A	Epoxyeicosatrienoic Acid	0,29
C20:4n6	D4A	Arachidonic Acid	5,74
Total			98,57

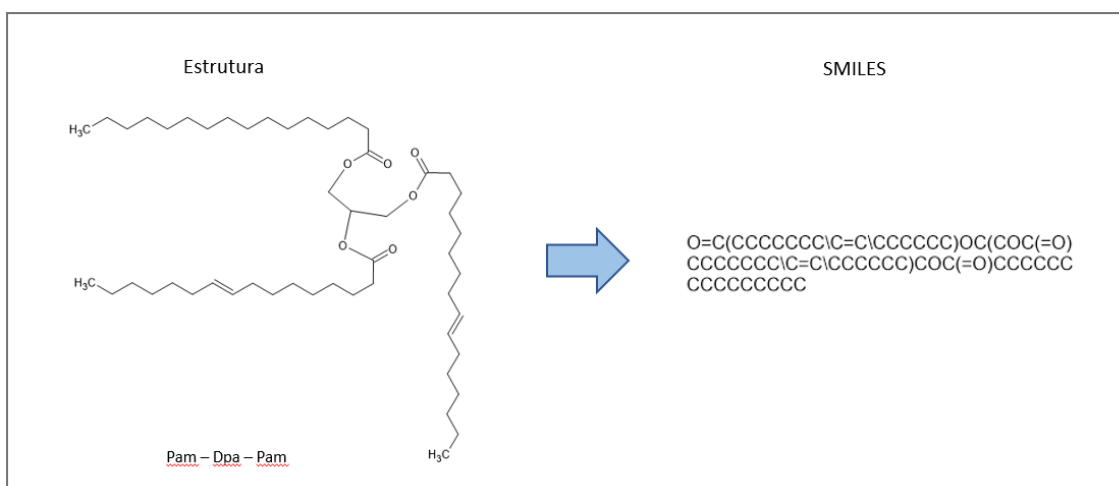
Fonte: Próprio autor.

Observa-se na Tabela 4 que a soma dos ácidos graxos equivale a 98,57% em massa, sendo o restante não especificado no trabalho de Olmstead et al. (2013). Com a composição presente na Tabela 4, os triacilgliceróis (TAGs) teoricamente presentes foram gerados usando uma rotina em FORTRAN já desenvolvida pelo próprio grupo de pesquisa e descrita em Teles dos Santos et al. (2013).

3.2.2. Cálculo das propriedades pelo IBSS®

Com a lista de triacilgliceróis (TAGs) da microalga, foi realizado um trabalho de desenho das estruturas moleculares dos TAGs para obtenção do SMILES (Figura 9) de cada triacilglicerol e criação de uma base de dados com informações de código do TAG, composição e SMILES, chamada *2019_06_27_Composicao_Lipidios.xlsx*.

Figura 9 - Processo de obtenção de SMILES pelo ChemSketch®.



Fonte: Próprio autor.

Os cálculos de propriedades dos solventes foram realizados tendo como base o arquivo *2019_06_22_Base_Solventes.xlsx*, contendo 111 solventes com seus respectivos nomes e código SMILES. O IBSS® foi executado no modo de predição de propriedades tanto para triacilgliceróis como para os solventes, resultando nos arquivos *RES_TAGS.txt* e *RES_SOLVENTS.txt*, respectivamente (Figura 6).

Os SMILES dos TAGs e dos Solventes presentes nas bases de dados podem ser vistos no Apêndice 8.1.

A Tabela 5 resume os métodos utilizados para predição de cada propriedade utilizada neste trabalho.

Tabela 5 - Quadro resumo das referências dos métodos de estimativa de propriedade.

Propriedade	Referência
Entalpia de vaporização	Hukkerikar et al. (2012)
Entalpia de formação	Hukkerikar et al. (2012)
Parâmetros EHS	Weis e Visco (2010)
Solubilidade aquosa	Marrero e Gani (2002)
Parâmetro de solubilidade de Hildebrand	Hukkerikar et al. (2012)
Densidade	Yamamoto (2010)
Parâmetro de solubilidade de Hansen	Yamamoto (2010)

Fonte: Próprio autor

3.2.3. Estruturação da base de dados

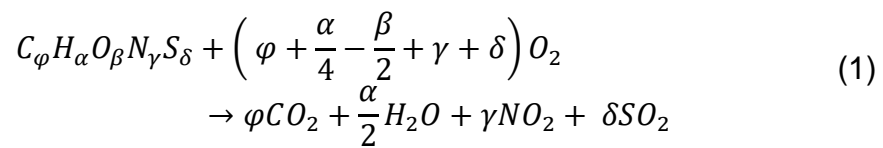
A consolidação das bases únicas de triacilgliceróis e solventes foi feita em python, utilizando a biblioteca pandas (MCKINNEY, 2010). Foram geradas as seguintes bases: *solvents_final.csv* e *tags_final.csv*. A base de dados é formada por 31 TAGs e 111 solventes que deverão ser avaliados para extração do óleo formado pelos 31 TAGs.

3.3. Análise das propriedades estimadas (Step 1)

3.3.1. Cálculo de entalpia de combustão

Dentro da perspectiva de criar uma abordagem sistemática de estimativa de propriedades e análises, foi necessário encontrar uma abordagem de cálculo da entalpia de combustão de moléculas com base somente na estrutura, fornecida em formato SMILES.

Lozano et al. (2019) apontaram uma forma de cálculo da entalpia, baseada numa reação genérica de combustão completa de biomassa, partindo da fórmula molecular representada na equação 1. (LOZANO; PEDERSEN; ROSENDAHL, 2019)



Com base na fórmula molécula e com a entalpia de formação (calculada pelo IBSS®), pode-se calcular a entalpia de combustão pela equação 2. (LOZANO; PEDERSEN; ROSENDAHL, 2019)

$$HHV = \Delta h_{f,comp_f}^{\circ} + \left(\varphi + \frac{\alpha}{4} - \frac{\beta}{2} + \gamma + \delta \right) \Delta h_{f,O_2}^{\circ} - \varphi \Delta h_{f,CO_2}^{\circ} - \frac{\alpha}{2} \Delta h_{f,H_2O}^{\circ} \quad (2)$$
$$- \gamma \Delta h_{f,NO_2}^{\circ} - \delta \Delta h_{f,SO_2}^{\circ}$$

Para realizar esse cálculo, é necessário ter a fórmula molecular explicitando a quantidade de átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre, a qual não existia na base de dados. A única informação estrutural que existia era o SMILES de cada solvente.

Para obter essa informação, foi criada uma rotina em python que extraía a informação de número de átomos a partir do SMILES. Para realizar essa tarefa, foi utilizada a biblioteca de química computacional RDKit (LANDRUM, 2006). Com essa informação foi possível estimar a entalpia de combustão de cada solvente para utilização na etapa 2, no modelo de Martin (2016).

Como pode ser visto nas Equações 1 e 2, os solventes que possuem átomos diferentes como flúor, cloro e outros, não foram calculados. Logo, não avançaram para a etapa 2. Além disso, para o presente trabalho, solventes contendo flúor e cloro seriam eliminados por apresentar tendências de serem nocivos ao meio ambiente. (HEINTZ et al., 2014)

3.3.2. Parâmetros de solubilidade de Hansen

No processo de extração do lipídio (óleo) da pasta de microalga, deseja-se a formação de duas fases líquidas, uma orgânica e uma aquosa. Na fase orgânica, encontra-se o solvente e os lipídios neutros, e na fase aquosa encontram-se a água e lipídios polares. O foco inicial do processo é a recuperação do lipídio neutro na fase orgânica, sendo ele o soluto de interesse. Para realizar a determinação virtual da capacidade de um solvente solubilizar ou não o soluto foram utilizados os parâmetros de solubilidade de Hansen.

Os parâmetros de solubilidade de Hansen permitem caracterizar a interação soluto-solvente de forma simples pela abordagem clássica “apolar dissolve apolar, polar dissolve polar”. Esses parâmetros baseiam-se no conceito de que a densidade energética coesiva total é aproximada pela soma das densidades energéticas necessárias para superar as forças dispersivas atômicas (δ_d^2), moleculares polares advindas de momentos de dipolo (δ_p^2) e

ligações de hidrogênio entre as moléculas (δ_h^2), representado pela equação (3). (HANSEN, 2007)

$$\delta_{total}^2 = \delta d^2 + \delta p^2 + \delta h^2 \quad (3)$$

A capacidade de o solvente solubilizar o soluto pode ser definida pelo valor da energia relativa (RED, do inglês *relative energy difference*), que pode ser calculada pela Equação (4).

$$RED = \frac{Ra}{R_0} \quad (4)$$

O termo Ra se refere à distância entre soluto e o solvente no espaço tridimensional de solubilidade de Hansen. O termo R_0 é o raio de solubilidade do soluto (neste caso, o lipídio da microalga) e geralmente é estimado utilizando dados de parâmetro de Hansen de diversos solventes, tanto os que solubilizam o soluto quanto os que não solubilizam.

Se Ra for maior que R_0 , indica que o solvente está fora da esfera de solubilidade de Hansen do soluto. Logo, se $RED \geq 1$, é um indicativo de imiscibilidade, e se $RED < 1$, é um indicativo de miscibilidade; o termo Ra pode ser estimado pela Equação (5):

$$Ra = \sqrt{4(\delta_d^A - \delta_d^B)^2 + (\delta_p^A - \delta_p^B)^2 + (\delta_h^A - \delta_h^B)^2} \quad (5)$$

Em que o sobrescrito A é referente ao solvente e B ao soluto. Assim, é realizado um ajuste dos dados para determinar o R_0 que mais se aproxima dos dados experimentais utilizando um algoritmo de otimização. (BREIL et al., 2016)

É comum também a análise desses parâmetros pela representação da esfera de Hansen. Essa esfera de solubilidade do soluto tem o centro representado pelos parâmetros de Hansen do soluto (δ_d , δ_p e δ_h) e o raio pelo raio de interação do soluto (R_0).

O lipídio bruto da microalga é uma classe que possui um número elevado de componentes (vários triacilgliceróis, diacilgliceróis, ácidos graxos livres, entre

outros), inviabilizando uma análise individual dos parâmetros de Hansen de cada componente em cada solvente. Dessa forma, é necessário encontrar uma forma de representar o lipídio de uma maneira agregada.

Assim, os parâmetros de Hansen da mistura que representam o lipídio (ou óleo da microalga) foram estimados com base na Equação (6), que representa uma regra simples de mistura e que é usada comumente para cálculo dos parâmetros de Hansen de uma mistura a partir dos parâmetros das espécies presentes na mistura.

$$\delta_{(d,p \text{ ou } h),mistura} = \sum_{i=1}^{n_{componentes}} x_i \times \delta_{(d,p \text{ ou } h),i} \quad (6)$$

Assim, com base na composição de cada um dos triacilgliceróis e seus respectivos parâmetros de solubilidade de Hansen, é possível estimar um conjunto de parâmetros de solubilidade de Hansen ($\bar{\delta}_d$, $\bar{\delta}_p$ e $\bar{\delta}_h$) global do óleo da microalga utilizada neste trabalho.

O valor de R_0 do óleo de microalga *Nannochloropsis* sp. não foi encontrado por não haver estudos na literatura com esse fim, e também pelo fato da composição do lipídio da microalga ser variada e mudar de acordo com condições de cultivo.

Na falta dessas informações, foi realizada uma busca na literatura de óleos de outras origens para a possível utilização do raio de solubilização como possível substituto, caso tenha parâmetros de Hansen semelhantes. Foi realizada uma busca mais direcionada para óleos de origem vegetais, que são frequentemente estudados com a finalidade de aprofundar o entendimento para processos de conversão em biocombustíveis, como óleo de soja, palma, mamona, entre outros.

Os óleos encontrados são mostrados na Tabela 6 com seus respectivos parâmetros de solubilidade de Hansen, que foram comparados com os parâmetros obtidos para o lipídio da microalga em estudo. Neste trabalho, é proposta a adoção de um R_0 do óleo com maior similaridade, considerando a

diferença dos desvios quadráticos entre os parâmetros de solubilidade de Hansen (δ_d , δ_p e δ_h).

Tabela 6 - Parâmetros de solubilidade de Hansen para diversos óleos na literatura.

Óleo	δ_D	δ_P	δ_H	R_0	Referência
Óleo de Côco	14,95	4,63	6,98	9,80	Batista et al. (2015)
Óleo de Palma	17,54	3,34	4,08	7,48	Batista et al. (2015)
Biodiesel Soja	15,03	3,69	8,92	11,33	Batista et al. (2015)
Biodiesel Côco	15,12	3,99	9,25	10,92	Batista et al. (2015)
Biodiesel Palma	15,43	5,28	6,61	10,54	Batista et al. (2015)
Biodiesel Mamona	16,1	6,72	9,11	11,78	Batista et al. (2015)
Triacetina	16,5	4,5	9,1	12,00	Halim et al. (2012)
Biodiesel de óleo de fritura usado	15,03	3,69	8,92	11,33	Batista et al. (2015)
Diesel	14,51	3,18	5,97	10,6	Batista et al. (2015)

Fonte: Próprio autor.

A partir dessas informações (parâmetros de Hansen do lipídio de microalga e do solvente) foi possível utilizar as Equações (4) e (5) para prever a solubilidade do lipídio em diversos solventes.

3.3.3. Solubilidade do solvente em água

Deseja-se que o solvente seja insolúvel em água para que existam duas fases líquidas. Pode-se utilizar diversas abordagens para endereçar essa questão, sendo uma delas a estimativa da solubilidade aquosa por métodos de contribuição de grupos, como o de Marrero e Gani (2002). Esse método está implementado no software IBSS® por meio da propriedade $\text{Log}[W_s]$. (MARRERO; GANI, 2002)

Para a presente aplicação, deseja-se que o solvente seja o menos solúvel em água possível, para que sejam formadas duas fases líquidas. Com base nas estimativas feitas no IBSS® neste trabalho, o n-hexano possui valor de $\text{Log}_{10}[W_s]$ de 3,03, equivalente a 1,08 g/L em água. O W_s é dado em mg/L no IBSS®, ou seja, se $\text{Log}_{10}[W_s]$ é igual a 3,03, W_s é igual a $10^{3,03}$ mg/L.

Dessa forma, foi definido para este trabalho um valor limite de 1,5 g/L, o que representa um valor de $\text{Log}_{10}[\text{Ws}]$ de 3,18. Qualquer solvente com um valor de $\text{Log}_{10}[\text{Ws}]$ maior que 3,18, não será avaliado em etapas posteriores.

3.4. Parâmetros energéticos e de EHS (Step 2)

3.4.1. Modelo de demanda energética de Martin

Martin (2016) propôs um modelo que permite a estimativa da demanda energética de cada etapa do processo de extração do lipídio da microalga *Nannochloropsis* sp. via rota úmida utilizando n-hexano como solvente para produção de biodiesel. Esse processo foi conduzido de forma experimental em outros estudos do grupo de pesquisa do próprio Martin e publicados por Olmstead et al. (2013) e Halim et al. (2016).

O modelo permite a estimativa da demanda energética (energia necessária para a produção do equivalente a 1 MJ de biodiesel) de cada etapa: mistura, separação, evaporação e perdas por emissões. O restante das etapas (cultivo, incubação, ruptura, transporte, transesterificação e processamento dos outros intermediários) não fizeram parte do escopo da análise.

A primeira etapa da extração consiste em realizar a mistura do solvente com a pasta para habilitar a transferência dos lipídios neutros da pasta para o solvente. O gasto energético normalizado (para a produção do equivalente a 1 MJ de biodiesel) é calculado pela Equação 7:

$$\Phi_{mix} = \frac{I_{mix} \times t_{res} \times 3,6 \frac{MJ}{kWh}}{x_{TAG} \times \rho_{mix} \times \Delta H_{C, Biodiesel}^{\circ} \times \eta_{t-esterificação}} \quad (7)$$

Sendo I_{mix} a intensidade da mistura em (kW/m^3), t_{res} o tempo de residencial em (h), $\Delta H_{C, Biodiesel}^{\circ}$ (MJ/kg de biodiesel) o calor de combustão do biodiesel e $\eta_{t-esterificação}$ o rendimento da reação de transesterificação em (kg de TAG/kg de biodiesel). Os parâmetros ρ_{mix} e x_{TAG} podem ser estimados pelas equações (8) e (9).

$$\rho_{mix} = x_{solv} \times \rho_{solv} + x_w \times \rho_w + x_{non-TAG} \times \rho_{non-TAG} + x_{TAG} \times \rho_{TAG} \quad (8)$$

$$x_{TAG} = \left(1 - \frac{S:P}{1 + S:P}\right) \times \left(\frac{Solids\%}{100}\right) \times \left(\frac{TAG\%}{100}\right) \quad (9)$$

Da Equação (8), o subscrito “w” representa a água, “non-TAG” é a biomassa sem os triacilgliceróis e “TAG” são os triacilgliceróis. Da equação (9), S:P é a proporção de solvente e pasta (kg de solvente/kg de pasta de biomassa e água) e Solids% é o percentual de biomassa seca na pasta, enquanto TAG% é o percentual de triacilgliceróis da microalga.

Após a etapa de mistura, o sistema formará duas fases líquidas e uma sólida por meio de um processo de centrifugação. A fase orgânica conterá majoritariamente lipídios neutros, enquanto a fase aquosa conterá compostos polares solúveis em água e os resíduos insolúveis se depositarão no fundo. O gasto energético normalizado para a etapa de centrifugação pode ser estimado pelas Equações (10) – (12):

$$\Phi_{sep} = \frac{P_{cent} \times \frac{60}{1.000.000} \frac{MJ/min}{W}}{\dot{m}_{TAG} \times \Delta H_{C,Biodiesel}^{\circ} \times \eta_{transest}} \quad (10)$$

$$\dot{m}_{TAG} = x_{TAG} \times Q_{cent} \times \rho_{mix} \quad (11)$$

$$Q_{cent} = v_g \times \Sigma \quad (12)$$

Em que P_{cent} é a potência da centrífuga em (W), \dot{m}_{TAG} é a vazão mássica que passa pela centrífuga em (kg de TAG/min), Q_{cent} é a vazão volumétrica em (m³/min), v_g é a velocidade terminal da partícula em (m/min) e Σ é o fator sigma da centrífuga (em m²).

Após a retirada da fase orgânica, o solvente deve ser evaporado para que o lipídio possa ser destinado para a etapa de transesterificação, sendo o gasto energético normalizado dessa etapa indicado na Equação (13).

$$\Phi_{evap} = \frac{\frac{x_{solv}}{x_{TAG}} \times (\lambda_{solv} + \frac{1}{K} \lambda_w) \times (1 - \eta_{energy-rec})}{\Delta H_{C,Biodiesel}^{\circ} \times \eta_{transest}} \quad (13)$$

Na equação acima, λ_w e λ_{solv} são os calores latentes de vaporização da água e do solvente respectivamente (em MJ/kg). A variável K representa a volatilização relativa da água com o solvente (kg de água/ kg de solvente) e $\eta_{energy-rec}$ representa a eficiência na recuperação da energia na evaporação da água e do solvente.

Ao longo de todo o processo, o solvente pode ser perdido por evaporação, dessa forma, pode-se estimar o gasto energético normalizado referente a essa perda pela equação (14).

$$\Phi_{loss} = \frac{x_{solv}}{x_{TAG}} \times \varphi_{solvent} \times \frac{\Delta H_{C,Solvent}^{\circ}}{\Delta H_{C,Biodiesel}^{\circ} \times \eta_{transest}} \quad (14)$$

Em que $\Delta H_{C,Solvent}^{\circ}$ é a entalpia de combustão do solvente (em MJ/kg de solvente) e $\varphi_{solvent}$ é a razão de solvente perdida em emissões e a utilizada na extração (kg de solvente/ ton de solvente).

No fim, o gasto energético da extração pode ser obtido somando todas as equações (7), (10), (13) e (14).

$$\Phi_{extração} = \Phi_{mix} + \Phi_{sep} + \Phi_{evap} + \Phi_{loss} \quad (15)$$

Esse modelo resulta em 8 equações com parâmetros que podem ser alterados para avaliar o gasto energético da extração em diversos cenários. Há parâmetros específicos do solvente, da biomassa, da água e o restante de condições operacionais do processo, conforme indicado.

Martin (2016) realizou a avaliação da influência de diversos desses parâmetros no gasto energético por meio de análise de sensibilidade, entretanto, não houve nenhuma avaliação do efeito do solvente (mantido sempre como n-hexano). Dessa forma, neste trabalho o modelo de Martin foi extrapolado para diversos solventes com a finalidade de se obter um entendimento maior da

influência do solvente no gasto energético do processo e explorar novas possibilidades.

Neste trabalho, os parâmetros de Martin foram avaliados e reagrupados em três grupos: parâmetros do solvente, parâmetros constantes (referentes a biomassa e a água) e parâmetros de processo (que sofrem influência do solvente utilizado), como mostrado nos tópicos a seguir:

- Parâmetros do Solvente: ρ_{solv} , λ_{solv} , $\Delta H^{\circ}_{\text{C,Solvent}}$
- Parâmetros do Processo: I_{mix} , t_{res} , S:P, P_{cent} , v_g , Σ , K , ϕ_{solv} , $\eta_{\text{energy-rec}}$
- Constantes: $\Delta H^{\circ}_{\text{C,Biodiesel}}$, λ_w , ρ_w , ρ_{TAG} , $\rho_{\text{non-TAG}}$, Solid%, TAG%, $\eta_{\text{t-esterificação}}$

Através das equações listadas acima e os parâmetros calculados para cada solvente, é possível realizar uma avaliação de novos solventes no desempenho energético do processo de extração de lipídio da microalga *Nannochloropsis* sp.

Por meio do IBSS® é possível estimar a entalpia de vaporização e a densidade de cada solvente para realizar a análise. Além disso, foi estimada com base na estrutura a entalpia de combustão de cada solvente, conforme já descrito.

Para os demais parâmetros, os valores utilizados foram idênticos aos do trabalho realizado por Martin (2016) e podem ser vistos na Tabela 7. Os valores dos parâmetros constantes podem ser vistos na Tabela 8.

Tabela 7 - Valores utilizados na análise.

Propriedade	Valor	Propriedade	Valor
ρ_{solv}	Estimado	S:P	0,6:1 (kg solvente/kg Pasta)
λ_{solv}	Estimado	P_{cent}	9800 W
$\Delta H^{\circ}_{\text{C,Solvent}}$	Estimado	v_g	$3,8 \times 10^{-7}$ m/min
I_{mix}	1 kW/m ³	Σ	20000 m ²
t_{res}	2,5 h	ϕ_{solv}	0,5 kg solvente perdido/ ton solvente utilizado
$\eta_{\text{energy-rec}}$	0,50		

Fonte: Próprio autor.

Tabela 8 - Valores utilizados na análise.

Propriedade	Valor	Propriedade	Valor
ΔH°_C , Biodiesel	37,50 MJ/kg	$\rho_{\text{non-TAG}}$	1100 kg/m ³
λ_w	2,72 MJ/kg	Solid%	24,4% (kg TAG/kg Pasta)
ρ_w	1000 kg/m ³	TAG%	11,58% (kg TAG/kg Pasta)
ρ_{TAG}	923,86 kg/m ³	$\eta_{\text{t-esterificação}}$	0,9 kg Biodiesel/kg TAG

Fonte: Próprio autor.

3.4.2. Ajuste e comparação dos parâmetros EHS e energéticos

Após a estimativa da demanda energética do processo por meio da metodologia apresentada na seção 3.4.1, é possível estimar os parâmetros EHS calculados pelo IBSS®, baseado na metodologia de Weis e Visco (2010).

Os parâmetros EHS de Weis e Visco são cinco: *Environmental waste*, *Environmental impact*, *Health*, *Safety* e *Life cycle*. Esses parâmetros são calculados com base em propriedades físico-químicas, de acordo com Curzons et al. (1999) no guia de seleção de solventes da GlaxoSmithKline. (CURZONS; CONSTABLE; CUNNINGHAM, 1999)

A escala desses parâmetros vai de 1 (ruim) a 10 (bom). Porém, como o IBSS® utiliza métodos de contribuição de grupos para estimar parâmetros, alguns valores fogem da faixa entre 1 a 10.

Para trazer todos os valores para a faixa de 1 a 10, foi feito o reescalonamento dos dados, mantando sua distribuição original. Essa técnica é muito utilizada para processamento de sinais, otimização e ciência de dados e pode ser feita utilizando a equação 16.

Dado um conjunto de dados X , e uma observação x_i , temos que para um reescalonamento para uma faixa de valores entre a (menor) e b (maior):

$$x_{i,adj} = a + \frac{(x_i - \min(X))(b - a)}{\max(X) - \min(X)} \quad (16)$$

Nos parâmetros EHS, quanto maior (mais próximo de 10), melhor. Entretanto, para o parâmetro energético, que tem um valor acima de 0, quanto menor melhor (quanto menor o gasto de energia, melhor para o processo). Para que se possa comparar de maneira coerente os parâmetros energéticos e EHS, é preciso compará-los na mesma escala.

Logo, foi feito um reescalonamento inverso para o parâmetro energético, invertendo a escala com base na equação 17.

$$x_{i,adj} = a + \left[1 - \frac{(x_i - \min(X))(b - a)}{\max(X) - \min(X)} \right] \quad (17)$$

Assim, o solvente que tiver a demanda energética mais próxima de zero, ou seja, o mais eficiente, receberá o novo parâmetro no valor máximo (dez). Fazendo com que todos os parâmetros possam ser avaliados da mesma maneira: entre 1 (ruim) e 10 (bom).

3.4.3. Seleção dos solventes

Com os parâmetros de demanda energética e EHS normalizados para a mesma escala, é possível visualizar o desempenho de todos os solventes avaliados na etapa 2 de uma maneira holística.

Foram abordadas duas maneiras de trabalhar com os resultados obtidos pelo reescalonamento dos parâmetros. A primeira foi a possibilidade de criar visualizações que comparam um solvente com o outro, por meio de elementos visuais. Essa visualização foi feita utilizando MS Excel e permite comparar qualquer par de solventes dentre os avaliados, trazendo informações como propriedades físico-químicas, detalhamento do modelo de Martin e parâmetros EHS. Um exemplo é apresentado no Apêndice 8.3.

A segunda maneira tem um viés quantitativo que visa comparar os seis atributos (*Demanda energética, Environmental waste, Environmental impact, Health, Safety e Life cycle*) de maneira conjunta por meio de um algoritmo de

tomada de decisão multicritério, o TOPSIS (*Technique for Order of Preference by Similarity to Ideal Solution*).

O TOPSIS é um algoritmo que permite avaliar diversos atributos de vários candidatos e retornar um índice único que permite comparar os candidatos entre si. Essa avaliação avalia a distância dos atributos de um candidato em relação a solução ideal (conjunto dos melhores valores de todos os atributos avaliados). Nesse algoritmo, é possível dar pesos diferentes para cada atributo, porém nesse trabalho todos os atributos foram avaliados de forma igualitária. Mais detalhes do algoritmo podem ser encontrados no Apêndice 8.2. (YADAV et al., 2019)

Foi criado um índice chamado *Rating process* aplicando o método TOPSIS para os seis atributos (*Demanda energética, Environmental waste, Environmental impact, Health, Safety e Life cycle*).

Além disso foi criada uma classificação dos solventes com base na diferença entre o parâmetro de solubilidade de Hildebrand do solvente e do lipídio para avaliar e ordenar os solventes que apresentam um potencial maior de miscibilidade com o lipídio, facilitando o processo de extração.

Com as informações de demanda energética, *Rating process* e *solubilidade* foi possível realizar classificações para selecionar os solventes para a Etapa 3.

3.5. Análise tecno-econômica: simulação de processos e modelos econômicos (Step 3)

3.5.1. Premissas operacionais

Para o estudo do processo de extração de lipídios no Aspen, é necessária a definição de algumas premissas operacionais, sendo elas: pacote termodinâmico utilizado, representação da microalga no Aspen PLUS® e

dimensionamento da capacidade de processamento da planta (vazão mássica de pasta de microalga processada).

Pacote termodinâmico

Na literatura, foram realizados diversos trabalhos que envolvem o processamento de óleos em ambientes computacionais. A Tabela 9 mostra diversos trabalhos e o pacote termodinâmico utilizado por cada um. A Tabela 9 não é exaustiva e indica apenas alguns exemplos que podem ser encontrados na literatura.

Tabela 9 - Resumo de trabalhos e pacotes termodinâmicos utilizados.

Trabalho	Pacote termodinâmico
Vicente et al. (2011)	UNIQUAC
Silva et al. (2014)	UNIQUAC-LL
Quinn et al. (2015)	PRSK
Kong et al. (2016)	NRTL
Piemonte et al. (2016)	NRTL
Silva et al. (2016)	PC-SAFT
Okullo (2017)	NRTL

Fonte: Próprio autor.

Como o processo em questão é conduzido a condições brandas e não possui eletrólitos, o pacote NRTL (*Non-random two-liquid model*) foi utilizado neste trabalho, em consonância com o que é realizado na literatura.

Representação da microalga

Em diversos trabalhos que utilizam simuladores comerciais para estudo de processos de conversão e tratamento de óleos, a trioleína geralmente é utilizada para representar o lipídio da cultura estudada (microalga ou vegetal).

(OKULLO, 2017; PIEMONTE et al., 2016; SILVA et al., 2016; VICENTE et al., 2011)

Silva et al. (2014) realizaram um trabalho em que a representação do lipídio foi baseada em diferentes triacilgliceróis. Com base na composição em ácidos graxos livres, a composição em triacilgliceróis foi a mesma para o triacilglicerol formado por três ácidos graxos iguais. Para exemplificar, para o ácido palmítico (C14:0, Pam), apresentando uma composição de 81,79%, os autores consideram uma composição do triacilglicerol correspondente tripalmitina (Pam-Pam-Pam) de 81,79%, (SILVA et al., 2014). Trata-se de um modelo bastante simplificado, que não é usado neste trabalho.

No presente trabalho, um modelo efetivo de construção de TAGs a partir da composição em ácidos graxos é considerado, inclusive para o cálculo da fração de cada TAG individual. A representação do lipídio da microalga é então baseada nos triacilgliceróis gerados na seção 3.2.1.

Além disso as frações de carboidratos e proteínas são representadas na etapa de simulação de processos pela sacarose e pela fenilalanina, como no trabalho de Piemonte et al. (2016). A composição das classes de componentes foram baseadas na literatura (WAN; BAI; ZHAO, 2013). A Tabela 10 mostra a composição em massa de cada componente.

Tabela 10 - Composição da microalga utilizada no trabalho.

Classe	Componente	% m/m
Lipídio	Pam-DPa-DPa	17,30%
Lipídio	Pam-Pam-DPa	15,14%
Lipídio	DPa-DPa-DPa	6,59%
Lipídio	Pam-Pam-Pam	4,42%
Lipídio	DPa-DPa-D4A	1,53%
Lipídio	Pam-D4A-DPa	4,00%
Proteína	Fenilalanina	24,00%
Carboidrato	Sacarose	27,03%

Fonte: Próprio autor.

Os TAGs serão inseridos de maneira customizada (*user defined*) por meio das estruturas em formato *.mol* geradas pelo ChemSketch® na seção 3.2.1. As propriedades dos TAGs foram calculadas com base na estrutura molecular pelos modelos do software Aspen PLUS®.

Dimensionamento da capacidade de processamento

Para determinação da capacidade de processamento da unidade de extração de óleo de microalga é necessário definir valores de produtividade, dias de produção por ano e área de cultivo.

Diversos trabalhos adotaram premissas diferentes, que serviram como base para o dimensionamento realizado neste trabalho, conforme mostrado na Tabela 11.

Tabela 11 - Resumo de trabalhos e premissas de dimensionamento adotadas.

Autor	Cultivo	Produtividade	Área (ha)	Dias/ano
Sun et al. (2019)	Fotobiorreator	23 g/m ² .dia	111	330
Wu et al. (2018)	Lago artificial	50 ton/ha.ano	1616	365
Xin et al. (2018)	Fotobiorreator	34,6~57,1 g/m ² .dia	2,58	320
Dutta et al. (2016)	Lago artificial	30 g/m ² .dia	4050	330
Delrue et al. (2012)	Lago artificial	20-30 g/m ² .dia	333,3	N/A
Amer et al. (2011)	Lago artificial	N/A	50 - 5000	N/A
Xu et al. (2011)	Lago artificial	38,3 ton/m ² .ano	100	N/A
Davis et al. (2011)	Lago artificial	25 g/m ² .dia	1950,8	330

Fonte: Próprio autor.

Além disso, foi realizado um estudo do volume de biodiesel produzido no Brasil em 2020, baseado em dados da ANP. De acordo com a base de dados publica, a produção mensal média de biodiesel em 2020 é de 485.000 m³ por mês, somando todas as 51 usinas, o que resulta em uma média de 9.509,90 m³ por mês por usina. (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, 2017; GRANOL, 2010)

Isso significa que cada usina produz em média 12,68 toneladas por hora de biodiesel (utilizando a premissa de 330 dias de operação por ano a 24h, resultando em 7.920 horas por ano). Adiciona-se também o fato de que a usina de biodiesel recebe óleo vegetal de diversas fontes e de diferentes origens. A Granol, por exemplo, possui 4 unidades industriais e 33 unidades de armazenamento, corroborando essa hipótese de que uma usina recebe matéria-prima de várias fontes.

Com base nos dados da Tabela 11, pode-se adotar como uma premissa que a unidade estudada neste trabalho é capaz de produzir 25 g/m².dia por 330 dias num ano utilizando uma área cultivada de 500 hectares.

Com esses dados, pode-se calcular a produção de microalga seca pela Equação 18.

$$Produção = \frac{25 \text{ g}}{\text{m}^2 \cdot \text{dia}} 500 \text{ ha} \frac{10.000 \text{ m}^2}{\text{ha}} \frac{330 \text{ dia}}{\text{ano}} \frac{1 \text{ ton}}{10^6 \text{ g}} \quad (18)$$

Com essas premissas, a produção de biomassa seca seria de 5,21 toneladas por hora. Considerando que será processada biomassa com concentração de 25% m/m, então a vazão de pasta de microalga seria de 20,83 toneladas por hora.

Branco-Vieira et al. (2020) realizaram uma análise de ciclo de vida e chegaram na conclusão de que cada 12 unidades de massa de biomassa seca geram 1 unidade de massa de biodiesel (proporção 1:12 de biodiesel:biomassa seca).

Com essas premissas, a unidade nessas condições (500 ha, 25 g/m².dia e 330 dias por ano de operação) contribuiria com 3,42% da produção de biodiesel média de uma usina. Para esse volume produzido, seriam necessários 37 mil hectares de cultivo de soja.

Dessa forma, para este trabalho, serão utilizadas as premissas de 500 ha, 25 g/m².dia e 330 dias por ano de operação, que estão na faixa contemplada na literatura.

3.5.2. Análises preliminares de capacidade de extração

Os solventes eleitos para a etapa 3 foram levados para o ambiente Aspen PLUS® para estudos mais aprofundados levando em consideração o desempenho na extração do lipídio considerando dados de equilíbrio termodinâmico gerados em simulação.

Para isso, foi definida a corrente de pasta de microalga na concentração de 25% m/m, com componente e composições definidos na seção 3.5. Para efeitos de estudos preliminares, uma vazão de 4kg/h de pasta foi utilizada, sendo 1 kg/h de biomassa seca.

Além disso foi definida uma corrente de solvente puro a uma vazão igual a vazão de biomassa seca, 1kg/h (proporção 1:1 de solvente em relação a biomassa seca) para efeitos de estudo. O bloco de simulação utilizado no Aspen foi o *decanter* pois leva em consideração o equilíbrio das duas fases líquidas esperadas.

Essas duas correntes entram em contato no decantador e duas fases se formam, uma aquosa com maiores percentuais em massa de água, carboidratos e proteínas e uma orgânica, rica em solvente e lipídio. Os solventes são comparados em relação a sua capacidade de recuperação de solvente na fase orgânica.

Além disso, foram feitas análises de sensibilidade variando a vazão mássica de solvente (1kg/h a 2 kg/h). Essa análise foi feita para n-hexano, benchmark da análise. Os dois melhores solventes são levados então para uma análise mais ampla do processo de extração.

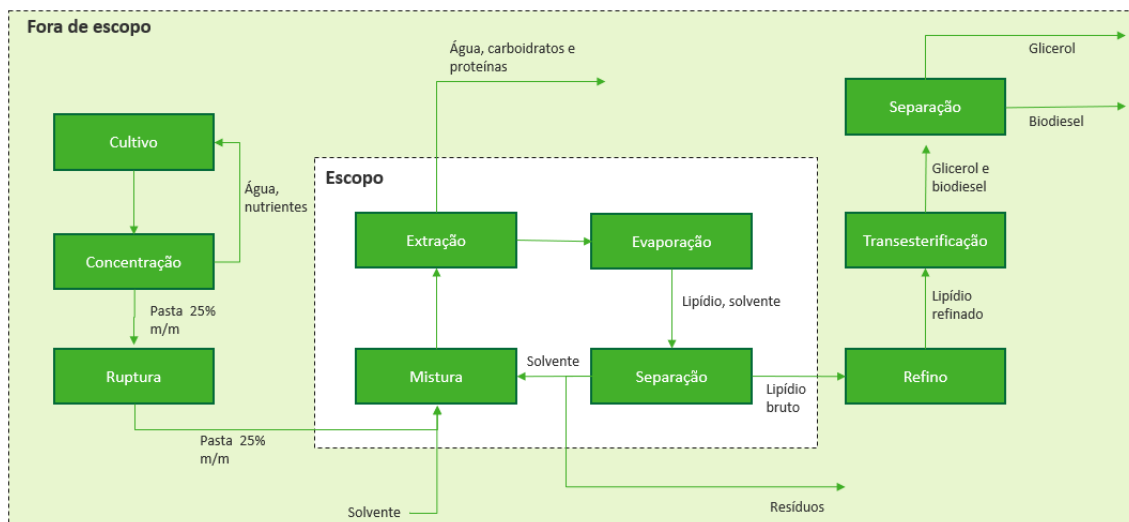
3.5.3. Simulação do processo de extração

Na etapa final de simulação, os solventes são analisados sob uma perspectiva mais abrangente do processo. A pasta de microalga e o solvente são misturados em um tanque e depois bombeadas para o decantador. A corrente

aquosa do decantador (rica em carboidratos e proteínas) não é estudada neste trabalho.

Já a corrente orgânica (rica em lipídios) é parcialmente vaporizada em um refeedor e enviada para um vaso em que ocorre a separação das fases vapor e líquida. A fase vapor é condensada e reciclada para ser utilizada na extração (é utilizado um bloco *separator* para retirar resíduos de carboidrato e proteínas). Já a fase líquida é o lipídio bruto a uma concentração de 95% m/m, produto da análise em questão. A Figura 10 representa o domínio do processo avaliado neste trabalho.

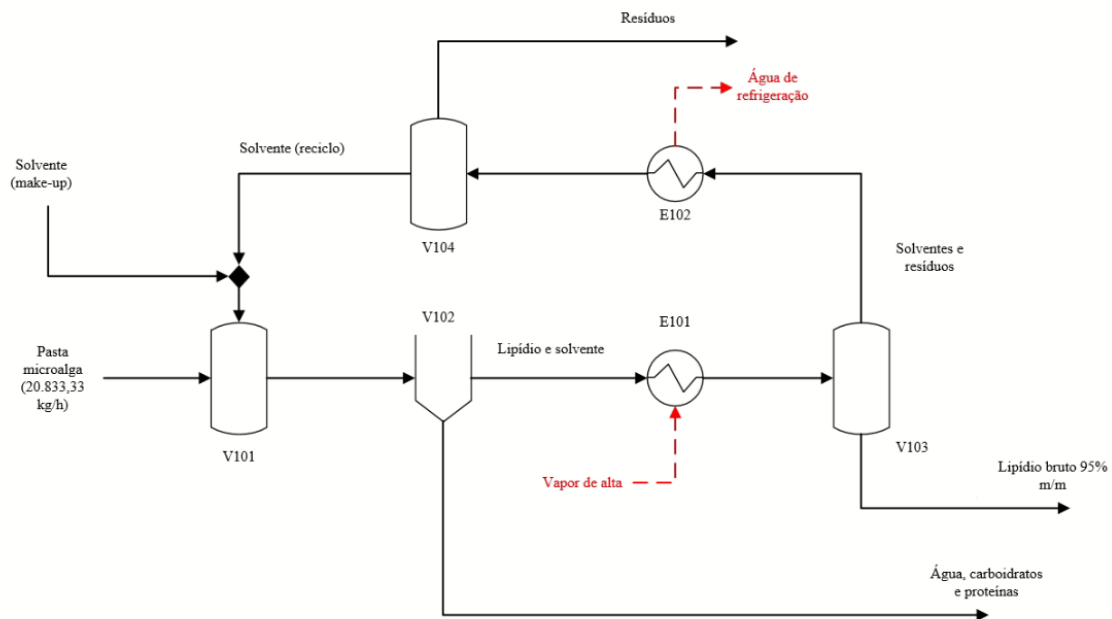
Figura 10 - Delimitação do domínio de simulação avaliado no trabalho.



Fonte: Próprio autor.

Nessa análise, as vazões utilizadas são as definidas na seção 3.5 (equivalentes a uma área de cultivo de 500 hectares), conforme dimensionamento descrito. Além disso, não só os balanços materiais são considerados, como também as correntes energéticas. Foi utilizado também o módulo do Aspen de dimensionamento de equipamentos para apoiar na análise financeira da seção 3.5.3. A Figura 11 representa o diagrama do processo avaliado.

Figura 11 - Digrama do processo avaliado.



Fonte: Próprio autor.

3.5.4. Análise financeira

Para a análise financeira foram utilizados os dados de correntes materiais e energéticas obtidos na seção 3.5.3 e o dimensionamento dos equipamentos realizado pelo Aspen. Além disso, foram definidas algumas premissas operacionais e financeiras para construção da projeção financeira, descritas a seguir.

Para realizar o dimensionamento da unidade, o tipo de equipamento foi fornecido para cada bloco de simulação no Aspen. A Tabela 12 lista os equipamentos utilizados, seus respectivos códigos e o tipo de equipamento para dimensionamento do Aspen.

Tabela 12 - Lista de equipamentos da unidade de extração.

Equipamento	Função	Nome equip.
V101	Separador L-L	Tanque Horizontal
V102	Separador L-V	Tanque Vertical
V103	Separador	Tanque Vertical
V104	Agitador pasta	Tanque Vertical
E101	Refervedor	Refervedor Kettle
E102	Condensador	Condensador U-Tube
P101	Bomba centrífuga	Bomba centrífuga
P102	Bomba centrífuga	Bomba centrífuga
P103	Bomba centrífuga	Bomba centrífuga
P104	Bomba centrífuga	Bomba centrífuga
P105	Bomba centrífuga	Bomba centrífuga
P106	Bomba centrífuga	Bomba centrífuga
P107	Soprador	Centrifugal radial fan
P108	Bomba centrífuga	Bomba centrífuga
P109	Bomba centrífuga	Bomba centrífuga

Fonte: Próprio autor.

O valor do custo de capital (CAPEX - *Capital expenditure*) foi estimado para cada equipamento por meio das correlações baseadas na capacidade de equipamento, com os devidos ajustes de escala (regra dos seis décimos) e tempo (correção pelo CEPCI). (TURTON, RICHARD; BAILLIE RICHARD; WHITING, WALLACE; SHAEIWITZ, 1998)

Os custos operacionais (OPEX – *Operational expenditure*) foram estimados por meio da metodologia de Turton et al. (1998), por meio da estimativa dos seguintes componentes:

- Investimento de capital (FCI): equipamentos, instalação e contingências;
- Custo de matéria-prima (C_{RM}): custo anual do solvente e da pasta de microalga;
- Custo de utilidades (C_{UT}): custo anual do vapor, água de refrigeração e eletricidade;
- Custo de mão-de-obra (C_{OL}): custo do trabalho das pessoas envolvidas no processo.

O custo de tratamento de resíduos (C_{WT}) não foi considerado neste trabalho. Todas as componentes supracitadas foram utilizadas para o cálculo do custo operacional total da unidade (OPEX). No Apêndice 8.4 se encontram mais detalhes da estimativa do CAPEX e do OPEX.

Com base no escopo definido na seção 3.5.3, o produto da unidade desse trabalho é o óleo de microalga bruto a uma concentração de 95% m/m. As outras correntes não tiveram rotas de valorização propostas. Dessa forma, a receita gerada é o produto entre a quantidade de óleo produzida e seu preço de venda. Nenhuma outra fonte de receita foi considerada na análise.

Com as informações de receita, CAPEX, e OPEX é possível realizar projeções e estudos financeiros. Para isso é necessária a definição de premissas financeiras e operacionais, que são mostradas na Tabela 13.

Tabela 13 - Premissas operacionais e financeiras da análise.

Premissa	Valor	Referência
Período de construção	2 anos	Própria
Período de operação	20 anos	Própria
Dias de operação no ano	330 dias	Própria
CAPEX construção	40% no ano 1 / 60% no ano 2	Própria
Depreciação	10% ao ano (linear) por 10 anos	Própria
Inflação	Não considerada	Própria
Receita de outros produtos	Não considerada	Própria
Custo eletricidade	0,10 US\$/kWh	Arora (2020)
Custo refrigeração	0,54 US\$/GJ	Wu et al. (2020)
Custo vapor de alta	25 US\$/ton	Arora (2020)
Entalpia vapor de alta	1699,3 kJ/kg	Turton et al. (1998)
Custo de capital (TMA)	7,55% a.a. ou 11,55% a.a.	Damoraran (2020)
Custo médio operating labor	US\$ 64.300/ano	Turton et al. (1998) ajustado
Impostos sobre lucro	20%	Própria
Valor residual equipamento	Não considerado	Própria

Fonte: Próprio autor.

O fluxo de caixa foi projetado para os 20 anos de operação trazidos a valor presente por meio da taxa de desconto de 7,55% (com um cenário alternativo para uma taxa de desconto mais elevada). As métricas de avaliação de projeto aplicadas foram VPL (valor presente líquido), e MFSP (preço mínimo de venda do combustível, encontrado quando VPL é igual a 0).

4. RESULTADOS

4.1. Cálculo das propriedades do lipídio e do solvente (etapa 0)

Com base nos procedimentos da seção 3.2, foi possível obter a composição do lipídio da microalga *Nannochloropsis* sp. em termos de triacilgliceróis, como pode ser visto na Tabela 14.

Tabela 14 - Composição do lipídio da microalga *Nannochloropsis* sp. em FORTRAN.

Código TAG	Fração molar	Fração massica	Massa molar [g/mol]	Densidade [kg/m ³]
PamDPaDPa	0,1808	0,1791	803,29	924,00
PamPamDPa	0,1578	0,1567	805,30	920,00
DPaDPaDPa	0,1035	0,1023	801,27	929,00
DPaPamDPa	0,0904	0,0895	803,29	924,00
PamDPaPam	0,0789	0,0784	805,30	920,00
PamPamPam	0,0689	0,0686	807,32	916,00
DPaDPaD4A	0,0226	0,0237	851,33	936,00
PamD4ADPa	0,0197	0,0207	853,35	932,00
PamDPaD4A	0,0197	0,0207	853,35	932,00
DPaPamD4A	0,0197	0,0207	853,35	932,00
PamPamD4A	0,0172	0,0181	855,36	928,00
MyrDPaDPa	0,0163	0,0156	775,24	927,00
DPaDPaOle	0,0134	0,0137	829,33	926,00
MyrDPaPam	0,0143	0,0137	777,25	923,00
PamMyrDPa	0,0143	0,0137	777,25	923,00
MyrPamDPa	0,0143	0,0137	777,25	923,00
PamOleDPa	0,0117	0,0120	831,34	922,00
MyrPamPam	0,0125	0,0120	779,27	918,00
PamDPaOle	0,0117	0,0120	831,34	922,00
DPaPamOle	0,0117	0,0120	831,34	922,00
DPaD4ADPa	0,0113	0,0118	851,33	936,00
SteDPaDPa	0,0114	0,0116	831,34	922,00
PamPamOle	0,0102	0,0105	833,36	917,00
PamDPaSte	0,0099	0,0102	833,36	917,00
StePamDPa	0,0099	0,0102	833,36	917,00
PamSteDPa	0,0099	0,0102	833,36	917,00
PamD4APam	0,0086	0,0091	855,36	928,00
PamPamSte	0,0087	0,0089	835,37	913,00
DPaMyrDPa	0,0082	0,0078	775,24	927,00
DPaOleDPa	0,0067	0,0068	829,33	926,00
PamMyrPam	0,0062	0,0060	779,27	918,00

Fonte: Próprio autor.

Os códigos de cada ácido graxo que compões os triacilgliceróis são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Nome e código de cada ácido graxo presente na microalga.

Código	Nome do ácido
Myr	Ácido mirístico
Pam	Ácido palmítico
Ste	Ácido esteárico
Dpa	Ácido palmitoleico
Ole	Ácido oleico
Lin	Ácido linoleico
D3A	Ácido Epoxieicosatrienoico
D4A	Ácido aracdônico

Fonte: Próprio autor.

Os triacilgliceróis presentes em maior quantidade são formados por combinações dos três ácidos graxos presentes em maior quantidade: o ácido palmitoleico (Dpa), o ácido palmítico (Pam) e o ácido aracdônico (D4A).

Com os triacilgliceróis e os seus respectivos SMILES gerados pelo ChemSketch® (Tabela 29, Apêndice 8.5), foi possível obter as propriedades por meio do software IBSS®. Na Tabela 31, do Apêndice 8.5 é possível visualizar as propriedades estimadas para cada um dos 31 triacilgliceróis.

O mesmo procedimento foi realizado para a base de SMILES de solventes, para estimativa das respectivas propriedades, que podem ser consultadas nas Tabelas 32, 33 e 34 do Apêndice 8.6.

Como mencionado, as bases contendo ID, nome e SMILES foram unidas com as propriedades calculadas pelo IBSS® para a criação de um conjunto de dados dos TAGs e um para os solventes.

4.2. Propriedades do solvente e solubilidade (Etapa 1)

Com posse dos resultados gerados pelo IBSS® para os 111 solventes presentes na base de dados, foi realizada a estimativa da entalpia de combustão. Essa estimativa usa como base a entalpia de formação e a estrutura molecular de cada solvente para estimar o parâmetro por meio das Equações 1 e 2.

Para alguns casos, alguns métodos de estimativa de propriedades IBSS® não conseguiram estimar as propriedades para uma dada molécula, e assim foi atribuído um valor de -9999,999 indicando erro de cálculo. Isso pode acontecer em casos de inconsistência como grupos funcionais não aceitos pelo método, ou algum erro de entrada de valores.

Para o caso da entalpia de combustão, calculada pelo método proposto, o solvente que possuísse átomos não contemplados pelo método foi também eliminado.

Os solventes que se enquadram nesses casos acima foram eliminados da análise por não atingirem os requisitos da análise sistemática. Ao todo, 15 solventes foram eliminados por esses critérios.

Os 96 solventes remanescentes tiveram sua capacidade de solubilizar o lipídio avaliadas pelos parâmetros de solubilidade de Hansen. Para isso, é necessário determinar os parâmetros de Hansen do lipídio estudado. Por meio da Equação 6 foi possível obter esses valores, mostrados na Tabela 16.

Tabela 16 - Parâmetros de Hansen do óleo de microalga estimados pelo *software* IBSS® através do SMILES de cada triacilglicerol. Legenda: δ_D (parâmetro dispersivo), δ_P (parâmetro de momento dipolo) e δ_H (parâmetro de pontes de hidrogênio).

Composto	δ_D	δ_P	δ_H
Lipídio de <i>Nannochloropsis</i> sp.	16,35	3,33	3,64

Fonte: Próprio autor.

Os parâmetros de Hansen de diversos óleos encontrados na literatura (Tabela 6 apresentada na seção 3.3.2) foram comparados com os obtidos para o lipídio da microalga, como mostrado na Tabela 17.

Tabela 17 - Comparação dos parâmetros de solubilidade de Hansen para diversos óleos com o lipídio da microalga *Nannochloropsis* sp. (A) representa o óleo comparado e (B) o lipídio da microalga.

Óleo (A)	$4(\delta_d^A - \delta_d^B)^2$	$(\delta_p^A - \delta_p^B)^2$	$(\delta_h^A - \delta_h^B)^2$	Σ
Óleo de Côco	7,84	1,69	11,16	20,69
Óleo de Palma	5,66	0,00	0,19	5,86
Biodiesel Soja	6,97	0,13	27,88	34,98
Biodiesel Côco	6,05	0,44	31,47	37,96
Biodiesel Palma	3,39	3,80	8,82	16,01
Biodiesel Mamona	0,25	11,49	29,92	41,66
Triacetina	0,09	1,37	29,81	31,27
Biodiesel de óleo de fritura usado	6,97	0,13	27,88	34,98
Diesel	13,54	0,02	5,43	18,99

Fonte: Próprio autor.

Pela Tabela 17, observa-se que o óleo de palma é o óleo que tem parâmetros de Hansen mais semelhantes com os obtidos para o óleo de microalga, analisando a soma dos quadrados dos desvios.

Para estimar a solubilidade, foram realizadas três análises considerando diferentes raios de solubilidade de óleos estudados na literatura, listados na Tabela 17. Os raios de solubilidade considerados foram do óleo de palma, triacetina e o biodiesel produzido através do óleo de palma por apresentarem características semelhantes ao lipídio da microalga, como pode ser visto na Tabela 17.

Por meio das Equações 4 e 5 (apresentadas na seção 3.3.2) foi possível calcular o Ra e o RED para cada solvente. Observa-se que foram analisados três raios de interação (R_0) diferentes, resultando em três RED para cada solvente. O intuito foi avaliar os efeitos da hipótese da escolha de um deles para conduzir a análise, como pode ser visto na Tabela 18.

Tabela 18 - RED para cada solvente e usando diferentes raios de interação (R_0): do óleo de palma, triacetina e biodiesel de óleo de palma. Em verde os solventes que solubilizam o lipídio e em vermelho os solventes que não solubilizam.

(continua)

Solvente	RED (R_0 Triacetina)	RED (R_0 Palma)	RED (R_0 Biodiesel)
p-cumeno	0,391	0,628	0,446
1,3-Dioxan-5-ol	1,503	2,412	1,712
1,3-Dioxolano	0,521	0,835	0,593
1,3-Dioxolano-4-metanol	1,421	2,279	1,617
1,3-Propanodiol	2,124	3,407	2,418
1,4-Cineol	0,109	0,174	0,124
1,8-Cineol	0,125	0,201	0,142
1-Butanol	1,057	1,695	1,203
1-Decanol	0,508	0,814	0,578
1-Octanol	0,634	1,017	0,722
2-Metiltetraidrofurano	0,161	0,258	0,183
2-Pirrolidona	1,148	1,842	1,307
Ácido 3-hidroxipropanoico	1,881	3,017	2,141
3-Metoxi-3-metil-1-butanol	0,800	1,284	0,911
5-Hidroximetilfurfural	1,570	2,519	1,788
Ácido acético	1,038	1,666	1,182
Acetona	0,583	0,935	0,663
Álcool benzílico	0,930	1,492	1,059
Benzoato de benzila	0,632	1,014	0,720
Butanona	0,451	0,724	0,514
Etanoato de butila	0,295	0,473	0,336
Laurato de butila	0,053	0,085	0,060
Miristato de butila	0,099	0,158	0,112
Palmitato de butila	0,087	0,140	0,099
Estearato de butila	0,146	0,234	0,166
Cicloexano	0,242	0,388	0,275
Éter ciclopentilmetílico	0,052	0,084	0,059
Sebacato de dibutil	0,108	0,174	0,124
Diidromircenol	0,542	0,870	0,617
Succinato de diisoamila	0,226	0,363	0,258
Glutarato de Diisobutil	0,276	0,442	0,314
Succinato de diisooctilo	0,111	0,178	0,126
Dimetil 2-metil glutarato	0,409	0,657	0,466
Dimetil glutarato	0,515	0,826	0,586
Dimetil isossorbida	0,511	0,819	0,581

(continua)			
Solvente	RED (R₀ Triacetina)	RED (R₀ Palma)	RED (R₀ Biodiesel)
D-Limoneno	0,153	0,245	0,174
Etanol	1,426	2,288	1,623
Acetato de etila	0,391	0,628	0,446
Éter etílico	0,242	0,388	0,275
Lactato de etila	1,011	1,622	1,151
Laurato de etila	0,141	0,226	0,160
Linoleato de etila	0,061	0,097	0,069
Linolenato de etila	0,094	0,151	0,107
Miristato de etila	0,125	0,201	0,143
Oleato de etila	0,088	0,142	0,100
Palmitato de etila	0,125	0,201	0,143
Etilenoglicol	1,563	2,508	1,780
Álcool furfurílico	1,369	2,196	1,558
Geraniol	0,531	0,852	0,605
Acetato de geraniol	0,205	0,330	0,234
Glicerol	1,872	3,004	2,132
Carbonato de glicerol	2,018	3,237	2,297
Triacetato de glicerol	0,535	0,858	0,609
Éter glicerol-1,2,3-tributílico	0,121	0,194	0,138
Éter glicerol-1,2,3-trietílico	0,187	0,301	0,213
Éter glicerol-1,2,3-trimetílico	0,403	0,647	0,459
Éter glicerol-1,3-dietílico	0,541	0,867	0,616
Éter glicerol-1,3-dimetílico	0,840	1,347	0,956
n-Hexano	0,316	0,507	0,360
Acetato de isoamila	0,224	0,359	0,255
Álcool isoamílico	0,751	1,205	0,855
Acetato de isobutila	0,260	0,417	0,296
Álcool isobutílico	0,886	1,422	1,009
Isodecano	0,175	0,280	0,199
Álcool isopropílico	0,992	1,591	1,129
Palmitato de isopropila	0,058	0,093	0,066
Metanol	1,991	3,194	2,266
Abietato de metila	0,197	0,316	0,225
Acetato de metila	0,455	0,730	0,518
Laurato de metila	0,124	0,199	0,142
Linoleato de Metila	0,046	0,074	0,052
Linolenato de metila	0,082	0,132	0,094
Miristato de metila	0,094	0,151	0,107

Solvente	(conclusão)		
	RED (R ₀ Triacetina)	RED (R ₀ Palma)	RED (R ₀ Biodiesel)
Oleato de metila	0,060	0,096	0,068
Palmitato de metila	0,096	0,154	0,109
Ricinoleato de metila	0,389	0,624	0,443
Estearato de metila	0,120	0,192	0,137
N, N-Dimetildecanamida	0,332	0,532	0,378
N, N-Dimetiloctanamida	0,405	0,650	0,461
Nopol	0,235	0,377	0,267
Acetato de n-propila	0,296	0,475	0,337
Ácido Oleico	0,140	0,224	0,159
Álcool oleílico	0,368	0,590	0,419
p-Cumeno	0,391	0,628	0,446
Ácido propiônico	0,776	1,245	0,884
Carbonato de propileno	1,279	2,052	1,456
Propilenoglicol	1,731	2,776	1,970
Ácido ricinoléico	0,556	0,892	0,633
Solketal	0,986	1,582	1,123
Álcool tetrahidrofurfurílico	1,090	1,749	1,241
α-Pineno	0,243	0,390	0,277
α-Terpineol	0,542	0,870	0,618
α-Farneseno	0,141	0,227	0,161
β-Mirceno	0,151	0,243	0,172
β-Terpineol	0,637	1,022	0,725
Contagem RED < 1	78	67	74

Fonte: Próprio autor.

Utilizando o raio de solubilidade do óleo de palma, 67 solventes atingiram RED menor que 1. Já para a triacetina, o raio de solubilidade é maior, tornando a esfera de solubilidade também maior e englobando mais solventes, justificando assim o número maior de solventes que solubilizariam o óleo de microalga. Além disso, estruturalmente, a triacetina é um composto mais polar que o lipídio da microalga por ter uma cadeia hidrofóbica menor.

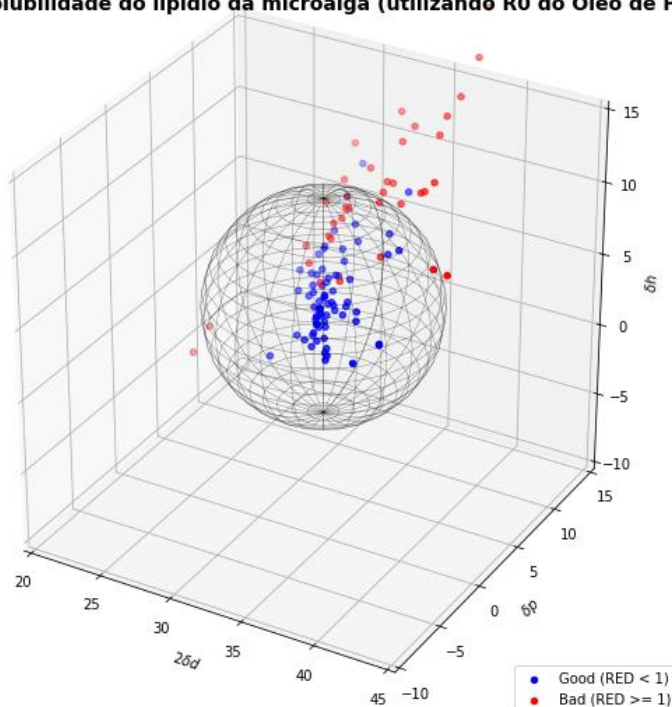
Dos 96 solventes testados, 78 estariam aptos utilizando o raio de solubilidade da triacetina, e 74, caso seja utilizado o raio do biodiesel de óleo de palma, mostrando que a escolha da melhor representação do lipídio da microalga pode gerar resultados bastante diferentes.

Com base nos resultados obtidos na Tabela 17, para análise da solubilidade do lipídio em cada solvente, foi utilizado o raio de interação do óleo de palma por ter características mais similares ao lipídio da microalga. Então, dos 96 solventes analisados, 29 foram eliminados por não apresentarem potencial de solubilizar o lipídio ($RED > 1$ utilizando o R_0 do óleo de palma), restando 67 candidatos.

A Figura 12 representa a esfera de solubilidade de Hansen do lipídio da *Nannochloropsis* sp. (utilizando o R_0 do óleo de palma), em que os pontos azuis são os solventes que apresentam potencial de solubilizar o lipídio.

Figura 12 - Esfera de solubilidade de Hansen.

Esfera de solubilidade do lipídio da microalga (utilizando R_0 do Óleo de Palma)



Fonte: Próprio autor.

Observa-se que muito dos solventes que atingiram menor valor de RED são ácidos graxos ou derivados orgânicos da biomassa. Isso levanta uma oportunidade de estudo do uso de compostos derivados da biomassa para substituir compostos tradicionais derivados do petróleo no processamento da biomassa.

Os 67 solventes restantes, com capacidade de solubilizar o lipídio, foram avaliados em relação a sua solubilidade em água. Essa avaliação foi feita utilizando o parâmetro de solubilidade aquosa ($\text{Log}_{10}[\text{Ws}]$) calculado pelo IBSS®. Com base na premissa adotada de uma solubilidade máxima permitida de 1,5 g por litro de água, foi aplicado este filtro nos 67 solventes e 26 apresentaram uma solubilidade maior que o limite definido. Como é de interesse que o solvente não seja solúvel em água para que durante o processo sejam formadas duas fases, então somente 41 solventes foram considerados aptos para a etapa 2.

4.3. Desempenho energético e EHS (Etapa 2)

Os 41 solventes restantes da etapa 1 foram levados para a etapa de análise da demanda energética no processo de extração de lipídio. Essa demanda energética foi estimada partindo do modelo de Martin (2016), como mencionado anteriormente.

Assim, os 41 solventes foram avaliados pelo modelo utilizando os parâmetros de cada solvente como entrada do modelo (enquanto as condições operacionais permaneceram inalteradas), como pode ser visto nas Tabelas 7 e 8. As demandas energéticas foram estimadas para cada um dos 41 solventes presentes na análise. Os resultados obtidos por etapa são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Demanda energética (em MJ gasto/MJ de biodiesel produzido) de cada etapa da extração para cada solvente.

(continua)

Solvente	Φ_{mix}	Φ_{sep}	Φ_{loss}	Φ_{evap}	Φ_{total}
p-Cumeno	0,0142157	0,2036753	0,0072117	0,4006710	0,6257737
1,4-Cineol	0,0142152	0,2036678	0,0071647	0,3846301	0,6096777
1-Decanol	0,0142160	0,2036797	0,0076515	0,4427854	0,6683326
Laurato de butila	0,0142158	0,2036760	0,0069331	0,3985298	0,6233546
Miristato de butila	0,0142158	0,2036761	0,0070804	0,3979835	0,6229557
Palmitato de butila	0,0142158	0,2036761	0,0072012	0,3975353	0,6226284
Estearato de butila	0,0142158	0,2036762	0,0073021	0,3971609	0,6223549
Sebacato de diisobutila	0,0142151	0,2036672	0,0058018	0,3986548	0,6223389

(conclusão)

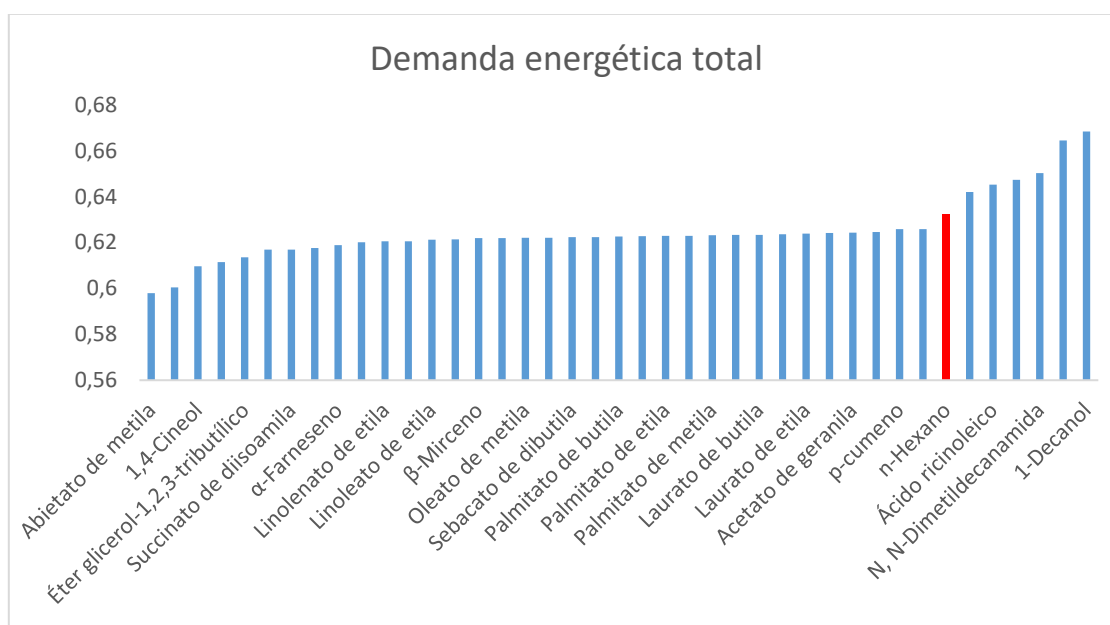
Solvente	Ψ_{mix}	Ψ_{sep}	Ψ_{loss}	Ψ_{evap}	Ψ_{total}
Succinato de diisomila	0,0142150	0,2036653	0,0052125	0,3938789	0,6169716
Glutarato de Diisobutil	0,0142150	0,2036647	0,0050279	0,3939299	0,6168376
Succinato de diisooctila	0,0142152	0,2036685	0,0060022	0,3936605	0,6175464
Succinato de dioctila	0,0142152	0,2036680	0,0060168	0,3981908	0,6220908
D-Limoneno	0,0142159	0,2036778	0,0075631	0,3750159	0,6004727
Laurato de etila	0,0142157	0,2036755	0,0067496	0,3992103	0,6238512
Linoleato de etila	0,0142156	0,2036736	0,0069492	0,3963870	0,6212253
Linolenato de etila	0,0142155	0,2036721	0,0068206	0,3958016	0,6205098
Miristato de etila	0,0142157	0,2036756	0,0069331	0,3985298	0,6233542
Oleato de etila	0,0142157	0,2036748	0,0070760	0,3969649	0,6219313
Palmitato de etila	0,0142157	0,2036757	0,0070804	0,3979835	0,6229553
Geraniol	0,0142156	0,2036741	0,0071101	0,4395304	0,6645302
Acetato de geranila	0,0142154	0,2036703	0,0060668	0,4003973	0,6243497
Éter glicerol-1,2,3-tributílico	0,0142157	0,2036746	0,0066351	0,3890791	0,6136045
n-Hexano	0,0142173	0,2036980	0,0091166	0,4052873	0,6323192
Isodecano	0,0142158	0,2036761	0,0074489	0,3860887	0,6114295
Palmitato de isopropila	0,0142158	0,2036760	0,0071353	0,3951497	0,6201767
Abietato de metila	0,0142145	0,2036586	0,0063394	0,3736997	0,5979122
Laurato de metila	0,0142157	0,2036753	0,0066399	0,3996174	0,6241482
Linoleato de Metila	0,0142156	0,2036733	0,0068788	0,3965488	0,6213165
Linolenato de metila	0,0142155	0,2036718	0,0067436	0,3959364	0,6205673
Miristato de metila	0,0142157	0,2036754	0,0068467	0,3988504	0,6235882
Oleato de metila	0,0142157	0,2036746	0,0070121	0,3971529	0,6220553
Palmitato de metila	0,0142157	0,2036756	0,0070105	0,3982425	0,6231443
Ricinoleato de metila	0,0142152	0,2036685	0,0064835	0,4175978	0,6419650
Estearato de metila	0,0142157	0,2036757	0,0071436	0,3977488	0,6227839
N, N-Dimetildecanamida	0,0142156	0,2036744	0,0070628	0,4252250	0,6501778
Ácido oleico	0,0142155	0,2036723	0,0069067	0,3997126	0,6245071
Álcool oleílico	0,0142159	0,2036775	0,0078340	0,4216529	0,6473803
p-Cumeno	0,0142157	0,2036753	0,0072117	0,4006710	0,6257737
Ácido ricinoléico	0,0142150	0,2036657	0,0063589	0,4209811	0,6452207
α -Farneseno	0,0142161	0,2036807	0,0079514	0,3930040	0,6188522
β -Mirceno	0,0142164	0,2036851	0,0080081	0,3959955	0,6219050
p-Cumeno	0,0142157	0,2036753	0,0072117	0,4006710	0,6257737
1,4-Cineol	0,0142152	0,2036678	0,0071647	0,3846301	0,6096777
1-Decanol	0,0142160	0,2036797	0,0076515	0,4427854	0,6683326

Fonte: Próprio autor.

Ao se levar em consideração a demanda energética total ϕ_{total} (Equação 15), existem 34 solventes com desempenho energético melhor que o n-hexano, levando em consideração que os únicos parâmetros que se alteraram foram as propriedades do solvente (densidade, entalpia de combustão e entalpia de

vaporização). Os demais parâmetros (de processo e constantes) se mantiveram inalterados por não terem métricas definidas para essa etapa de análise. A Figura 13 mostra um gráfico com o desempenho de todos os solventes avaliados.

Figura 13 - Comparação entre o desempenho energético dos solventes avaliados.



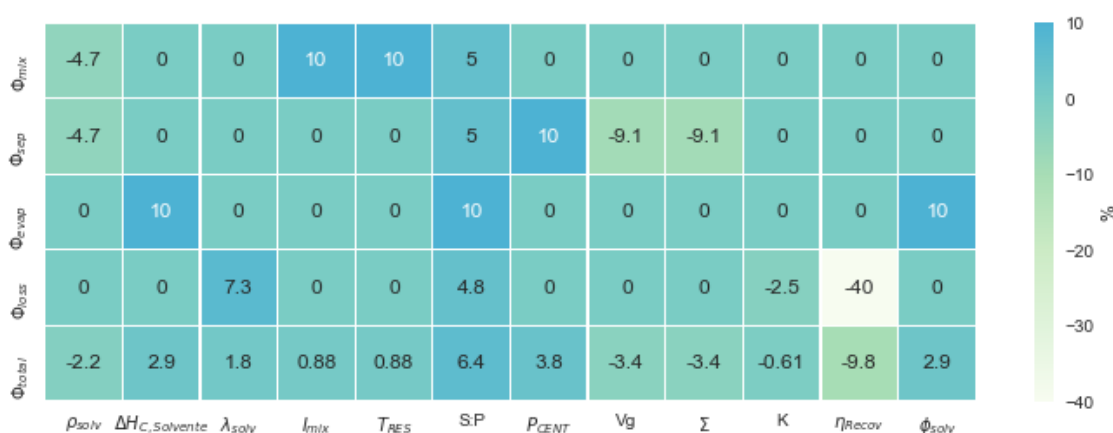
Fonte: Próprio autor.

Somente três parâmetros foram alterados com a escolha do solvente. Os parâmetros de processo se mantiveram inalterados. Porém, esses parâmetros de processo podem ter seu valor alterado em virtude da mudança do solvente.

Para obter um maior entendimento do comportamento do modelo e da influência de cada parâmetro (propriedade do solvente ou parâmetro operacional), foi realizada uma análise de sensibilidade para avaliar a variação da demanda energética em função dos parâmetros do solvente e do processo.

Para isso, foram realizadas várias simulações com acréscimo de 10% (em relação aos valores base definidos) no valor de cada parâmetro. A Figura 14 representa um mapa de calor gerado em python com a variação percentual da demanda energética causada por cada parâmetro em cada etapa.

Figura 14 - Análise da influência dos parâmetros na demanda energética de cada uma das etapas.



Fonte: Próprio autor.

Observa-se que a razão mássica entre solvente e pasta (S:P), a eficiência na recuperação energética da evaporação do solvente ($\eta_{energy-rec}$) e a potência da centrífuga (P_{Cent}) são os fatores que possuem maior influência no valor da demanda energética total do processo de extração.

O uso de modelos de estimativa desses parâmetros de processo utilizando as propriedades do solvente como entrada poderia trazer um ganho de precisão. Porém, por questões de escopo, optou-se por avaliar a demanda energética utilizando somente as propriedades do solvente, mantendo as outras variáveis inalteradas.

Pode-se destacar que um diferencial da metodologia desenvolvida nesse trabalho é a incorporação de parâmetros de processo (consumo energético) já na etapa de seleção do solvente, evitando-se com isso que solventes com boa

performance em escala de bancada, mas inviáveis industrialmente, sejam considerados.

Com posse da demanda energética (estimado pelo modelo de Martin) e dos parâmetros EHS (estimados pelo IBSS®), foi possível realizar comparações para se fazer uma seleção de solventes para a Etapa 3.

Utilizando as Equações 16 (parâmetros EHS) e 17 (demanda energética) foi possível criar uma escala de avaliação com valores entre 1 (ruim) e 10 (bom), permitindo a comparação entre os solventes. Os parâmetros normalizados são mostrados na Tabela 20.

Tabela 20 - Parâmetros normalizados para os solventes avaliados.

(continua)

Solvente	Env_Waste	Env_Impact	Health	Safety	Life_Cycle	Energy
p-Cumeno	2,80	7,60	3,13	1,12	10,00	6,44
1,4-Cineol	1,88	10,00	6,26	1,15	9,51	8,50
1-Decanol	1,67	8,66	5,37	1,32	7,93	1,00
Laurato de butila	2,80	8,06	7,20	2,02	6,33	6,75
Miristato de butila	3,11	7,88	7,91	2,38	6,33	6,80
Palmitato de butila	3,42	7,70	8,63	2,81	6,33	6,84
Estearato de butila	3,73	7,52	9,35	3,32	6,33	6,88
Sebacato de dibutila	4,19	9,65	4,24	3,13	5,91	6,88
Succinato de deisoamila	5,85	9,56	1,36	2,84	5,91	7,56
Glutarato de diisobutila	5,69	9,76	1,00	2,67	5,91	7,58
Diisooctyl succinate	6,78	8,33	3,52	4,25	5,91	7,49
Succinato de dioctila	4,50	9,42	4,95	3,56	5,91	6,91
D-Limoneno	1,72	7,98	2,44	1,11	6,74	9,67
Laurato de etila	2,49	8,24	6,48	1,73	6,33	6,68
Linoleato de etila	3,11	7,29	7,20	2,76	6,33	7,02
Linolenato de etila	2,96	7,19	6,48	2,69	6,33	7,11
Miristato de etila	2,80	8,06	7,20	2,02	6,33	6,75
Oleato de etila	3,27	7,46	7,91	2,80	6,33	6,93
Palmitato de etila	3,11	7,88	7,91	2,38	6,33	6,80
Geraniol	1,36	8,41	3,21	1,51	7,93	1,49
Acetato de geranila	1,87	8,24	3,60	1,61	6,33	6,62
Éter glicerol-1,2,3-tributílico	2,39	6,66	4,27	2,55	4,67	7,99
n-Hexano	1,00	8,23	2,80	1,00	6,74	5,60
Isodecano	10,00	1,00	10,00	10,00	5,50	8,27
Palmitato de isopropila	3,27	7,35	8,62	2,80	6,74	7,15
Abietato de metila	7,93	6,73	4,79	2,80	7,95	10,00

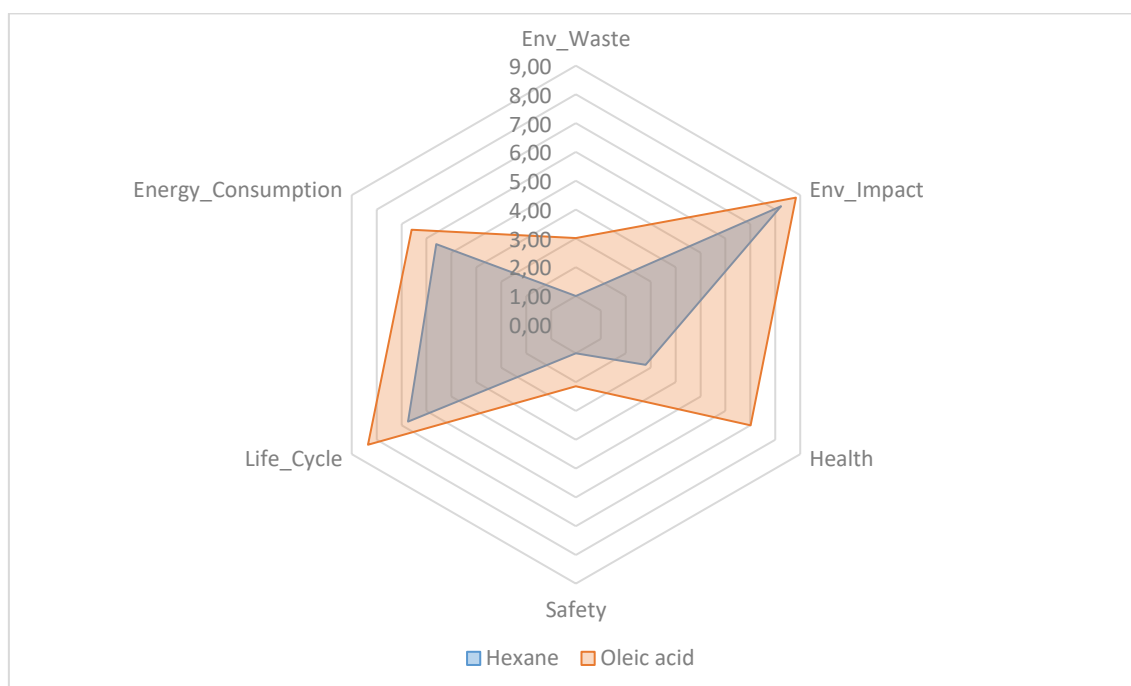
(conclusão)

Solvente	Env_Waste	Env_Impact	Health	Safety	Life_Cycle	Energy
Laurato de metila	2,34	8,44	6,23	1,48	7,95	6,65
Linoleato de Metila	2,96	7,58	6,95	2,37	7,95	7,01
Linolenato de metila	2,80	7,45	6,23	2,34	7,95	7,10
Miristato de metila	2,65	8,31	6,95	1,70	7,95	6,72
Oleato de metila	3,11	7,77	7,67	2,38	7,95	6,91
Palmitato de metila	2,96	8,17	7,67	2,00	7,95	6,78
Ricinoleato de metila	3,17	8,14	9,15	2,70	9,56	4,37
Estearato de metila	3,27	8,04	8,39	2,36	7,95	6,82
N, N-Dimetildecanamida	1,85	7,99	2,98	2,06	1,00	3,32
Ácido oleico	3,01	8,83	7,01	2,14	8,35	6,60
Álcool oleílico	2,76	7,93	7,53	2,25	7,93	3,68
p-Cumeno	2,80	7,60	3,13	1,12	10,00	6,44
Ácido ricinoléico	3,33	9,17	8,48	2,48	9,95	3,95
α -Farneseno	1,77	7,15	2,80	1,61	6,74	7,32
β -Mirceno	1,15	7,92	2,08	1,14	6,74	6,93

Fonte: Próprio autor.

A Figura 15 mostra uma comparação entre o n-hexano e o ácido oleico (um dos solventes analisados). No Apêndice 8.2 há uma amostra do painel dinâmico criado para comparação de solventes.

Figura 15 - Comparação entre o n-hexano e o ácido oleico.



Fonte: Próprio autor.

Foi utilizado o algoritmo TOPSIS (seção 3.4.3) para criar um índice que levasse em consideração os cinco parâmetros EHS e a demanda energética de uma maneira conjunta. A saída do algoritmo foi atribuída a uma variável chamada *Rating process* (quanto maior, melhor energeticamente e melhor em relação aos 5 parâmetros EHS de Weis e Visco).

Com base no ranking de demanda energética, *rating process* e *Hildebrand* (*potencial de miscibilidade*), foi possível criar classificações dos solventes nas diferentes perspectivas, conforme mostrado na Tabela 21.

Tabela 21 - Classificação dos solventes nas perspectivas avaliadas.

(continua)

#	Demanda energética	Rating process	Hildebrand
1	Abietato de metila	Isodecano	Laurato de metila
2	D-Limoneno	Abietato de metila	Laurato de etila
3	1,4-Cineol	Succinato de diisocila	Succinato de diisoamila
4	Isodecano	Estearato de butila	Abietato de metila
5	Éter glicerol-1,2,3-tributílico	Succinato de dioctila	Miristato de metila
6	Glutarato de Diisobutil	Succinato de diisoamila	Glutarato de Diisobutil
7	Succinato de diisoamila	Ricinoleato de metila	p-cumeno
8	Succinato de diisocila	Ácido ricinoleico	p-Cumeno
9	α -Farneseno	Glutarato de Diisobutil	D-Limoneno
10	Palmitato de isopropila	Palmitato de butila	Laurato de butila
11	Linolenato de etila	Palmitato de isopropila	Miristato de etila
12	Linolenato de metila	Sebacato de dibutila	n-Hexano
13	Linoleato de etila	Estearato de metila	Acetato de geranila
14	Linoleato de Metila	Oleato de etila	Palmitato de metila
15	β -Mirceno	Oleato de metila	Miristato de butila
16	Oleato de etila	Ácido oleico	Palmitato de etila
17	Oleato de metila	Linoleato de etila	Sebacato de dibutila
18	Succinato de dioctila	Palmitato de etila	Succinato de dioctila
19	Sebacato de dibutila	Miristato de butila	Estearato de metila
20	Estearato de butila	Linoleato de Metila	Palmitato de butila
21	Palmitato de butila	Palmitato de metila	Succinato de diisooctilo
22	Estearato de metila	1,4-Cineol	Estearato de butila
23	Palmitato de etila	Linolenato de etila	Oleato de metila
24	Miristato de butila	Linolenato de metila	Oleato de etila

(conclusão)

#	Demanda energética	Rating process	Hildebrand
25	Palmitato de metila	Mististato de metila	Éter glicerol-1,2,3-tributílico
26	Miristato de etila	Miristato de etila	Palmitato de isopropila
27	Laurato de butila	Laurato de butila	Linoleato de Metila
28	Miristato de metila	Álcool oleílico	Linoleato de etila
29	Laurato de etila	Laurato de metila	Álcool oleílico
30	Laurato de metila	Laurato de etila	Linolenato de metila
31	Acetato de geranila	p-cumeno	1,4-Cineol
32	Ácido oleico	p-Cumeno	β-Mirceno
33	p-cumeno	Éter glicerol-1,2,3-tributílico	Linolenato de etila
34	p-Cumeno	D-Limoneno	Ricionoleato de metila
35	n-Hexano	Acetato de geranila	Geraniol
36	Methyl ricinoleate	α-Farneseno	Ácido oleico
37	Ácido riciloleico	1-Decanol	α-Farneseno
38	Álcool oleílico	β-Mirceno	1-Decanol
39	N, N-Dimetildecanamida	Geraniol	N, N-Dimetildecanamida
40	Geraniol	n-Hexano	Isodecano
41	1-Decanol	N, N-Dimetildecanamida	Ácido ricinoleico

Fonte: Próprio autor.

Observa-se na Tabela 21 uma grande quantidade de ésteres (metílicos, etílicos e butílicos) de ácidos graxos. Além disso, o d-limoneno e p-cumeno aparecem na lista, compostos que inclusive já foram utilizados em trabalhos de extração de óleos. (MAMIDIPALLY; LIU, 2004; TANZI et al., 2012) O n-hexano foi o segundo pior colocado considerando o índice rating process gerado pelo TOPSIS, perdendo somente para o *N,N-Dimethyldecanamide*.

Ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMEs – *Fatty acid methyl esters*) são utilizados como combustível e recebem a denominação de biodiesel, produto da transesterificação dos triacilgliceróis de óleo da microalga. Assim, a utilização do biodiesel como próprio solvente dentro do processo de produção pode trazer sinergias de custos. Este resultado do presente trabalho é coerente com o trabalho de Hu et al (2004), que identificou boas qualidades solventes em diferentes ésteres de ácidos graxos.

Sabendo que existem 39 solventes com índices *Rating process* melhores que o n-hexano, é possível escolher estes solventes para uma análise mais

aprofundada. Foram escolhidos 7 solventes (além do n-hexano, *benchmark* da análise), mostrados na Tabela 22.

Tabela 22 - Solventes selecionados para Etapa 3 e comparação do rating process (quanto maior, melhor).

Solvente	Rating process
Palmitato de metila	0,3614
Miristato de metila	0,3414
Miristato de etila	0,3395
Laurato de metila	0,3246
Laurato de etila	0,3195
p-Cumeno	0,3128
D-Limoneno	0,3002
n-Hexano	0,2472

Fonte: Próprio autor.

Os solventes d-limoneno, laurato de metila, miristato de metila, p-cumeno, laurato de etila e miristato de etila possuem um potencial alto de miscibilidade, além de possuírem índice *Rating process* melhor do que o n-hexano.

O palmitato de metila foi levado para a etapa seguinte por ser um éster metílico de um dos ácidos graxos presentes em maior quantidade no lipídio da microalga desse estudo, assim possui uma similaridade maior com o biodiesel eventualmente gerado na biorrefinaria em questão. Além disso, entre os selecionados, possui maior índice de *Rating process*.

4.4. Análise tecno-econômica (Etapa 3)

Os 7 solventes selecionados na etapa anterior foram então analisados no simulador de processos Aspen® Plus utilizando as premissas adotadas na seção 3.5.1:

- Pacote termodinâmico NRTL;
- Composição: 48,97% lipídio, 24% proteína e 27,03% carboidratos;

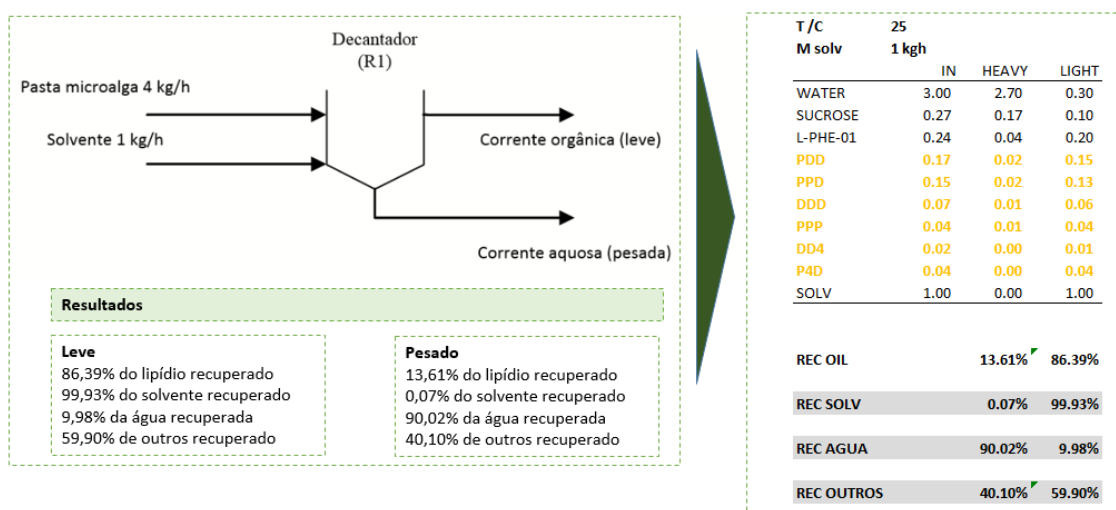
- Concentração da pasta: 25% m/m de biomassa seca e 75% m/m de água.

Foi avaliada a capacidade do solvente de recuperar o lipídio na fase orgânica. Os 7 solventes foram avaliados sob as mesmas condições de operação (pressão 1 bar, temperatura 25 °C).

A simulação realizada consiste na mistura da corrente de pasta de microalga a uma vazão de 4 kg/h com uma corrente de 1 kg/h do solvente (proporção de 1 parte de solvente para 1 parte de microalgas seca) num bloco de simulação *decanter*. A corrente pesada (aquosa) e leve (orgânica) tiveram suas respectivas composições e vazões analisadas.

Foram feitas avaliações do percentual de recuperação do óleo, solvente, água e resíduo (carboidrato e proteína) nas duas correntes para que se pudesse entender como se dá a separação de fases. A Figura 16 mostra um caso de simulação da extração do óleo com o d-limoneno como solvente.

Figura 16 - Capacidade de extração do d-limoneno.

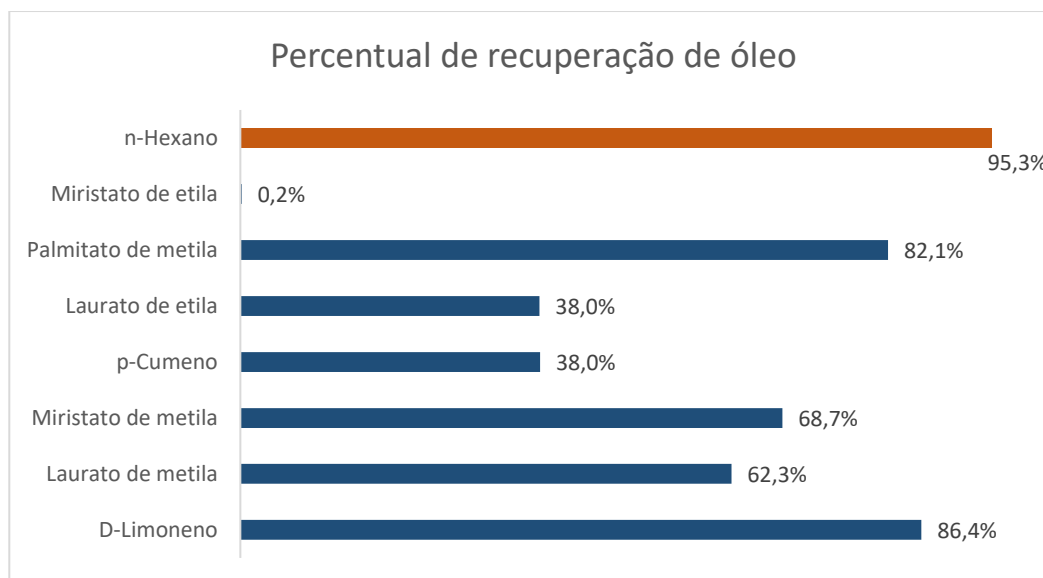


Fonte: Próprio autor.

Observa-se que o d-limoneno possui uma boa capacidade de extração do óleo da microalga na fase orgânica. Essa capacidade de recuperação será parâmetro de comparação entre os solventes.

A mesma análise foi realizada para o n-hexano e os outros 7 solventes, como pode ser visto na Figura 17.

Figura 17 - Comparação da capacidade extração do óleo de microalga na fase orgânica.



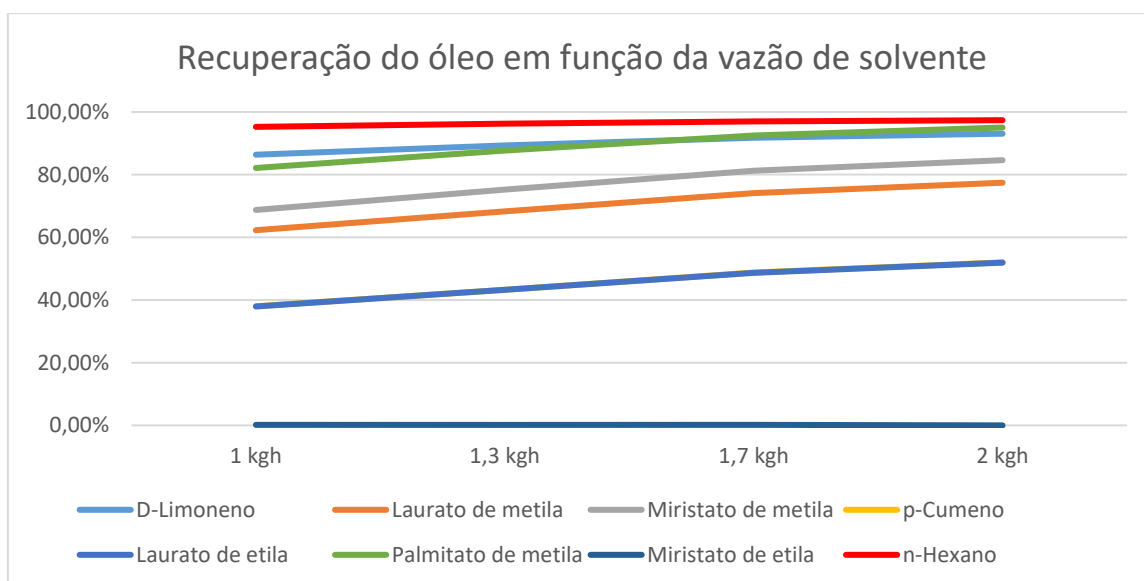
Fonte: Próprio autor.

Pela Figura 17 é possível observar que o n-hexano possui a melhor capacidade de extração. O limoneno e o palmitato de metila se destacaram com possibilidade de recuperar mais de 80% dos lipídios.

Observa-se que o miristato de etila não conseguiu realizar a extração do lipídio na fase orgânica, atingindo somente 0,2%. Foi identificado que o miristato de metila possui miscibilidade em água, fazendo com que a fase aquosa possua grandes quantidades de água, solvente e lipídio, além de ser a fase presente em maior massa, em comparação com a orgânica. Dito isso, o miristato de metila não apresentou viabilidade técnica para ser usado como solvente nesse caso.

Foi realizada então uma análise de sensibilidade variando a proporção de solvente em relação a microalga seca: de 1kg/h até 2kg/h. A Figura 18 mostra os resultados para cada um dos 7 solventes analisados.

Figura 18 - Efeito da proporção de solvente e microalga na recuperação de óleo.



Fonte: Próprio autor.

A uma vazão de 2kg/h, a recuperação de lipídio utilizando o palmitato de metila como solvente chega a 95%, enquanto para as mesmas condições o d-limoneno atinge 93% de recuperação. O restante dos solventes apresenta aumento de desempenho na recuperação do óleo.

Com base nos resultados obtidos, o n-hexano teve o melhor desempenho operacional dentre os solventes analisados, porém, possui piores valores de parâmetros de EHS. Com base nos resultados de capacidade de recuperação, o d-limoneno e o palmitato de metila mostraram potencial de uso no processo de extração de lipídio da microalga, pois conseguiram atingir um valor alto de recuperação do lipídio na fase orgânica.

Dos 7 solventes avaliados, o d-limoneno e o palmitato de metila foram eleitos para a etapa seguinte, uma análise tecno-econômica do processo, que tem como objetivo avaliar financeiramente o investimento em capital e o custo operacional da unidade de extração de óleos.

Com base na escala de produção definida na seção 3.5.1 de 500 ha de área de cultivo, a unidade foi projetada para processar aproximadamente 20,8 ton/h de pasta de microalga. Foram feitos 3 casos separados, um para cada

solvente: n-hexano (caso base de comparação), d-limoneno e palmitato de metila. Para todos os três casos as premissas operacionais e financeiras são iguais.

Foram reunidas na Tabela 23 dados de vazão de reposição de solvente, gasto energético do refeedor, gasto energético do condensador e vazão de óleo bruto produzido. Além disso, informações referentes à dimensão necessária para cada equipamento foram levantadas no simulador Aspen para estimativa do investimento em equipamentos, infraestrutura e construção (CAPEX).

Tabela 23 - Correntes mássicas e energéticas para os três casos.

Solvente	Vazão solvente (kg/h)	Energia refeedor (kW)	Energia condensador (kW)	Vazão óleo bruto (kg/h)
n-Hexano	58,95	2104,18	-1689,732	2547,43
D-Limoneno	273,48	3776,00	-3358,756	2300,51
Palmitato de metila	363,06	9292,05	-8924,932	2310,00

Fonte: Próprio autor.

Pelos dados da Tabela 23, é possível prever que o n-hexano tem o melhor desempenho operacional comparado com os demais, pois, há um consumo menor de solvente e energia gerando uma quantidade maior de produto (óleo bruto). Entre o palmitato de metila e o d-limoneno; este último mostrou um resultado mais favorável operacionalmente. Vale destacar que o hexano é usado como base de comparação no presente trabalho. O objetivo é a avaliação de alternativas a este produto. Nesse contexto, regulamentações e normas (como a europeia REACH) podem contribuir para o uso de químicos renováveis e menos tóxicos. (REACH, 2006)

Os equipamentos foram dimensionados para os três casos. Os valores apresentados na Tabela 24 são as dimensões utilizadas como parâmetro de entrada para o cálculo do custo do equipamento.

Tabela 24 - Valor das dimensões de projeto de equipamentos para os três casos.

Equipamento	Dimensão hexano	Dimensão limoneno	Dimensão palmitato	Unidade
V101	1,701	1,601	2,861	m ³
V102	2,402	2,402	5,404	m ³
V103	3,269	3,269	3,269	m ³
V104	4,087	4,087	5,338	m ³
E101	41,39	124,79	211,78	m ²
E102	58,93	104,44	289,20	m ²
P101	1,259	1,259	1,259	kW
P102	0,004	0,016	0,023	kW
P103	1,621	1,559	1,738	kW
P104	0,863	0,784	0,472	kW
P105	0,758	0,732	1,234	kW
P106	0,046	0,042	0,042	kW
P107	0,876	1,951	6,498	m ³ /s
P108	0,018	0,149	0,474	kW
P109	0,384	0,294	0,405	kW

Fonte: Próprio autor.

Foi feita a projeção financeira da unidade para os três casos operando por 20 anos, após 2 anos de construção. O CAPEX e o OPEX foram calculados com base nas premissas adotadas na Tabela 13, metodologia proposta por Turton et al. (1998) e dados obtidos do simulador comercial.

Além disso, com base no escopo da análise, não foi considerada a etapa de cultivo da microalga. Para tornar a análise mais verossímil, mesmo que os três casos processem a mesma quantidade de pasta de microalga (em termos de fluxo de caixa incremental não precisaria ser considerado), foi consultado na literatura custos médios referentes ao cultivo da microalga e concentração para pasta. Esse custo pode variar entre US\$ 0,35/kg até US\$ 1,07/kg de acordo com a literatura e as premissas adotadas. (DAVIS; ADEN; PIENKOS, 2011; HOFFMAN et al., 2017; SLADE; BAUEN, 2013)

Para o presente trabalho foi adotado o valor de US\$ 0,35/kg como custo de cultivo de microalga. Já para os solventes foram considerados os seguintes custos:

- Limoneno: US\$ 0,89/kg (BECERRA; VILLA, 2020);
- Palmitato de metila: US\$ 0,86/kg (preço do metil éster de óleo de soja em período anterior à pandemia de COVID19) (NESTE, 2020);

- Hexano: US\$ 0,40/kg (HEO; HEO; LEE, 2019).

O detalhamento das componentes de custos pode ser visto na Tabela 25.

Tabela 25 - Detalhamento das componentes para cálculo de CAPEX e OPEX.

Componente	Hexano (US\$)	Limoneno (US\$)	Palmitato de metila (US\$)
Investimento em capital	645.126,88	1.093.235,72	1.552.499,11
Custo matéria-prima	57.935.829,60	59.676.781,82	60.221.950,27
Custo de utilidades	1.033.951,90	1.909.800,34	4.940.269,93
Custo <i>operating labor</i> por ano	771.899,52	771.899,52	771.899,52

Fonte: Próprio autor.

Pode ser visto na Tabela 25 que o palmitato de metila possui custos de utilidades muito maiores (eletricidade, água de refrigeração e vapor de água). O n-hexano apresenta os menores custos tanto de capital quanto operacional, seguido do d-limoneno.

Com a estrutura de custos e o modelo financeiro das três unidades, foi possível determinar o preço mínimo de venda do óleo de microalga produzido. Esse preço é o valor que faz com que o valor presente líquido do fluxo de caixa seja zero, indicando o menor preço de venda possível para que o projeto não seja inviável financeiramente. Essa métrica permite uma visão mais tangível da viabilidade do projeto e facilita a comparação de cenários diferentes.

Conforme mencionado, o caso base de cultivo de microalga tem um custo de US\$ 0,35/kg. Para avaliar o efeito do cultivo da microalga na viabilidade financeira, foi feita também uma análise um cenário alternativo com o custo de microalga a US\$ 0,20/kg, considerando uma potencial redução no custo de produção para um patamar mais próximo de culturas mais estabelecidas.

Além disso, foi elaborado também um caso alternativo hipotético em que o palmitato de metila não tenha custo de aquisição na planta (US\$ 0,00/kg). Nesse cenário, o palmitato de metila, que é um éster metílico de ácido graxo,

seria um produto da própria cadeia de produção (por meio da transesterificação do óleo da microalga), produzido e e reciclado na própria biorrefinaria em que a unidade está instalada.

Logo, em uma visão financeira, não existia custo de aquisição de solvente no processo de extração, embora haja um custo de oportunidade de usar o palmitato de metila (éster metílico de ácido graxo) em vez de comercializá-lo, não considerado na análise.

A Tabela 26 apresenta o preço mínimo de venda do óleo de microalga em dois cenários (custo de cultivo da microalga a US\$ 0,35/kg e US\$ 0,20/kg) para quatro opções de processo (hexano, limoneno, palmitato de metila e palmitato de metila sem custo).

Tabela 26 - Comparação do preço mínimo de venda do óleo de microalga sob custos de cultivo diferentes.

Custo de cultivo da microalga	Hexano	Limoneno	Palmitato de metila	Palmitato de metila (US\$ 0/kg)
Cultivo a US\$ 0,35/kg	US\$ 3,77/kg	US\$ 4,35/kg	US\$ 4,58/kg	US\$ 4,41/kg
Cultivo a US\$ 0,20/kg	US\$ 2,07/kg	US\$ 2,63/kg	US\$ 2,87/kg	US\$ 2,70/kg

Fonte: Próprio autor.

Mesmo com custo de aquisição do palmitato de metila zerado, o processo conduzido com palmitato de metila ainda é menos vantajoso que o processo que utiliza d-limoneno, fazendo com que o d-limoneno seja um candidato com mais potencial para a extração de lipídio de microalgas, em comparação com o palmitato de metila.

Pelos resultados obtidos nas Tabelas 25 e 26, nenhum candidato conseguiu superar o desempenho financeiro do n-hexano. Entretanto, na atual análise do processo, não foi considerada a perspectiva ambiental para a comparação dos candidatos. De acordo com os parâmetros EHS obtidos para os três solventes, o n-hexano atingiu o pior posicionamento nesses quesitos, o que desfavorece o uso do n-hexano.

Em decorrência dessa toxicidade do n-hexano e a tendência de buscar processos menos nocivos à saúde, meio ambiente e segurança; políticas ambientais com efeitos financeiros podem surgir, como:

- Multas por não-conformidades com regulamentações ambientais (uso de compostos proibidos, excesso de emissões);
- Créditos de carbono por adotar medidas que geram menos impactos ambientais;
- Incentivos e isenções fiscais por utilizar rotas e tecnologias mais alinhadas com princípios de sustentabilidade ambiental.

Esses efeitos financeiros não foram considerados no presente trabalho. Caso fossem, a possibilidade de os candidatos serem melhores substitutos aumentaria, devido ao custo ambiental do n-hexano e possíveis favorecimentos financeiros de solventes de origem verde. Dessa forma, a abordagem multi-step possibilitou a análise simultânea de 111 solventes para ao fim obter 2 possíveis candidatos para a extração de óleo de microalga.

Os 2 solventes obtidos ao fim da abordagem foram o d-limoneno e o palmitato de metila, compostos originários da própria biomassa e que reforçam o conceito de *new green solvents*.

O d-limoneno já foi estudado algumas vezes nos últimos anos com a finalidade de analisar sua capacidade de extração de óleos, como mostrado anteriormente. Já o palmitato de metila é uma possibilidade inovadora que não havia sido contemplada antes para essa finalidade, visto que não foram publicados trabalhos utilizando metil-éster de ácido graxo para extração de óleo de microalgas. (DEJOYE TANZI; ABERT VIAN; CHEMAT, 2013)

Mesmo sendo algo não estudado para a extração de óleo de microalga, existem estudos na literatura que avaliam a possibilidade de usar o biodiesel como solvente em processos. Os resultados do presente trabalho reforçam essa tendência e abre novas possibilidades de solventes para extração de óleo de microalga, utilizando componentes da própria cadeia, gerando sinergias por meio da economia circular. (HU et al., 2004)

Além disso, as Tabelas 25 e 26 mostram que o cultivo da microalga possui um grande peso na viabilidade da operação. A queda no preço do cultivo considerada foi de 42,9% (de US\$ 0,35/kg para US\$ 0,20/kg), fazendo com que os preços mínimos de venda caíssem 37% para o palmitato de metila, 39% para o limoneno e 45% para o hexano.

Dessa forma, resultados sugerem que o cultivo da microalga exerce uma forte influência no custo do combustível produzido a partir de microalgas, em consonância com o que é discutido na literatura, visto na seção 2.5 do presente trabalho.

Observa-se também que para todos os cenários considerados, os preços de venda do óleo de microalga são elevados em comparação ao diesel comum, indicando a inviabilidade atual do processo para produção de óleo somente. Entretanto, em diversos trabalhos ainda não foi possível chegar em valores competitivos com os combustíveis fósseis. (HEO; HEO; LEE, 2019; HOFFMAN et al., 2017)

Os trabalhos da literatura reportam o preço de venda mínimo para o biodiesel e o presente trabalho considera somente o óleo bruto extraído da microalga. Já foram reportados valores na faixa entre US\$ 4,77/kg e US\$ 9,92/kg de biodiesel a partir de processos convencionais. Considerando que o presente trabalho estima o preço do óleo bruto, mesmo aplicando uma margem para levar em consideração o processo de transesterificação, o preço obtido estaria numa faixa similar ao reportado na literatura. (HEO; HEO; LEE, 2019)

Pesa sobre os resultados também o fato que o presente trabalho não leva em consideração a valorização de nenhuma outra corrente do processo (carboidratos, proteínas e correntes de resíduos) para produção de outros produtos, o que aumentaria a performance econômica do processo, diminuindo os preços de venda do óleo.

Para melhorar a viabilidade econômica do processo, algumas ações podem ser tomadas:

- Adição da etapa de transesterificação na análise para geração de produtos de um valor agregado maior do que o óleo bruto extraído,

o biodiesel e o coproduto glicerol que pode ter outras rotas de valorização;

- Aproveitamento da corrente de carboidratos para fermentação e valorização com produção de químicos (exemplo: bio-etanol);
- Digestão anaeróbica de qualquer outra corrente de resíduo para produção de biogás;
- Isolamento de compostos de maior valor agregado para uso na indústria de alimentos, cosméticos e afins;
- Considerações de créditos ambientais, isenções fiscais e outros incentivos (como considerado em alguns trabalhos);
- Teste de misturas de solventes (*blends*) com o intuito de explorar sinergia entre solventes diferentes, atingindo um desempenho operacional elevado;
- Integração energética e otimização mais robusta do fluxograma de processos.

5. CONCLUSÕES

Com base no trabalho desenvolvido, as seguintes conclusões gerais podem ser mencionadas:

- A análise dos parâmetros de Hansen e propriedades físico-químicas é efetiva para seleção inicial de solventes;
- O modelo de Martin possui como vantagem a possibilidade de se variar diferentes parâmetros, mas esses parâmetros não podem ser variados arbitrariamente. Para avaliar solventes diferentes, é necessário a construção de metodologias de cálculo dos parâmetros de processo;
- O óleo da microalga, embora de composição complexa e variada, pode ser representado de diversas maneiras e suas propriedades podem ser levantadas por meio de compostos semelhantes;
- A abordagem sistemática partiu de 111 solventes, percorreu 3 grandes etapas, culminando em uma análise mais aprofundada de 2 solventes;
- Dos 2 solventes analisados na última etapa, 1 representa uma abordagem inovadora para o estudo de microalgas: a utilização do metil éster de ácido palmítico;
- O processo de cultivo, embora não tenha sido o foco do trabalho, tem grande relevância nos custos de produção;
- Não foi possível, com base nos estudos realizados, encontrar uma opção melhor (energeticamente e financeiramente) que o n-hexano, solvente amplamente utilizado na indústria e tóxico; no entanto, a metodologia proposta permite uma avaliação preliminar do desempenho técnico e econômico de diferentes solventes que possam ser avaliados como alternativa para o caso base (hexano).
- Solventes alternativos e de baixo impacto ambiental e toxicológico podem favorecer o desempenho da biorrefinaria de microalgas.
- O desempenho econômico do processo como um todo pode se beneficiar diretamente dos ganhos em produtividade e redução de custos na etapa de cultivo.
- É de fundamental importância a integração de diferentes dimensões (técnicas, econômicas, ambientais e toxicológicas) no desenvolvimento

de novos solventes para a etapa de extração, de forma que os esforços em P&D sejam direcionados a solventes com bom desempenho não só do ponto de vista de bancada, mas também do ponto de vista industrial.

Com base nos objetivos traçados, foi possível elaborar uma metodologia sistemática para estudo de novos solventes para a extração de óleo de microalga.

6. TRABALHOS FUTUROS

Como recomendações para trabalhos futuros, destacam-se:

- Implementar uma abordagem CAMD para gerar novos solventes e realizar análises tecno-econômicas;
- Implementar uma abordagem de síntese de processos considerando as diversas rotas de produção de biocombustíveis;
- Combinar uma abordagem Hansen + COSMO-RS para aumentar a robustez na predição do desempenho de solventes com maior poder de solubilização do lipídio;
- Análise tecno-econômica mais robusta comparando um número reduzido de solventes e considerando incerteza nos preços de utilidades e de componentes em diferentes cenários de preços e custos;
- Avaliar o impacto das premissas de representação da microalga e pacote termodinâmico utilizado;
- Implementar métricas ambientais como apoio na comparação de opções distintas em análises tecno-econômicas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACD. **ACD/ChemSketch** Toronto Advanced Chemistry Development, Inc., , 2019. Disponível em: <<http://www.acdlabs.com/>>

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, G. N. E B. **Informações de mercado**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado>>. Acesso em: 26 jul. 2020.

AMER, L.; ADHIKARI, B.; PELLEGRINO, J. Technoeconomic analysis of five microalgae-to-biofuels processes of varying complexity. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 20, p. 9350–9359, 2011.

ANGLES, E. et al. Wet lipid extraction from the microalga *Nannochloropsis* sp.: Disruption, physiological effects and solvent screening. **Algal Research**, v. 21, p. 27–34, 2017.

ARORA, A.; SINGH, V. Biodiesel production from engineered sugarcane lipids under uncertain feedstock compositions: Process design and techno-economic analysis. **Applied Energy**, v. 280, n. April, p. 115933, 2020.

ASPENTECH. **Aspen PLUS**, 2015. Disponível em: <<https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspen-plus>>

BATAN, L. Y.; GRAFF, G. D.; BRADLEY, T. H. Techno-economic and Monte Carlo probabilistic analysis of microalgae biofuel production system. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 45–52, 2016.

BECERRA, J. A.; VILLA, A. L. Techno-Economic Evaluation of d-Limonene and α -Pinene Separation from Citrus and Turpentine Oils. **Chemical Engineering and Technology**, n. 52, p. 1–13, 2020.

BLIGH, E. J.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **The Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, n. 8, p. 911–917, 1959.

BRANCO-VIEIRA, M. et al. A life cycle inventory of microalgae-based biofuels production in an industrial plant concept. **Energy Reports**, v. 6, p. 397–402,

2020.

BREIL, C. et al. Bio-based solvents for green extraction of lipids from oleaginous yeast biomass for sustainable aviation biofuel. **Molecules**, v. 21, n. 2, p. 1–14, 2016.

BYSTRZANOWSKA, M.; TOBISZEWSKI, M. How can analysts use multicriteria decision analysis? **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 105, p. 98–105, 2018.

CHAUDRY, S.; BAHRI, P. A.; MOHEIMANI, N. R. Pathways of processing of wet microalgae for liquid fuel production: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 1240–1250, 2015.

CHEN, B. et al. Application of CAMD in separating hydrocarbons by extractive distillation. **AIChE Journal**, v. 51, n. 12, p. 3114–3121, 2005.

CHEN, M. et al. Subcritical co-solvents extraction of lipid from wet microalgae pastes of *Nannochloropsis* sp. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 114, n. 2, p. 205–212, 2012.

CIGNITTI, S. et al. CAMD for entrainer screening of extractive distillation process based on new thermodynamic criteria. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 147, p. 721–733, 2019.

COLLET, P. et al. Biodiesel from microalgae - Life cycle assessment and recommendations for potential improvements. **Renewable Energy**, v. 71, p. 525–533, 2014.

COONEY, M.; YOUNG, G.; NAGLE, N. Separation & Purification Reviews Extraction of Bio-oils from Microalgae. **Separation and Purification Reviews**, v. 38, n. 4, p. 291–325, 2009.

CRISTI, Y. Biodiesel from microalgae. **Biotechnology Advances**, v. 25, p. 294–306, 2007.

CURZONS, A. D.; CONSTABLE, D. C.; CUNNINGHAM, V. L. Solvent selection guide: a guide to the integration of environmental, health and safety criteria into the selection of solvents. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 1, n. 2, p. 82–90, 1999.

- DAMODARAN, A. **Cost of Capital by Sector**. Disponível em: <<http://pages.stern.nyu.edu/~adamodar/>>. Acesso em: 25 ago. 2020.
- DAVIS, R.; ADEN, A.; PIENKOS, P. T. Techno-economic analysis of autotrophic microalgae for fuel production. **Applied Energy**, v. 88, n. 10, p. 3524–3531, 2011.
- DEJOYE TANZI, C.; ABERT VIAN, M.; CHEMAT, F. New procedure for extraction of algal lipids from wet biomass: A green clean and scalable process. **Bioresource Technology**, v. 134, p. 271–275, 2013.
- DELRUE, F. et al. An economic, sustainability, and energetic model of biodiesel production from microalgae. **Bioresource Technology**, v. 111, p. 191–200, 2012.
- DUTTA, S.; NETO, F.; COELHO, M. C. Microalgae biofuels: A comparative study on techno-economic analysis & life-cycle assessment. **Algal Research**, v. 20, p. 44–52, 2016.
- FEDOROV, A. S. et al. Continuous hydrogen photoproduction by *Chlamydomonas reinhardtii*: Using a novel two-stage, sulfate-limited chemostat system. **Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology**, v. 121, n. 1–3, p. 403–412, 2005.
- FRANK, E. D. et al. Life cycle comparison of hydrothermal liquefaction and lipid extraction pathways to renewable diesel from algae. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**, v. 18, n. 1, p. 137–158, 2013.
- GANESAN, R. et al. A review on prospective production of biofuel from microalgae. **Biotechnology Reports**, v. 27, p. e00509, 2020.
- GANI, R.; NIELSEN, B.; FREDENSLUND, A. A Group Contribution Approach to Computer- Aided Molecular Design. v. 37, n. 9, 1991.
- GHIRARDI, M. L. et al. Microalgae: A green source of renewable H₂. **Trends in Biotechnology**, v. 18, n. 12, p. 506–511, 2000.
- GRANOL. **Onde estamos**. Disponível em: <<http://www.granol.com.br/granol/onde+estamos/>>.

- HALIM, R. et al. Oil extraction from microalgae for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 178–185, 2011.
- HALIM, R.; DANQUAH, M. K.; WEBLEY, P. A. Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: A review. **Biotechnology Advances**, v. 30, n. 3, p. 709–732, 2012.
- HALIM, R.; WEBLEY, P. A.; MARTIN, G. J. O. The CIDES process: Fractionation of concentrated microalgal paste for co-production of biofuel, nutraceuticals, and high-grade protein feed. **Algal Research**, v. 19, p. 299–306, 2016.
- HANSEN, C. **Hansen Solubility Parameters in Practice**. Disponível em: <<https://www.hansen-solubility.com/HSPiP/>>. Acesso em: 1 maio. 2020.
- HANSEN, C. M. **Hansen Solubility Parameters – A User’s Handbook**. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- HEINTZ, J. et al. Computer aided product design tool for sustainable product development. **Computers and Chemical Engineering**, v. 71, p. 362–376, 2014.
- HEO, H. Y.; HEO, S.; LEE, J. H. Comparative Techno-Economic Analysis of Transesterification Technologies for Microalgal Biodiesel Production. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 40, p. 18772–18779, 2019.
- HERRING III, R. H.; EDEN, M. R. **De Novo Molecular Design using a Graph-Based Genetic Algorithm Approach**. [s.l.] Elsevier, 2014. v. 33
- HOFFMAN, J. et al. Techno-economic assessment of open microalgae production systems. **Algal Research**, v. 23, p. 51–57, 2017.
- HU, J. et al. Study on the solvent power of a new green solvent: Biodiesel. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 24, p. 7928–7931, 2004.
- HUKKERIKAR, A. S. et al. Group-contribution + (GC +) based estimation of properties of pure components: Improved property estimation and uncertainty analysis. **Fluid Phase Equilibria**, v. 321, p. 25–43, 2012.

JIMÉNEZ CALLEJÓN, M. J. et al. Extraction of saponifiable lipids from wet microalgal biomass for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 198–205, 2014.

KAPDAN, I. K.; KARGI, F. Bio-hydrogen production from waste materials. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 38, n. 5, p. 569–582, 2006.

KONG, W. et al. Improving the solvent-extraction process of rice bran oil. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 104, p. 1–10, 2015.

LABOUKHI-KHORSI, S.; DAOUD, K.; CHEMAT, S. Efficient Solvent Selection Approach for High Solubility of Active Phytochemicals: Application for the Extraction of an Antimalarial Compound from Medicinal Plants. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 5, p. 4332–4339, 2017.

LANDRUM, G. **RDKit: Open-source cheminformatics**, 2006.

LARDON, L.; HÉLIAS, A.; SIALVE, B. Life-cycle assessment of biodiesel production from microalgae. **Environmental science & technology**, v. 43, n. 17, p. 6475–6481, 2009.

LAURENS, L. M. L. et al. Development of algae biorefinery concepts for biofuels and bioproducts; a perspective on process-compatible products and their impact on cost-reduction. **Energy and Environmental Science**, v. 10, n. 8, p. 1716–1738, 2017.

LEE, S. J.; YOON, B. D.; OH, H. M. Rapid method for the determination of lipid from the green alga *Botryococcus braunii*. **Biotechnology Techniques**, v. 12, n. 7, p. 553–556, 1998.

LIN, B. et al. Computer-aided molecular design using Tabu search. **Computers and Chemical Engineering**, v. 29, n. 2, p. 337–347, 2005.

LÓPEZ BARREIRO, D. et al. Hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae for biofuel production: State of the art review and future prospects. **Biomass and Bioenergy**, v. 53, n. 0, p. 113–127, 2013.

LOZANO, E. M.; PEDERSEN, T. H.; ROSENDAHL, L. A. Modeling of thermochemically liquefied biomass products and heat of formation for process energy assessment. **Applied Energy**, v. 254, n. July, p. 113654, 2019.

MAMIDIPALLY, P. K.; LIU, S. X. First approach on rice bran oil extraction using limonene. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 106, n. 2, p. 122–125, 2004.

MAREK TOBISZEWSKIA, STEFAN TSAKOVSKIB, VASIL SIMEONOV, JACEK NAMIEŚNIKA, FRANCISCO PENA- PEREIRAA, C. Solvent selection guide based on chemometrics and multicriteria decision. **Green Chemistry**, v. 6, n. 35, 2018.

MARRERO, J.; GANI, R. Group-contribution-based estimation of octanol/water partition coefficient and aqueous solubility. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 25, p. 6623–6633, 2002.

MARTIN, G. J. O. Energy requirements for wet solvent extraction of lipids from microalgal biomass. **Bioresource Technology**, v. 205, p. 40–47, 2016.

MCKINNEY, W. Data Structures for Statistical Computing in Python. **Proceedings of the 9th Python in Science Conference**, v. 1, n. Scipy, p. 56–61, 2010.

MELIS, A. Green alga hydrogen production: Progress, challenges and prospects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, n. 11–12, p. 1217–1228, 2002.

MICROSOFT. **Excel**, 2019. Disponível em: <<https://www.microsoft.com/pt-br/>>

MOITY, L. et al. A “top-down” in silico approach for designing ad hoc bio-based solvents: Application to glycerol-derived solvents of nitrocellulose. **Green Chemistry**, v. 18, n. 11, p. 3239–3249, 2016.

NAGLE, N.; LEMKE, P. Production of methyl ester fuel from microalgae. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 24–25, n. 1, p. 355–361, 1990.

NESTE. **Biodiesel prices (SME & FAME)**. Disponível em: <<https://www.neste.com/investors/market-data/biodiesel-prices-sme-fame>>.

NHIEN, L. C. et al. Design and Assessment of Hybrid Purification Processes through a Systematic Solvent Screening for the Production of Levulinic Acid from Lignocellulosic Biomass. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 18, p. 5180–5189, 2016.

- NHIEN, L. C. et al. Techno-economic assessment of hybrid extraction and distillation processes for furfural production from lignocellulosic biomass. **Biotechnology for Biofuels**, v. 10, n. 1, p. 1–12, 2017.
- OKULLO, A. Process Simulation of Biodiesel Production from Jatropha Curcas Seed Oil. **American Journal of Chemical Engineering**, v. 5, n. 4, p. 56, 2017.
- OLMSTEAD, I. L. D. et al. Low solvent, low temperature method for extracting biodiesel lipids from concentrated microalgal biomass. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 615–619, 2013.
- OURIQUE, J. E.; SILVA TELLES, A. Computer-aided molecular design with simulated annealing and molecular graphs. **Computers and Chemical Engineering**, v. 22, n. SUPPL.1, p. 0–3, 1998.
- PIEMONTE, V. et al. Biodiesel production from microalgae: Ionic liquid process simulation. **Journal of Cleaner Production**, v. 111, p. 62–68, 2016.
- QUINN, J. C.; DAVIS, R. The potentials and challenges of algae based biofuels: A review of the techno-economic, life cycle, and resource assessment modeling. **Bioresource Technology**, v. 184, p. 444–452, 2015.
- REACH. **Regulation text, corrigendum and amendments**. Disponível em: <https://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach_en.htm>.
- ROESSLER, P. G. et al. Genetic Engineering Approaches for Enhanced Production of Biodiesel Fuel from Microalgae. n. 2, p. 255–270, 1994.
- ROUX, J. M.; LAMOTTE, H.; ACHARD, J. L. An Overview of Microalgae Lipid Extraction in a Biorefinery Framework. **Energy Procedia**, v. 112, n. October 2016, p. 680–688, 2017.
- SATI, H. et al. Microalgal lipid extraction strategies for biodiesel production: A review. **Algal Research**, v. 38, n. July 2018, p. 101413, 2019.
- SAWAYAMA, S. et al. CO₂ fixation and oil production through microalga. **Energy Conversion and Management**, v. 36, n. 6–9, p. 729–731, 1995.
- SILVA, C. et al. Commercial-scale biodiesel production from algae. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 13, p. 5311–5324, 2014.

SILVA, C. et al. Phase equilibria of triolein to biodiesel reactor systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 409, p. 171–192, 2016.

SLADE, R.; BAUEN, A. Micro-algae cultivation for biofuels : Cost , energy balance , environmental impacts and future prospects. **Biomass and Bioenergy**, v. 53, n. 0, p. 29–38, 2013.

SMITH, B.; GREENWELL, H. C.; WHITING, A. Catalytic upgrading of tri-glycerides and fatty acids to transport biofuels. **Energy and Environmental Science**, v. 2, n. 3, p. 262–271, 2009.

SOH, L.; ECKELMAN, M. J. Green Solvents in Biomass Processing. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 11, p. 5821–5837, 7 nov. 2016.

SPOLAORE, P. et al. Commercial applications of microalgae. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 101, n. 2, p. 87–96, 2006.

STEPHENSON, A. L. et al. Life-cycle assessment of potential algal biodiesel production in the united kingdom: A comparison of raceways and air-lift tubular bioreactors. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 7, p. 4062–4077, 2010.

SUN, J. et al. Microalgae biodiesel production in China: A preliminary economic analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 104, n. May 2018, p. 296–306, 2019.

TANZI, C. D. et al. Terpenes as green solvents for extraction of oil from microalgae. **Molecules**, v. 17, n. 7, p. 8196–8205, 2012.

TELES DOS SANTOS, M.; GERBAUD, V.; ROUX, G. A. C. L. Modeling and simulation of melting curves and chemical interesterification of binary blends of vegetable oils. **Chemical Engineering Science**, v. 87, p. 14–22, 2013.

TURTON, RICHARD; BAILLIE RICHARD; WHITING, WALLACE; SHAEIWITZ, J. **Analysis, synthesis, and design of chemical processes**. Third Edit ed. [s.l.] Prentice Hall, 1998.

VENTERIS, E. R. et al. A national-scale comparison of resource and nutrient demands for algae-based biofuel production by lipid extraction and hydrothermal liquefaction. **Biomass and Bioenergy**, v. 64, p. 276–290, 2014.

VICENTE, G. et al. Liquid-liquid equilibria for separation of tocopherol from olive oil using ethyl lactate. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 2–3, p. 879–884, 2011.

WAN, C.; BAI, F. W.; ZHAO, X. Q. Effects of nitrogen concentration and media replacement on cell growth and lipid production of oleaginous marine microalga *Nannochloropsis oceanica* DUT01. **Biochemical Engineering Journal**, v. 78, p. 32–38, 2013.

WEIS, D. C.; VISCO, D. P. Computer-aided molecular design using the Signature molecular descriptor: Application to solvent selection. **Computers and Chemical Engineering**, v. 34, n. 7, p. 1018–1029, 2010.

WIGMOSTA, M. S. et al. National microalgae biofuel production potential and resource demand. **Water Resources Research**, v. 47, n. 4, p. 1–13, 2011.

WILLIAMS, P. J. L. B.; LAURENS, L. M. L. Microalgae as biodiesel & biomass feedstocks: Review & analysis of the biochemistry, energetics & economics. **Energy and Environmental Science**, v. 3, n. 5, p. 554–590, 2010.

WU, L. et al. Techno-economic analysis of co-processing of vacuum gas oil and algae hydrothermal liquefaction oil in an existing refinery. **Energy Conversion and Management**, v. 224, n. June, 2020.

WU, W.; LIN, K. H.; CHANG, J. S. Economic and life-cycle greenhouse gas optimization of microalgae-to-biofuels chains. **Bioresource Technology**, v. 267, n. May, p. 550–559, 2018.

XIN, C. et al. Waste-to-biofuel integrated system and its comprehensive techno-economic assessment in wastewater treatment plants. **Bioresource Technology**, v. 250, n. November 2017, p. 523–531, 2018.

XU, L. et al. Assessment of a dry and a wet route for the production of biofuels from microalgae: Energy balance analysis. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 8, p. 5113–5122, 2011.

YADAV, V. et al. PyTOPS: A Python based tool for TOPSIS. **SoftwareX**, v. 9, p. 217–222, 2019.

YAMAMOTO, H. **HSPIP V3.0. 2010 Y-MB model**. Disponível em:

<<http://www.pirika.com/NewHP/Y-MB/Y-MB.html>>.

YAP, B. H. J. et al. A mechanistic study of algal cell disruption and its effect on lipid recovery by solvent extraction. **Algal Research**, v. 5, n. 1, p. 112–120, 2014.

ZAMALLOA, C. et al. The techno-economic potential of renewable energy through the anaerobic digestion of microalgae. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 1149–1158, 2011.

8. APÊNDICE

8.1. Códigos em python

Projeto de pesquisa de mestrado em engenharia química

Autor: Francisco do Nascimento Júnior

Códigos

- base_tags.py
- base_solvents.py
- base_recs.py
- smiles_mol.py
- combustion.py
- martin.py
- update.py
- TOPSIS.py
- rescaling.py
- main.py
- esferahansen.py
- sensibilidade.py

Descrição

base_tags.py: rotina para realizar o tratamento e junção das bases de composição de triacilgliceróis e propriedades dos triacilgliceróis estimadas pelo IBSS

base_solvs.py: rotina para realizar o tratamento e junção das bases de solventes e propriedades desses solventes estimadas pelo IBSS

base_reds.py: rotina para calcular o RED de cada solvente utilizando os parâmetros de Hansen e também a retirada de solventes incapazes de solubilizar o lipídio da microalga

smiles_mol.py: rotina para criação de um campo de fórmula molecular através do SMILES de cada solvente por meio da biblioteca rdkit

combustion.py: rotina para cálculo da entalpia de combustão com base no trabalho de Lozano et al.(2019).

martin.py: rotina com modelo publicado por Martin em 2016 para estimar demandar energética normalizada para as etapas de mistura, separação, perda e evaporação

TOPSIS.py: rotina para aplicação do algoritmo TOPSIS para tomada de decisão multicritério.

rescaling.py: rotina para normalização min-max dos dados.

main.py: rotina para cálculo das demandas energéticas das etapas supracitadas para cada solvente elegível resultante da rotina base_reds.py

esferahansen.py: rotina para plotagem dos solventes no espaço de Hansen por meio dos resultados dos códigos base_reds.py e base_tags.py

sensibilidade.py: rotina para análise da sensibilidade do modelo de Martin através de um ponto base definido pelos artigos publicados pelo grupo

Como executar (ordem)

Atualização das bases: update.py

Análise complexa: main.py

Plot da esfera de Hansen: base_tags.py > base_solvs.py > smiles_mol.py > base_recs.py > esferahansen.py

Análise de sensibilidade: sensibilidade.py

base_tags.py

```
'''
    Título: Criação da base de triglicerídeos para análise
    Autor: Francisco
    Objetivo: Reunir a base de resultados do IBSS por SMILES com a base de composição de solventes com nome e SMILES
    para criação do dataset de triglicerídeos do trabalho.
    '''

print('\tIniciando código de atualização da base de TAGs ...\n')
import pandas as pd

### Leitura da Base de Composições dos TAGs
tags_base = pd.read_excel(r"..\\data\\2019_06_27_Composicao_Lipidios.xlsx"
                        ,sheet_name = 'TAGs', header = 1)

### Retirando coluna desnecessária
tags_base = tags_base[tags_base.columns.drop(list(tags_base.filter(like = 'Unnamed')))]

#tags_base.drop(columns = ['TAG number', 'FA1', 'FA2', 'FA3'], axis = 1, inplace = True)
```



```

### Renomeando colunas de MW e Density
tags_base = tags_base.rename({'MW (CSKTCH)': 'MW (CSK) [g/mol]',
                             'MW (MTS)': 'MW (MTS) [g/mol]',
                             'Density (CSKTCH)': 'Density (CSK) [kg/m3]'}, axis = 1)

### Leitura do resultado do IBSS para os 31 TAGs submetidos, leitura de .txt com \tab como separador
ibss_tags = pd.read_csv(r"..\data\RES_TAGS.txt", sep = '\t')

### Retirar colunas do Data Frame que possuam o termo Perf pois não serão utilizadas
ibss_tags = ibss_tags[ibss_tags.columns.drop(list(ibss_tags.filter(like = 'Perf')))]

### Retirar colunas do Data Frame que possuam o termo Unnamed pois não serão utilizadas
ibss_tags = ibss_tags[ibss_tags.columns.drop(list(ibss_tags.filter(like = 'Unnamed')))]

### Retirar coluna de Comp pois não será utilizada
ibss_tags.drop(columns = 'Comp', axis = 1, inplace = True)

### Renomear coluna SMILES para Smiles
ibss_tags = ibss_tags.rename({'SMILES': 'Smiles'}, axis = 1)

### Seleção das 31 linhas dos respectivos 31 TAGs analisados, exclusão dos reports abaixo
ibss_tags = ibss_tags.dropna(axis = 0, subset = ['Molecular Weight [g/mol]'])

"""Junção das duas tabelas, a primeira com as informações da composição de TAGs
e a segunda com os parâmetros calculados para cada TAG """
tags_final = pd.merge(tags_base, ibss_tags, how = 'inner', on = 'Smiles')

```

```
### Export da base resultante para arquivo .csv
tags_final.to_csv(r'..\data\tags_final.csv', sep = '|', index = False)

print('\tCódigo base_tags.py executado com sucesso!\n')
```

base_solvents.py

```
...

Título: Criação da base de solventes para análise
Autor: Francisco
Objetivo: Reunir a base de resultados do IBSS por SMILES com a base de solventes com nome e SMILES
para criação do dataset de solventes do trabalho.
...

print('\tIniciando código de atualização da base de solventes ...\n')

import pandas as pd

### Leitura do resultado do IBSS para os 31 TAGs submetidos, leitura de .txt com \tab como separador
ibss_solv = pd.read_csv(r"..\data\RES_SOLVENTS.txt", sep = '\t')

### Retirar colunas do Data Frame que possuam o termo Perf pois não serão utilizadas
ibss_solv = ibss_solv[ibss_solv.columns.drop(list(ibss_solv.filter(like = 'Perf')))]
```

```
### Retirar colunas do Data Frame que possuam o termo Unnamed pois não serão utilizadas
ibss_solv = ibss_solv[ibss_solv.columns.drop(list(ibss_solv.filter(like = 'Unnamed')))]

### Retirada da coluna COMP
ibss_solv.drop(columns = 'COMP', axis = 1, inplace = True)

### Renomear coluna SMILES para Smiles
ibss_solv = ibss_solv.rename({'SMILES': 'Smiles'}, axis = 1)

### Seleção das 111 linhas dos respectivos 31 TAGs analisados, exclusão dos reports abaixo
### Encontrar maneira de não precisar definir o número, alguma lógica de programação
ibss_solv = ibss_solv.dropna(axis = 0, subset = ['Molecular Weight [g/mol]'])

### Leitura da base de solventes com ID, nome do solvente e respectivos SMILES
solvents_base = pd.read_excel(r"..\\data\\2019_06_22_Base_Solventes.xlsx",
                             sheet_name = 'Solventes', header = 1)

### Manter só as colunas que tenho interesse, ID, Solvente, e Smiles (chave primária)
solvents_base = solvents_base[['ID', 'Solvente', 'Smiles']]

### Junção da tabela inicial de solventes com os resultados do IBSS
solvents_final = pd.merge(solvents_base, ibss_solv, how = 'inner', on = 'Smiles')
```

```

### Export da base resultante para arquivo .csv
solvents_final.to_csv(r'..\data\solvents_final.csv', index = False)

print('\t\t ** Número de solventes inicial: ',solvents_final.shape[0],'\n')

print('\tCódigo base_solvents.py executado com sucesso!\n')

```

base_recs.py

```

...

Título: Rotina para cálculo do RED através dos parâmetros de Hansen
Autor: Francisco
Objetivo: Reunir a base final de solventes e triglicerídeos para a determinação da capacidade
do solvente solubilizar o lipídio da microalga Nannochloropsis
...

print('\tIniciando código para seleção do solventes por HSP...\n')
import pandas as pd

### Leitura da base de triglicerídeos com propriedades calculadas pelo IBSS

tags_final = pd.read_csv(r'..\data\tags_final.csv', sep = '|')

### Leitura da base de solventes com propriedades calculadas pelo IBSS
solvents_final = pd.read_csv(r'..\data\solvents_final.csv')

### Criação do dicionário com propriedades de interesse do lipídio calculadas com base na composição
TAG = {'MolecularWeight':round(sum(tags_final['Molar Fraction']*tags_final['MW (CSK) [g/mol]']),2),
      'Density':round(sum(tags_final['Molar Fraction']*tags_final['Density (CSK) [kg/m3]']),2),

```

```

'HSP_d':round(sum(tags_final['Molar Fraction']*tags_final['HSP_d MB2010']), 2),
'HSP_p':round(sum(tags_final['Molar Fraction']*tags_final['HSP_p MB2010']), 2),
'HSP_h':round(sum(tags_final['Molar Fraction']*tags_final['HSP_h MB2010']), 2)}

### Cálculo das distâncias de Hansen do solvente em relação ao soluto
deltaD = (solvents_final['HSP_d MB2010'] - TAG.get('HSP_d'))**2.0

deltaP = (solvents_final['HSP_p MB2010'] - TAG.get('HSP_p'))**2.0

deltaH = (solvents_final['HSP_h MB2010'] - TAG.get('HSP_h'))**2.0

### Cálculo do raio de distância entre o solvente e o soluto
solvents_final['Ra'] = (4.0*deltaD + deltaP + deltaH)**0.5

### Definição dos possíveis raios de solubilização encontrados na literatura para óleos similares
Ro = {'Palma':7.48,'Triacetina':12.0,'Biodiesel':10.54}
    ## No trabalho de Halim foi utilizada a triacetina como aproximação para os triglicerídeos
    ## No trabalho de Batista foram levantados dados para quatro tipos de óleos:
    ## Côco, palma, mamona, soja, diesel e blend diesel-biodiesel

### Cálculos dos REDs para as três melhores hipóteses
solvents_final['RED_Palma'] = solvents_final['Ra']/Ro.get('Palma')

solvents_final['RED_Triacetina'] = solvents_final['Ra']/Ro.get('Triacetina')

solvents_final['RED_Biodiesel'] = solvents_final['Ra']/Ro.get('Biodiesel')

# Lista de solventes avaliados na etapa de HSP

```

```

#S0 = solvents_final['Solvente'].values.tolist()

### Eliminação dos solventes sem capacidade de solubilizar de acordo com o critério adotado
solvents_final_2 = solvents_final[solvents_final['RED_Palma'] < 1.0].copy()

# Lista de solventes avaliados que passaram na etapa de HSP
#S1 = solvents_final_2['Solvente'].values.tolist()

print('\t\t** Número de solventes que solubilizam lipídio: ',solvents_final_2.shape[0],'\n')

### Eliminação dos solventes solúveis em água através do filtro da coluna 'Log(Ws) MG2002 [mg.L-1]'
# Quando log(Ws) = 3.18, Ws = 1.5 g/L. Logo, utilizará esse filtro para corte de solventes
solvents_final_2 = solvents_final_2[solvents_final_2['Log(Ws) MG2002 [mg.L-1]'] <= 3.18]

# Lista de solventes avaliados que passaram na etapa de HSP
#S2 = solvents_final_2['Solvente'].values.tolist()

print('\t\t**Número de solventes insolúveis em água: ',solvents_final_2.shape[0],'\n')

### Cálculo do calor latente de vaporização
solvents_final_2['Latent Heat [MJ/kg]'] = solvents_final_2['Enthalpy of vaporization at 298K HSKASG2012 [kJ.mol-1]'].values/solvents_final_2['Molecular Weight [g/mol]'].values

### Exportação do resultado completo para .csv
solvents_final_2.to_csv('..\data\solvents_final_selected.csv', index = False)

### Criação de um novo dataframe com informações relacionadas a solubilidade
solvents_red = solvents_final.filter(items=['Solvente','HSP_d MB2010'],

```

```

        'HSP_p MB2010', 'HSP_h MB2010', 'RED_Triacetina',
        'RED_Palma', 'RED_Biodiesel'])

### Avaliação do desempenho do solvente
solvents_red.loc[solvents_red['RED_Palma'] < 1, 'Status'] = 'Good'
solvents_red.loc[solvents_red['RED_Palma'] >= 1, 'Status'] = 'Bad'

### Exportação do resultado para .csv
solvents_red.to_csv('..\data\solvents_red.csv', sep = ';', index = False)

print('\tCódigo base_recs.py executado com sucesso!\n')

```

smiles_mol.py

```

...

Título: Rotina para determinação da fórmula molecular
Autor: Francisco
Objetivo: Utilizar a biblioteca rdkit para obter o campo de fórmula molecular
através do SMILES do solvente
...

print('\tIniciando código para interpretação do SMILES...\n')

## Inclusão das bibliotecas necessárias
from rdkit import Chem
from rdkit.Chem import rdMolDescriptors
import pandas as pd
import numpy as np

```

```

from combustion import combustion

## Leitura da base de solventes
solvs = pd.read_csv(r'..\data\solvents_final.csv')

## Criação do campo fórmula
solvs['Formula'] = ''

## Conversão do dataframe em uma lista de códigos SMILES
SMILES = solvs['Smiles'].T.values.tolist()

## Criação de listas vazias para posterior preenchimento
FM = []
C = []
H = []
O = []
N = []
S = []
Other = []

## Loop-for para cada solvente da lista
for solv in SMILES:
    # Método para converter SMILES para Objeto RDKit de Fórmula Molecular
    a = Chem.MolFromSmiles(solv)

    # Método para adição dos hidrogênios no Objeto RDKit de Fórmula molecular
    b = Chem.AddHs(a)

```



```
# Conversão do objeto em um string de fórmula molecular e adição na lista FM
FM.append(rdMolDescriptors.CalcMolFormula(a))

# Criação de uma lista vazia de elementos para cada linha/solvente
elements = []

# Iteração dentro dos átomos objeto RDKit de fórmula molecular
for atom in b.GetAtoms():

    # Criação da lista dos símbolos dos elementos que aparecem na fórmula
    elements.append(atom.GetSymbol())

# Adição da contagem de Carbonos da lista de elementos
C.append(elements.count('C'))

# Adição da contagem de Hidrogênios da lista de elementos
H.append(elements.count('H'))

# Adição da contagem de Oxigênios da lista de elementos
O.append(elements.count('O'))

# Adição da contagem de Nitrogênios da lista de elementos
N.append(elements.count('N'))

# Adição da contagem de Enxofres da lista de elementos
S.append(elements.count('S'))

# Adição da contagem de qualquer elemento que não tenha sido citado acima
```

```

        Other.append(len(elements) - elements.count('C') - elements.count('H') -
                    elements.count('O') - elements.count('N') - elements.count('S'))
## Fim do loop-for para cada solvente da lista

# Atribuição das listas no dataframe de solventes
solvs['Formula'] = FM
solvs['Carbon_number'] = C
solvs['Hydrogen_number'] = H
solvs['Oxygen_number'] = O
solvs['Nitrogen_number'] = N
solvs['Sulphur_number'] = S
solvs['Other_elements'] = Other

# Criação de array com entalpias de formação por meio do método HSKAG2012
formation = solvs['Enthalpy of formation at 298K HSKASG2012 [kJ.mol-1]'].values

# Criação de array com as massas molares dos solvente
molar_mass = solvs['Molecular Weight [g/mol]'].values

# Cálculo da entalpia de combustão por meio da reação
combustion_kJmol = combustion(formation, np.array(C), np.array(H), np.array(O), np.array(N), np.array(S))

# Conversão da unidade da entalpia de kJ/mol para MJ/kg
combustion_MJkg = combustion_kJmol/molar_mass

# Atribuição do resultado a uma coluna do dataframe solvs
solvs['Combustion_Enthalpy'] = combustion_MJkg

```

```

# Exclusão das linhas em que não foi possível colocar a entalpia de formação do solvente
# O método de contribuição de grupos insere o valor de -9999.9999 quando não possível calcular

# Lista de solventes iniciais
#S0 = solvs['Solvente'].values.tolist()

solvs = solvs[solvs['Enthalpy of formation at 298K HSKASG2012 [kJ.mol-1]'] > -9999].copy()

print('\t\t** Número de solventes com entalpia de formação calculada pelo IBSS: ',solvs.shape[0],'\n')

# Lista de solventes com entalpia de formação calculada pelo IBSS
#S1 = solvs['Solvente'].values.tolist()

# Retirada dos solventes que possuem outros elementos químicos além de C, H, O, N e S
solvs = solvs[solvs['Other_elements'] == 0].copy()

# Lista de solventes em que não foi possível calcular a entalpia de combustão
#S2 = solvs['Solvente'].values.tolist()

print('\t\t** Número de solventes com entalpia de combustão calculada: ',solvs.shape[0],'\n')

# Exportação da base com resultados novos
solvs.to_csv(r'..\data\solvents_final.csv', index = False)

## Finalização
print('\tCódigo smiles_mol.py executado com sucesso!\n')

```

combustion.py

```
"""
Created on Sun Feb 16 17:25:33 2020
@author: frnascimento
"""

def combustion(formation,C,H,O,N,S):
    """
    Descrição: função para estimar entalpia de combustão do solvente com base em uma reação genérica
    de combustão completa

    Parâmetros de entrada:
        formation (float) = entalpia de formação do solvente calculada pelo IBSS
        C, H, O, N, S (int or float) = número/quantidade dos elementos presentes na molécula
    """
    # Definição das entalpias padrão de combustão para compostos da reação de combustão
    # Ref: http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5817712/TDQ%20I/R-standard\_enthalpy\_of\_formation.pdf
    # Reagente de combustão
    o2formation = 0.0
    # Produto da combustão
    co2formation = - 110.50
    h2oformation = - 285.80
    so2formation = - 296.10
    no2formation = + 33.90

    # Atribuição do número de elementos para variáveis da equação
    fi = C
```

```

    alfa = H
    beta = O
    gamma = N
    delta = S

    # Estimativa do HHV (higher heating value) com base no trabalho do Lozano et al. 2019
    hhv = (formation + (fi + 0.25*alfa - 0.5*beta + gamma + delta)*o2formation
          - fi*co2formation - 0.5*alfa*h2oformation - delta*so2formation - gamma*no2formation)

    return hhv

```

updates.py

```

...
    Título: Rotina para atualização das bases
    Autor: Francisco
    Objetivo: Atualizar todas as bases de dados
    ...

    print('Iniciando código principal (update.py) ...\n')

    print('Atualizando bases de dados... \n')
    import base_tags
    import base_solvents
    import smiles_mol
    import base_reds

```

```
print('Bases atualizadas ... \n')
```

martin.py

```
"""  
Created on Tue Feb 18 21:38:14 2020  
@author: frnascimento  
"""  
  
def martin(solvent,process,constants):  
    """  
    Descrição: rotina para cálculo da demanda energética do processo de extração de  
    triglicerídeo da microalga Nannochloropsis sp. para produção de biodiesel. Essa  
    demanda energética é dividida em 4 partes: mistura, separação, evaporação e per-  
    da por emissão de solvente volatilizado.  
  
    Parâmetros de entrada:  
    solvent - dicionário com informações do solvente como: densidade, entalpia de combustão  
    e calor latente de vaporização  
  
    process - dicionário com parâmetros do processo como: intensidade de mistura, proporção  
    de solvente e pasta, fator de forma da centrífuga e etc.  
  
    constants - dicionário com parâmetros constantes como: percentual de sólidos, percentual  
    de triglicerídeos, entalpia de combustão do biodiesel e etc.
```

```

...

## Fração de triglicerídeo no meio de extração
x_tag = (1.0 - (process['Solv2Paste'])/(1.0 +process['Solv2Paste']))*(
    constants['SolidPercent']/100)*(constants['TagPercent']/100)

## Fração de componentes da microalga que não são triglicerídeos
x_nt = (1.0- (process['Solv2Paste'])/(1.0 +process['Solv2Paste']))*(
    constants['SolidPercent']/100)*(1 - constants['TagPercent']/100)

## Fração de água na mistura
x_w = (1.0- (process['Solv2Paste'])/(1.0+process['Solv2Paste']))*(
    1 - constants['SolidPercent']/100)

## Fração de solvente na mistura
x_solv = (process['Solv2Paste'])/(1+process['Solv2Paste'])

## Densidade da mistura
ro_mix = (x_solv*solvent['Density MB2010'] + x_w*constants['RhoW'] +
    x_nt*constants['RhoNonTag'] + x_tag*constants['RhoTag'])

## Vazão volumétrica na centrifuga
Qcent = process['Vg']*process['SigmaFactor']

## Vazão mássica de triglicerídeos na centrifuga
m_tag = x_tag*Qcent*ro_mix

## Demanda energética da etapa de mistura

```

```

mix = (process['IMix']*process['TRes']*3.6)/(
    x_tag*ro_mix*constants['DeltaHBio']*constants['NEst'])

## Demanda energética da etapa de separação por centrifugação
sep = (process['PCent']*60.0/1.0E6)/(m_tag*constants['DeltaHBio']*constants['NEst'])

## Demanda energética equivalente a perda de solvente por emissões fugitivas
loss = (x_solv/x_tag)*process['PhiSolv]*(solvent['DeltaH'])/(
    constants['DeltaHBio']*constants['NEst'])

## Demanda energética equivalente a etapa de evaporação do solvente
evap = (x_solv/x_tag)*(solvent['Latent Heat [MJ/kg]' ] + constants['Lambdaw'] /
    process['PartCoeff'])*(1 - process['NRecov'])/(constants['DeltaHBio']*constants['NEst'])

## Packing dos atributos em uma tupla de saída
output = (mix, sep, loss, evap)

return output

```

rescaling.py

```

...
Título: Rotina para re-escalonar dados de uma escala definida pelo usuário
Autor: Francisco
Objetivo: Situar cada solvente na esfera de Hansen
a capacidade de solubilizaÃ§Ã£o ou nÃ£o do lipÃdio da microalga.
...

```



```

def rescaling(z, superior = 10.0 ,inferior = 1.0, reverse = False):
    ...
    Descrição: re-escalamento da coluna para valores entre 0 e 10 (padrão)

    Parâmetros de entrada: dataframe column, valor superior, valor inferior e
    modode re-escalamento

    Exemplo:
        df['column'] = rescaling(df['column'], superior = 10, inferior = 0)

    ...

    ## Rescaling da coluna para normalização dos valores entre 0 e 10, de acordo
    ## com guiade seleção de solventes da GSK e estudo posterior de Weis e Visco
    ## em 2010

    if reverse == False:
        z1 = inferior + (superior - inferior)*(z - z.min())/(z.max() - z.min())
    else:
        z1 = inferior + (superior - inferior)*(1.0 - (z - z.min())/(z.max() - z.min()))
    return z1

```

TOPSIS.py

```

def
TOPSIS(df,

```

```

w,
definition):
    ...
        Definição: função para tomada de decisão multicritério com base no método TOPSIS

        Como chamar: df_saída = TOPSIS(df_entrada, w)

            w = peso de cada atributo de avaliação (feature, ou coluna)

            definition = definição de melhor se é o valor 'min' ou 'max'
    ...
## Import da biblioteca de normalização
import numpy as np
from sklearn.preprocessing import normalize

## Definição de um vetores de zero com os melhores e piores valores
v_best = np.zeros(df.columns.size)
v_worse = np.zeros(df.columns.size)

## Definição de um vetores de zero com as distâncias euclidianas dos melhores
## e piores valores
s_plus = np.zeros(df.index.size)
s_minus = np.zeros(df.index.size)

## Definição de um vetor zero com os resultados de pontuação
p = np.zeros(df.index.size)

## Normalização da matriz de atributos pela coluna

```

```

## x_norm = x_ij / sum(x_ij^2)
out = normalize(df.values, axis = 0)

## Ponderação da matriz normalizada
for i in range(0,out.shape[0]):
    for j in range(0,out.shape[1]):
        out[i][j] = out[i][j]*w[j]

## Atribuição dos melhores e piores valores para cada atributo (coluna)
for j in range(0,out.shape[1]):
    if definition == 'min':
        v_best[j] = np.amin(out[:,j])
        v_worse[j] = np.amax(out[:,j])
    else:# definition == 'max':
        v_best[j] = np.amax(out[:,j])
        v_worse[j] = np.amin(out[:,j])

## Cálculo da pontuação de cada candidato (linha)
for i in range(0,out.shape[0]):

    ## Inicialização das variáveis de desvio quadrado para cada atributo
    desvio_plus = 0
    desvio_minus = 0

    ## Cálculo do desvio do atributo de cada candidato

```

```

    for j in range(0,out.shape[1]):
        desvio_plus = desvio_plus + (out[i,j] - v_best[j])**2.0
        desvio_minus = desvio_minus + (out[i,j] - v_worse[j])**2.0

    ## Cálculo da distância euclidiana
    s_plus[i] = desvio_plus**0.5
    s_minus[i] = desvio_minus**0.5

    ## Cálculo da pontuação do candidato
    p[i] = s_minus[i]/(s_plus[i] + s_minus[i])

    ## Criação de um dataframe novo por meio do método .copy()
    df2 = df.copy()

    ## Atribuição de uma coluna de Rating (quanto maior, mais bem avaliado)
    df2['Rating'] = p

    ## Retorno do dataframe
    return df2

```

main.py

```

...
    Título: Rotina para cálculo do das demandas energéticas normalizadas
    Autor: Francisco
    Objetivo: Utilizar os modelos de Martin (2016) para estimar demanda energética para o
    processo de extração de lipídio utilizando parâmetros calculados pelo IBSS e mapeados

```

```
na literatura para solventes com capacidade de solubilizar o solvente.
'''

print('Iniciando código principal (main.py) ...\n')

## Inclusão das bibliotecas necessárias
import numpy as np
import pandas as pd
from martin import martin
from rescaling import rescaling
from tqdm import tqdm
from TOPSIS import TOPSIS

print('Atualizando bases de dados... \n')
import base_tags
import base_solvents
import smiles_mol
import base_recs

print('Iniciando estimativas para os solventes da base... \n')
## Declaração de um dicionário com as constantes utilizadas no modelo de Martin
## Os valores foram retirados da literatura, Martin (2016)
constants = {'DeltaHBio':37.50 ,
            'NEst': 0.90,
            'Lambdaw': 2.72 ,
            'SolidPercent': 24.40 ,
            'TagPercent': 24.40*47.45/100 ,
```

```

'RhoW': 1000.00 ,
'RhoTag': 923.86 , ## Densidade a ser corrigida com propriedades calculadas
'RhoNonTag': 1100.00}

## Declaração de um dicionário com os parâmetros de processo utilizados no modelo de Martin
## Os valores foram retirados da literatura, Martin (2016) e Olmstead et al (2013)
process = {'IMix': 1.00,
          'TRes': 1.50,
          'Vg': 3.80E-7,
          'PCent': 9800.00,
          'SigmaFactor': 2.00E4,
          'PartCoeff': 3.0,
          'Solv2Paste': 0.60,
          'NRecov': 0.50,
          'PhiSolv': 0.5E-3}

## Esses valores podem sofrer modificações com a mudança de solvente, entretanto,
## o modelo atual não abrange esse ponto. Dessa forma, foram utilizados os valores já
## praticados experimentalmente. Como próximo passo, deve-se construir modelos que consigam
## atribuir valores de acordo com as propriedades do solvente utilizado.

## Leitura da base final de solventes que possuem RED < 1, considerando o R0 do óleo de Palma
## Essa base foi gerada no código base_recs.py, presente no diretório
solvents_final = pd.read_csv('..\data\solvents_final_selected.csv')

## Exclusão de casos em que não houve sucesso no cálculo da propriedade Latent Heat
solvents_final = solvents_final[solvents_final['Latent Heat [MJ/kg]'] > 0].copy()

```

```

## Criação das listas vazias para recebimento das demandas energéticas
phi_mix = []
phi_sep = []
phi_evap = []
phi_loss = []
phi_total = []

## Loop for para cálculo das demandas energéticas para cada solvente do dataframe      ##
#####
for index in tqdm(range(0,solvents_final.shape[0])):
#for index in range(0,solvents_final.shape[0]):

    ## Seleção da linha do dataframe em .iloc[i] e criação de um dicionário a partir da linha
    solvent = {'Latent Heat [MJ/kg]':solvents_final['Latent Heat [MJ/kg]'].iloc[index],
              'DeltaH':solvents_final['Combustion_Enthalpy'].iloc[index],
              'Density MB2010':solvents_final['Density MB2010'].iloc[index]}

    ## Utilização dos modelos de Martin para estimativa da demanda energética
    mix, sep, loss, evap = martin(solvent,process,constants)

    # Armazenamento dos resultados em listas
    phi_mix.append(mix)
    phi_sep.append(sep)
    phi_loss.append(loss)
    phi_evap.append(evap)
    phi_total.append(mix+sep+loss+evap)

```

```
#####

## Atribuição das saídas da função para as colunas do dataframe de resultados finais
solvents_final['Phi_Mix'] = phi_mix
solvents_final['Phi_Sep'] = phi_sep
solvents_final['Phi_Loss'] = phi_loss
solvents_final['Phi_Evap'] = phi_evap
solvents_final['Phi_Total'] = phi_total

## Rescaling das colunas dos parâmetros de EHS
solvents_final['Env_Waste'] = rescaling(solvents_final['Env. Waste Weis2009'])
solvents_final['Env_Impact'] = rescaling(solvents_final['Env. Impact Weis2009'])
solvents_final['Health'] = rescaling(solvents_final['Health Weis2009'])
solvents_final['Safety'] = rescaling(solvents_final['Safety Weis2009'])
solvents_final['Life_Cycle'] = rescaling(solvents_final['LCA Weis2009'])

## Rescaling das colunas das demandas energéticas Phi
solvents_final['Phi_Total_Grade'] = rescaling(solvents_final['Phi_Total'], reverse = True)

## Análise da proximidade do parâmetro de Solubilidade do solvente com o lipídio
solvents_final['HildebrandSolub'] = abs(solvents_final['HildebrandSolub Parameter HSKASG2012'] - 17.0780853727811)

## Parâmetros que se deseja avaliar o solvente
parameters = ['Env_Waste', 'Env_Impact', 'Health', 'Safety', 'Life_Cycle', 'Phi_Total_Grade']

## Slicing do dataframe
c = solvents_final[parameters]
```



```

## Peso para cada um dos atributos, a demanda energética e os parâmetros EHS receberam o mesmo peso
w = [2,2,2,2,2,2]
soma = sum(w)
for i in range(0,len(w)):
    w[i] = w[i]/soma

## Execução do MCDA pelo algoritmo TOPSIS
d = TOPSIS(c, w, definition = 'max')
solvents_final['Rating_Process'] = d['Rating']

## Parâmetros que se deseja avaliar o solvente
parameters = ['Boiling Point HSKASG2012 [K]', 'Log(Ws) MG2002 [mg.L-1]', 'Viscosity CMMG2008(268.15K) [mPa.s]',
              'Enthalpy of vaporization at 298K HSKASG2012 [kJ.mol-1]', 'Latent Heat [MJ/kg]',
              'Density MB2010','HildebrandSolub']

## Slicing do dataframe
c = solvents_final[parameters]

## Peso para cada um dos atributos, as propriedades físico-químicas receberam o mesmo peso
w = [2,2,2,2,2,2]
soma = sum(w)
for i in range(0,len(w)):
    w[i] = w[i]/soma

## Execução do MCDA pelo algoritmo TOPSIS
d = TOPSIS(c, w, definition = 'min')
solvents_final['Rating_Properties'] = d['Rating']

## Exportação dos resultados para csv

```

```
print('\n... escrevendo arquivos .csv ...')
solvents_final.to_csv(r'../data/results.csv', index = False, sep = '|')

## Finalização
print('\nCódigo executado com sucesso!')
```

sensibilidade.py

```
...
Titulo: Rotina para analise de sensibilidade do modelo
Autor: Francisco
Objetivo: Realizar a analisa de sensibilidade do modelo em relacao aos parametros ajustaveis
...

#####

def sensibilidade(degrau = 1.05, plot = 'off'):
    ...
    Descrição: função para realizar análise de sensibilidade em torno de um ponto inicial
    definido no trabalhos de Martin 2016 e Olmstead 2013 com um degrau definido pelo usuário.
    ...

    constants = {'DeltaHBio':37.50,
                 'NEst': 0.90,
                 'Lambdaw': 2.72,
                 'SolidPercent': 24.4,
                 'TagPercent': 11.58,
```

```

'RhoW': 1000.00,
'RhoTag': 923.86, ## Densidade a ser corrigida com propriedades calculadas
'RhoNonTag': 1100.00}

## Inicializar matriz de testes de sensibilidade (degrau de 10%)
params = [[654.0, 48.3 ,0.34, 1.00 ,2.50, 0.6, 9800.00, 3.80E-7, 2E4, 3.0, 0.50,0.5E-3]]

for i in range(1,13):
    params.append([654.0, 48.3 ,0.34, 1.00 ,2.50, 0.60, 9800.00, 3.80E-7, 2E4, 3.0, 0.50,0.5E-3])

for i in range(1,13):
    params[i][i-1] = degrau*params[i][i-1]

Phi = np.zeros((5,13), dtype = float)

for i in range(0,13):
    solvent = {'Density MB2010': params[i][0],
              'DeltaH':params[i][1],
              'Latent Heat [MJ/kg]':params[i][2]}
    process = {'IMix': params[i][3],'TRes': params[i][4],'Solv2Paste': params[i][5], 'PCent': params[i][6],
              'Vg': params[i][7],'SigmaFactor': params[i][8],'PartCoeff': params[i][9],
              'NRecov': params[i][10],'PhiSolv': params[i][11]}

    Phi[0][i] = mix.mixture(solvent,process,constants)
    Phi[1][i] = sep.separation(solvent,process,constants)
    Phi[2][i] = loss.loss(solvent,process,constants)
    Phi[3][i] = evap.evaporation(solvent,process,constants)
    Phi[4][i] = Phi[3][i] + Phi[2][i] + Phi[1][i] + Phi[0][i]

```

```

for i in range(1,13):
    Phi[0][i] = 100*(Phi[0][i] - Phi[0][0])/Phi[0][0]
    Phi[1][i] = 100*(Phi[1][i] - Phi[1][0])/Phi[1][0]
    Phi[2][i] = 100*(Phi[2][i] - Phi[2][0])/Phi[2][0]
    Phi[3][i] = 100*(Phi[3][i] - Phi[3][0])/Phi[3][0]
    Phi[4][i] = 100*(Phi[4][i] - Phi[4][0])/Phi[4][0]

for i in range(0,5):
    Phi[i][0] = 0.0

df = pd.DataFrame(data = Phi, index = ['$\Phi_{mix}$', '$\Phi_{sep}$', '$\Phi_{evap}$', '$\Phi_{loss}$', '$\Phi_{total}$'],
                  columns = ['Base', '$\rho_{solv}$', '$\Delta H_{C,Solvente}$', '$\lambda_{solv}$',
                              '$I_{mix}$', '$T_{RES}$', 'S:P', '$P_{CENT}$', 'Vg',
                              '$\Sigma$', 'K', '$\eta_{Recov}$', '$\phi_{solv}$'])
df.drop('Base',inplace = True, axis = 1 )

if plot == 'off':
    pass
else:
    sns.set(rc={'figure.figsize':(12,4)})
    graf = sns.heatmap(df, annot = True,cmap="GnBu",linewidths=0.3,
                      center = df.loc['$\Phi_{loss}$','$I_{mix}$'],cbar_kws={'label': '% de variação'})

return df
#####

```

```
print('Iniciando código ...')

import mixture as mix
import separation as sep
import evaporation as evap
import loss
import pandas as pd
import numpy as np
import seaborn as sns

sensibilidade(degrau = 1.05, plot = 'on')

print('Código executado com sucesso!')
```

esferahansen.py

```
'''
    Descrição: função para plotar a esfera da Hansen do lipídio da microalga e situar cada
    solvente no espaço de Hansen.
'''

print('Iniciando código ...\n')

import pandas as pd
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
```

```

from mpl_toolkits.mplot3d import Axes3D

## Leitura da base de dados
solvents_red = pd.read_csv('../data/solvents_red.csv', sep = ';')

## Chamando função para plot
#esferaHansen(solvents_red, save = 'off')
save = 'on'

### Leitura da base de triglicerÃdeos com propriedades calculadas pelo IBSS
tags_final = pd.read_csv(r'../data/tags_final.csv', sep = '|')

### Contabilização dos dados do lipídio
TAG = {'MolecularWeight':round(sum(tags_final['Molar Fraction']*tags_final['MW (CSK) [g/mol]']),2),
       'Density':round(sum(tags_final['Molar Fraction']*tags_final['Density (CSK) [kg/m3]']),2),
       'HSP_d':round(sum(tags_final['Molar Fraction']*tags_final['HSP_d MB2010']), 2),
       'HSP_p':round(sum(tags_final['Molar Fraction']*tags_final['HSP_p MB2010']), 2),
       'HSP_h':round(sum(tags_final['Molar Fraction']*tags_final['HSP_h MB2010']), 2),
       'Ro':7.48}

## Inicialização do quadro da figura
fig = plt.figure(figsize = [10,10],facecolor="White")
ax = plt.axes(projection='3d')
ax.set_aspect('equal')

## Plot dos solventes bons no espaÃço de solubilidade em azul
x1 = 2*solvents_red[solvents_red['RED_Palma']<1]['HSP_d MB2010']

```

```

y1 = solvents_red[solvents_red['RED_Palma']<1]['HSP_p MB2010']
z1 = solvents_red[solvents_red['RED_Palma']<1]['HSP_p MB2010']
ax.scatter(x1, y1, z1, color = 'blue') # Good Solvents

## Plot dos solventes ruins no espaço de solubilidade em vermelho
x2 = 2*solvents_red[solvents_red['RED_Palma']>=1]['HSP_d MB2010']
y2 = solvents_red[solvents_red['RED_Palma']>=1]['HSP_p MB2010']
z2 = solvents_red[solvents_red['RED_Palma']>=1]['HSP_p MB2010']
ax.scatter(x2, y2, z2, color = 'red') # Bad Solvents
plt.legend(['Good (RED < 1)', 'Bad (RED >= 1)'],loc='lower right',ncol=1,)

## Plot da esfera de solubilidade do lipídio com centro nos parâmetros de Hansen do lipídio
u = np.linspace(0, np.pi, 25)
v = np.linspace(0, 2 * np.pi, 25)

## Plot do raio de solubilidade utilizando como centro os parâmetros de Hansen do lipídio
x = TAG.get('Ro')*np.outer(np.sin(u), np.sin(v)) + 2*TAG.get('HSP_d')
y = TAG.get('Ro')*np.outer(np.sin(u), np.cos(v)) + TAG.get('HSP_p')
z = TAG.get('Ro')*np.outer(np.cos(u), np.ones_like(v)) + TAG.get('HSP_h')

## Plot da esfera
ax.plot_wireframe(x, y, z, lw = 0.4, color = 'black', alpha = 0.5)

## Ajustes nos eixos
ax.set_xlim(20,45)
ax.set_ylim(-10,15)
ax.set_zlim(-10,15)

```

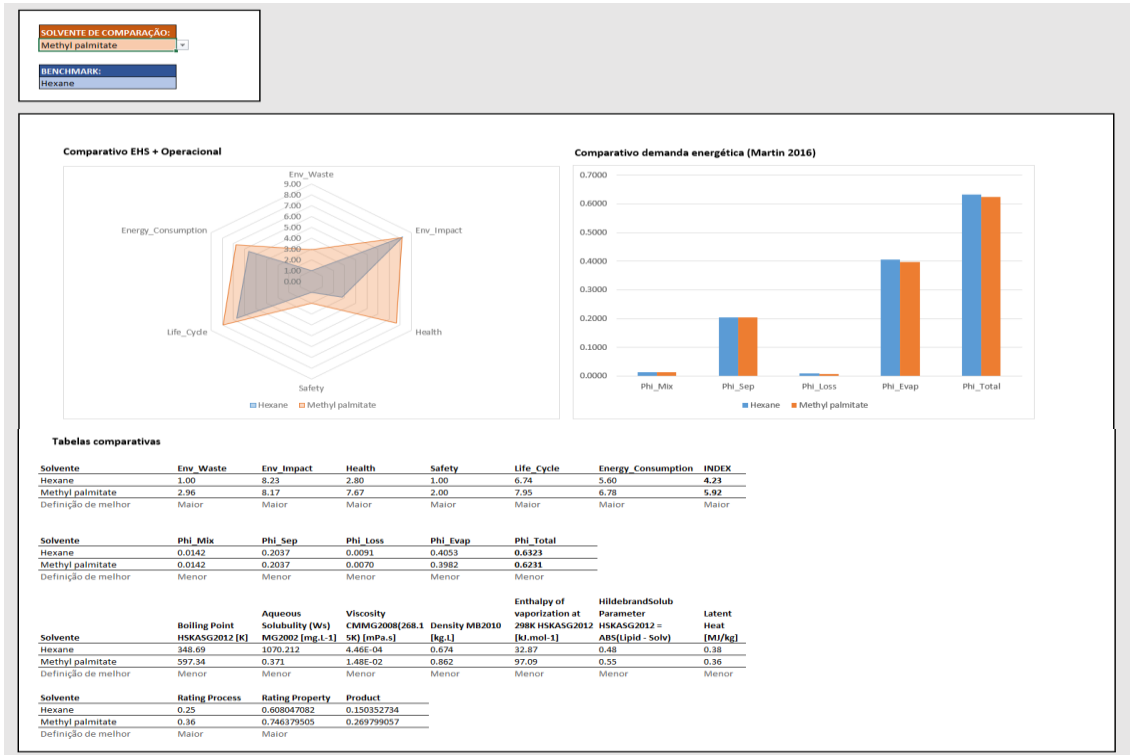
```
## Definição de títulos dos eixos e do gráfico
ax.set_xlabel(r'$2\delta d$')
ax.set_ylabel(r'$\delta p$')
ax.set_zlabel(r'$\delta h$')
#ax.set_title('Esfera de solubilidade do lipídio da microalga (utilizando R0 do Óleo de Palma)', fontsize =
14,fontweight='bold')

if save == 'off':
    pass
else:
    fig.savefig('Esfera_Hansen_Palma.png', dpi=150)

plt.show()
```


8.2. Painel de comparação de solventes

Figura 19 - Painel de comparação de solventes construído no presente trabalho (amostra).



Fonte: Próprio autor.

8.3. Algoritmo do método TOPSIS

Algoritmo TOPSIS

0. Dada uma matriz A de i candidatos e j atributos. Cada atributo pode ter um peso W, definido por quem conduz a análise:

$$A = \begin{pmatrix} x_{11} & \cdots & x_{1j} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{i1} & \cdots & x_{ij} \end{pmatrix}$$

$$W = (w_1 \dots w_j)$$

1. Construir matriz normalizada A':

$$A' = \begin{pmatrix} r_{11} & \cdots & r_{1j} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{i1} & \cdots & r_{ij} \end{pmatrix}$$

Em que:

$$r_{ij} = \frac{x_{ij}}{\sqrt{\sum_{i=1}^m x_{ij}^2}}, \forall j$$

2. Construir matriz normalizada com pesos atribuídos A'':

$$v_{ij} = r_{ij}w_j, \forall i, j$$

$$A'' = \begin{pmatrix} v_{11} & \cdots & v_{1j} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ v_{i1} & \cdots & v_{ij} \end{pmatrix}$$

3. Determinação da solução ideal (B) e a não ideal (W):

$$B = \{(\max v_{ij}|i \in I), (\min v_{ij}|i \in I'); \forall j\} = \{v_1^+ \dots v_{1j}^+\}$$

$$W = \{(\max v_{ij}|i \in I), (\min v_{ij}|i \in I'); \forall j\} = \{v_1^- \dots v_{1j}^-\}$$

Cada atributo terá dentro dos candidatos o melhor e o pior valor. O melhor valor pode ser o maior número, ou o menor, dependendo da característica do atributo.

4. Calcular a distância do valor em relação a melhor e a pior solução:

$$S^+ = \sqrt{\sum_{i=1}^n (v_{ij} - v_i^+)^2}; \forall j$$

$$S^- = \sqrt{\sum_{i=1}^n (v_{ij} - v_i^-)^2}; \forall j$$

5. Calcular a distância relativa da solução ideal:

$$C_j^+ = \frac{S_j^-}{S_j^- + S_j^+}$$

6. Classificar candidatos com base no C_j^+
7. Fim.

8.4. Análise financeira das unidades de extração de lipídio

Para cada equipamento foi calculado o custo de capital levando-se em consideração a sua dimensão (capacidade). Os parâmetros foram consultados no Turton et al. (1998), conforme Tabela 27.

Tabela 27 - Parâmetros para estimativas do custo de equipamento.

Nome Turton	Nome análise	K1	K2	K3	Min	Max	Fator material (FM)	Fator pressão (Fp)	B1	B2	F _{BM}
Centrifugal pump	Bomba centrífuga	3.3892	0.0536	0.1538	1	300	1.6	1	1.89	1.35	4.05
Kettle reboiler	Refervedor	4.4646	- 0.5277	0.3955	10	100	1	1	1.63	1.66	3.29
U-tube	Condensador	4.1884	- 0.2503	0.1974	10	100 0	1	1	1.63	1.66	3.29
Process vessel H	Horizontal	3.5565	0.3776	0.0905	0.1	628	1	1	1.49	1.52	3.01
Process vessel V	Vertical	3.4974	0.4483	0.1074	0.3	520	1	1	2.25	1.82	4.07
Centrifugal radial fan	Soprador	3.3591	- 0.3533	0.4477	1	100	1	1	1.89	1.35	3.24

Fonte: Próprio autor.

Os custos e preços dos equipamentos foram ajustados para o ano de 2019 utilizando o CEPCI, conforme mostrado na Tabela 28.

Tabela 28 - Parâmetros de ajuste de custos.

Índice	Valor
CEPCI 2019	607.5
CEPCI 2001	397

Fonte: Próprio autor.

Em seguida, foi feita a estimativa do custo de cada equipamento, com base na equação 19. O custo total de capital da planta foi estimado pelas equações 20 e 21. Para o custo operacional, foram calculados o custo de mão de obra, de matéria-prima e de utilidades, pelas equações 24, 22 e 23, respectivamente.

$$\log_{10} C_p^0 = K_1 + K_2 \log_{10} A + 2 K_3 (\log_{10} A) \quad (19)$$

$$C_{BM} = C_P^0 (B_1 + B_2 F_p F_M) \quad (20)$$

$$FCI = 1,18 \sum C_{BM,i} \quad (21)$$

$$C_{RM} = 330 \cdot 24 \cdot \left(C_{solv} \left(\frac{US\$}{kg} \right) \cdot m_{solv} + C_{paste} \left(\frac{US\$}{kg} \right) \cdot m_{paste} \right) \quad (22)$$

$$C_{UT} = C_{energia}(US\$/ano) + C_{vapor}(US\$/ano) + C_{refrigeração}(US\$/ano) \quad (23)$$

$$C_{OL} = US\$ 64.324,96 \cdot 4,5 \cdot (6,29 + 0,23 N_{np})^{0,5} \quad (24)$$

$$COM = 0,280FCI + 2,73C_{OL} + 1,23(C_{UT} + C_{RM}) \quad (25)$$

$$Total\ Costs = C_{RM} + C_{UT} + 2,215C_{OL} + 0,190COM + 1,146FCI + 0,10FCI \quad (26)$$

$$OPEX = Total\ Costs \quad (27)$$

$$CAPEX = FCI \quad (28)$$

$$Revenue = C_{oil} \left(\frac{US\$}{kg} \right) \cdot m_{oil} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \text{Custo direto fabricação} \\ = C_{RM} + C_{UT} + 1,33C_{OL} + 0,003COM + 0,0069FCI \end{aligned} \quad (30)$$

$$\text{Custo fixo de fabricação} = 0,708C_{OL} + 0,068FCI \quad (31)$$

$$\text{Custos gerais de fabricação} = 0,177C_{OL} + 0,009FCI + 0,16COM \quad (32)$$

$$\text{Depreciação} = 0,10FCI \quad (33)$$

O custo operacional foi estimado pelas equações 25 e 26. Com isso, tem-se o CAPEX (equação 28) e o OPEX (equação 27) da unidade de extração de óleo de microalga. É possível calcular a receita por meio da equação 29 e construir um fluxo de caixa de 20 anos de operação e 2 anos de construção (40% do CAPEX no ano 1 e 60% do CAPEX no ano 2).

O fluxo é trazido a valor presente utilizando uma taxa de desconto de 7,55%, dentro da realidade do mercado. O OPEX do fluxo de caixa é segmentado nas 4 componentes das equações 30-33.

Figura 20 - Projeção de 10 anos da unidade de extração utilizando hexano como solvente. Premissas de preço de venda do óleo de microalga de US\$ 2,07/kg. Exibição dos 12 primeiros anos por espaço.

Fluxo de caixa de venda de produtos																										
TMA	7.55%																									
Ano	Construção		Operação																							
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12													
Receita (+)	-	-	41,814,968	41,814,968	41,814,968	41,814,968	41,814,968	41,814,968	41,814,968	41,814,968	41,814,968	41,814,968	41,814,968													
Custos e despesas totais (-)	-	-	74,989,670	74,989,670	74,989,670	74,989,670	74,989,670	74,989,670	74,989,670	74,989,670	74,989,670	74,989,670	74,989,670													
Custos diretos de fabricação	-	-	62,285,544	62,285,544	62,285,544	62,285,544	62,285,544	62,285,544	62,285,544	62,285,544	62,285,544	62,285,544	62,285,544													
Custos fixos de fabricação	-	-	590,373	590,373	590,373	590,373	590,373	590,373	590,373	590,373	590,373	590,373	590,373													
Despesas gerais de fabricação	-	-	12,113,753	12,113,753	12,113,753	12,113,753	12,113,753	12,113,753	12,113,753	12,113,753	12,113,753	12,113,753	12,113,753													
Depreciação (-)	-	-	64,513	64,513	64,513	64,513	64,513	64,513	64,513	64,513	64,513	64,513	-													
Lucro bruto (=)	-	-	33,239,215	33,239,215	33,239,215	33,239,215	33,239,215	33,239,215	33,239,215	33,239,215	33,239,215	33,239,215	33,174,702													
Lucro líquido (=)	-	-	33,239,215	33,239,215	33,239,215	33,239,215	33,239,215	33,239,215	33,239,215	33,239,215	33,239,215	33,239,215	33,174,702													
CAPEX (-)	258,051	387,076	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-													
Depreciação (+)	-	-	64,513	64,513	64,513	64,513	64,513	64,513	64,513	64,513	64,513	64,513	-													
Fluxo de caixa (=)	-	258,051	-	387,076	-	33,174,702	-	33,174,702	-	33,174,702	-	33,174,702	-	33,174,702												
Fator de desconto	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0												
Fluxo de caixa descontado (=)	-	258,051	-	359,903	-	28,680,466	-	26,667,100	-	24,795,072	-	23,054,460	-	21,436,039	-	19,931,231	-	18,532,061	-	17,231,112	-	16,021,489	-	14,896,782	-	13,851,030
Fluxo de caixa acumulado descontado (=)	-	258,051	-	617,954	-	29,298,420	-	55,965,520	-	80,760,592	-	103,815,053	-	125,251,092	-	145,182,323	-	163,714,384	-	180,945,496	-	196,966,985	-	211,863,768	-	225,714,797
VPL (US\$)	- 288,733,911.87																									
Recovery factor (CRF)	10.64%																									
TAC (US\$)	- 75,055,396.36																									
CAPEX anualizado (US\$)	- 65,725.94																									

Figura 21 - Projeção dos 10 anos restantes da unidade de extração utilizando hexano como solvente. Premissas de preço de venda do óleo de microalga de US\$ 2,07/kg.

Fluxo de caixa de venda de produtos										
TMA										
Ano	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Receita (+)	41.814.968	41.814.968	41.814.968	41.814.968	41.814.968	68.972.904	68.972.904	68.972.904	68.972.904	68.972.904
Custos e despesas totais (-)	74.989.670	74.989.670	74.989.670	74.989.670	74.989.670	74.989.670	74.989.670	74.989.670	74.989.670	74.989.670
Custos diretos de fabricação	62.285.544	62.285.544	62.285.544	62.285.544	62.285.544	62.285.544	62.285.544	62.285.544	62.285.544	62.285.544
Custos fixos de fabricação	590.373	590.373	590.373	590.373	590.373	590.373	590.373	590.373	590.373	590.373
Despesas gerais de fabricação	12.113.753	12.113.753	12.113.753	12.113.753	12.113.753	12.113.753	12.113.753	12.113.753	12.113.753	12.113.753
Depreciação (-)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lucro bruto (=)	- 33.174.702	- 33.174.702	- 33.174.702	- 33.174.702	- 33.174.702	- 6.016.766	- 6.016.766	- 6.016.766	- 6.016.766	- 6.016.766
Lucro líquido (=)	- 33.174.702	- 33.174.702	- 33.174.702	- 33.174.702	- 33.174.702	- 6.016.766	- 6.016.766	- 6.016.766	- 6.016.766	- 6.016.766
CAPEX (-)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Depreciação (+)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluxo de caixa (=)	- 33.174.702	- 33.174.702	- 33.174.702	- 33.174.702	- 33.174.702	- 6.016.766	- 6.016.766	- 6.016.766	- 6.016.766	- 6.016.766
Fator de desconto	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fluxo de caixa descontado (=)	- 12.878.689	- 11.974.606	- 11.133.990	- 10.352.385	- 9.625.648	- 1.623.214	- 1.509.264	- 1.403.314	- 1.304.801	- 1.213.205
Fluxo de caixa acumulado descontado (=)	- 238.593.486	- 250.568.092	- 261.702.081	- 272.054.466	- 281.680.114	- 283.303.328	- 284.812.592	- 286.215.906	- 287.520.707	- 288.733.912
VPL (US\$)										
Recovery factor (CRF)										
TAC (US\$)										
CAPEX anualizado (US\$)										

/

Figura 22 - Projeção de 10 anos da unidade de extração utilizando limoneno como solvente. Premissas de preço de venda do óleo de microalga de US\$ 2,07/kg. Exibição dos 12 primeiros anos por espaço.

Fluxo de caixa de venda de produtos													
TMA	7.55%												
Ano	Construção		Operação										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Receita (+)	-	-	37,715,431.96	37,715,431.96	37,715,431.96	37,715,431.96	37,715,431.96	37,715,431.96	37,715,431.96	37,715,431.96	37,715,431.96	37,715,431.96	37,715,431.96
Custos e despesas totais (-)	-	-	78,307,280.68	78,307,280.68	78,307,280.68	78,307,280.68	78,307,280.68	78,307,280.68	78,307,280.68	78,307,280.68	78,307,280.68	78,307,280.68	78,307,280.68
Custos diretos de fabricação	-	-	65,033,588.42	65,033,588.42	65,033,588.42	65,033,588.42	65,033,588.42	65,033,588.42	65,033,588.42	65,033,588.42	65,033,588.42	65,033,588.42	65,033,588.42
Custos fixos de fabricação	-	-	620,844.89	620,844.89	620,844.89	620,844.89	620,844.89	620,844.89	620,844.89	620,844.89	620,844.89	620,844.89	620,844.89
Despesas gerais de fabricação	-	-	12,652,847.38	12,652,847.38	12,652,847.38	12,652,847.38	12,652,847.38	12,652,847.38	12,652,847.38	12,652,847.38	12,652,847.38	12,652,847.38	12,652,847.38
Depreciação (-)	-	-	109,323.57	109,323.57	109,323.57	109,323.57	109,323.57	109,323.57	109,323.57	109,323.57	109,323.57	109,323.57	-
Lucro bruto (=)	-	-	40,701,172.29	40,701,172.29	40,701,172.29	40,701,172.29	40,701,172.29	40,701,172.29	40,701,172.29	40,701,172.29	40,701,172.29	40,701,172.29	40,591,848.72
Lucro líquido (=)	-	-	40,701,172.29	40,701,172.29	40,701,172.29	40,701,172.29	40,701,172.29	40,701,172.29	40,701,172.29	40,701,172.29	40,701,172.29	40,701,172.29	40,591,848.72
Depreciação (+)	-	-	109,323.57	109,323.57	109,323.57	109,323.57	109,323.57	109,323.57	109,323.57	109,323.57	109,323.57	109,323.57	-
CAPEX (-)	437,294.29	655,941.43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluxo de caixa (=)	- 437,294.29	- 655,941.43	- 40,591,848.72	- 40,591,848.72	- 40,591,848.72	- 40,591,848.72	- 40,591,848.72	- 40,591,848.72	- 40,591,848.72	- 40,591,848.72	- 40,591,848.72	- 40,591,848.72	- 40,591,848.72
Fator de desconto	1	0.929800093	0.864528213	0.803838413	0.747409031	0.694940986	0.646156194	0.600796089	0.558620259	0.519405169	0.482942975	0.449040423	0.417517827
Fluxo de caixa descontado (=)	- 437,294.29	- 609,894.40	- 35,092,798.43	- 32,629,287.25	- 30,338,714.32	- 28,208,939.39	- 26,228,674.47	- 24,387,423.96	- 22,675,429.07	- 21,083,616.05	- 19,603,548.17	- 18,227,380.91	- 16,947,820.46
Fluxo de caixa acumulado descontado (=)	- 437,294.29	- 1,047,188.69	- 36,139,987.13	- 68,769,274.37	- 99,107,988.69	- 127,316,928.08	- 153,545,602.55	- 177,933,026.51	- 200,608,455.58	- 221,692,071.63	- 241,295,619.80	- 259,523,000.71	- 276,470,821.17
VPL (US\$)	- 392,536,909.06												
Recovery factor (CRF)	10.64%												
TAC (US\$)	- 78,418,660.23												
CAPEX anualizado (US\$)	- 111,379.55												

Figura 23 - Projeção de 10 anos restantes da unidade de extração utilizando limoneno como solvente. Premissas de preço de venda do óleo de microalga de US\$ 2,07/kg.

Fluxo de caixa de venda de produtos										
TMA										
Ano	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Receita (+)	37.715.431,96	37.715.431,96	37.715.431,96	37.715.431,96	37.715.431,96	37.715.431,96	37.715.431,96	37.715.431,96	37.715.431,96	37.715.431,96
Custos e despesas totais (-)	78.307.280,68	78.307.280,68	78.307.280,68	78.307.280,68	78.307.280,68	78.307.280,68	78.307.280,68	78.307.280,68	78.307.280,68	78.307.280,68
Custos diretos de fabricação	65.033.588,42	65.033.588,42	65.033.588,42	65.033.588,42	65.033.588,42	65.033.588,42	65.033.588,42	65.033.588,42	65.033.588,42	65.033.588,42
Custos fixos de fabricação	620.844,89	620.844,89	620.844,89	620.844,89	620.844,89	620.844,89	620.844,89	620.844,89	620.844,89	620.844,89
Despesas gerais de fabricação	12.652.847,38	12.652.847,38	12.652.847,38	12.652.847,38	12.652.847,38	12.652.847,38	12.652.847,38	12.652.847,38	12.652.847,38	12.652.847,38
Depreciação (-)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lucro bruto (=)	- 40.591.848,72	- 40.591.848,72	- 40.591.848,72	- 40.591.848,72	- 40.591.848,72	- 40.591.848,72	- 40.591.848,72	- 40.591.848,72	- 40.591.848,72	- 40.591.848,72
Lucro líquido (=)	- 40.591.848,72	- 40.591.848,72	- 40.591.848,72	- 40.591.848,72	- 40.591.848,72	- 40.591.848,72	- 40.591.848,72	- 40.591.848,72	- 40.591.848,72	- 40.591.848,72
Depreciação (+)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CAPEX (-)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluxo de caixa (=)	- 40.591.848,72	- 40.591.848,72	- 40.591.848,72	- 40.591.848,72	- 40.591.848,72	- 40.591.848,72	- 40.591.848,72	- 40.591.848,72	- 40.591.848,72	- 40.591.848,72
Fator de desconto	0,388208114	0,360955941	0,335616867	0,312056594	0,29015025	0,26978173	0,250843077	0,233233917	0,216860917	0,201637301
Fluxo de caixa descontado (=)	- 15.758.085,04	- 14.651.868,94	- 13.623.309,10	- 12.666.954,07	- 11.777.735,07	- 10.950.939,16	- 10.182.184,25	- 9.467.395,87	- 8.802.785,56	- 8.184.830,83
Fluxo de caixa acumulado descontado (=)	- 292.228.906,21	- 306.880.775,15	- 320.504.084,25	- 333.171.038,32	- 344.948.773,39	- 355.899.712,56	- 366.081.896,81	- 375.549.292,67	- 384.352.078,23	- 392.536.909,06
VPL (US\$)										
Recovery factor (CRF)										
TAC (US\$)										
CAPEX anualizado (US\$)										

Figura 24 - Projeção de 10 anos da unidade de extração utilizando palmitato de metila como solvente. Premissas de preço de venda do óleo de microalga de US\$ 2,07/kg. Exibição dos 12 primeiros anos por espaço.

Fluxo de caixa de venda de produtos													
TMA	7.55%												
Ano	Construção		Operação										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Receita (+)	-	-	37,871,064.00	37,871,064.00	37,871,064.00	37,871,064.00	37,871,064.00	37,871,064.00	37,871,064.00	37,871,064.00	37,871,064.00	37,871,064.00	37,871,064.00
Custos e despesas totais (-)	-	-	82,810,030.60	82,810,030.60	82,810,030.60	82,810,030.60	82,810,030.60	82,810,030.60	82,810,030.60	82,810,030.60	82,810,030.60	82,810,030.60	82,810,030.60
Custos diretos de fabricação	-	-	68,776,714.49	68,776,714.49	68,776,714.49	68,776,714.49	68,776,714.49	68,776,714.49	68,776,714.49	68,776,714.49	68,776,714.49	68,776,714.49	68,776,714.49
Custos fixos de fabricação	-	-	652,074.80	652,074.80	652,074.80	652,074.80	652,074.80	652,074.80	652,074.80	652,074.80	652,074.80	652,074.80	652,074.80
Despesas gerais de fabricação	-	-	13,381,241.31	13,381,241.31	13,381,241.31	13,381,241.31	13,381,241.31	13,381,241.31	13,381,241.31	13,381,241.31	13,381,241.31	13,381,241.31	13,381,241.31
Depreciação (-)	-	-	155,249.91	155,249.91	155,249.91	155,249.91	155,249.91	155,249.91	155,249.91	155,249.91	155,249.91	155,249.91	-
Lucro bruto (=)	-	-	-45,094,216.51	-45,094,216.51	-45,094,216.51	-45,094,216.51	-45,094,216.51	-45,094,216.51	-45,094,216.51	-45,094,216.51	-45,094,216.51	-45,094,216.51	-44,938,966.60
Lucro líquido (=)	-	-	-45,094,216.51	-45,094,216.51	-45,094,216.51	-45,094,216.51	-45,094,216.51	-45,094,216.51	-45,094,216.51	-45,094,216.51	-45,094,216.51	-45,094,216.51	-44,938,966.60
Depreciação (+)	-	-	155,249.91	155,249.91	155,249.91	155,249.91	155,249.91	155,249.91	155,249.91	155,249.91	155,249.91	155,249.91	-
CAPEX (-)	620,999.64	931,499.46	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluxo de caixa (=)	-620,999.64	-931,499.46	-44,938,966.60	-44,938,966.60	-44,938,966.60	-44,938,966.60	-44,938,966.60	-44,938,966.60	-44,938,966.60	-44,938,966.60	-44,938,966.60	-44,938,966.60	-44,938,966.60
Fator de desconto	1	0.929800093	0.864528213	0.803838413	0.747409031	0.694940986	0.646156194	0.600796089	0.558620259	0.519405169	0.482942975	0.449040423	0.417517827
Fluxo de caixa descontado (=)	-620,999.64	-866,108.29	-38,851,004.49	-36,123,667.58	-33,587,789.48	-31,229,929.78	-29,037,591.61	-26,999,155.38	-25,103,817.18	-23,341,531.55	-21,702,958.21	-20,179,412.56	-18,762,819.67
Fluxo de caixa acumulado descontado (=)	-620,999.64	-1,487,107.93	-40,338,112.42	-76,461,780.00	-110,049,569.48	-141,279,499.26	-170,317,090.87	-197,316,246.25	-222,420,063.44	-245,761,594.99	-267,464,553.20	-287,643,965.76	-306,406,785.43
VPL (US\$)	-434,902,781.83												
Recovery factor (CRF)	10.64%												
TAC (US\$)	-82,968,200.20												
CAPEX anualizado (US\$)	-158,169.60												

Figura 25 - Projeção de 10 anos restantes da unidade de extração utilizando palmitato de metila como solvente. Premissas de preço de venda do óleo de microalga de US\$ 2,07/kg.

Fluxo de caixa de venda de produtos										
TMA										
Ano	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Receita (+)	37.871.064,00	37.871.064,00	37.871.064,00	37.871.064,00	37.871.064,00	37.871.064,00	37.871.064,00	37.871.064,00	37.871.064,00	37.871.064,00
Custos e despesas totais (-)	82.810.030,60	82.810.030,60	82.810.030,60	82.810.030,60	82.810.030,60	82.810.030,60	82.810.030,60	82.810.030,60	82.810.030,60	82.810.030,60
Custos diretos de fabricação	68.776.714,49	68.776.714,49	68.776.714,49	68.776.714,49	68.776.714,49	68.776.714,49	68.776.714,49	68.776.714,49	68.776.714,49	68.776.714,49
Custos fixos de fabricação	652.074,80	652.074,80	652.074,80	652.074,80	652.074,80	652.074,80	652.074,80	652.074,80	652.074,80	652.074,80
Despesas gerais de fabricação	13.381.241,31	13.381.241,31	13.381.241,31	13.381.241,31	13.381.241,31	13.381.241,31	13.381.241,31	13.381.241,31	13.381.241,31	13.381.241,31
Depreciação (-)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lucro bruto (=)	- 44.938.966,60	- 44.938.966,60	- 44.938.966,60	- 44.938.966,60	- 44.938.966,60	- 44.938.966,60	- 44.938.966,60	- 44.938.966,60	- 44.938.966,60	- 44.938.966,60
Lucro líquido (=)	- 44.938.966,60	- 44.938.966,60	- 44.938.966,60	- 44.938.966,60	- 44.938.966,60	- 44.938.966,60	- 44.938.966,60	- 44.938.966,60	- 44.938.966,60	- 44.938.966,60
Depreciação (+)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CAPEX (-)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluxo de caixa (=)	- 44.938.966,60	- 44.938.966,60	- 44.938.966,60	- 44.938.966,60	- 44.938.966,60	- 44.938.966,60	- 44.938.966,60	- 44.938.966,60	- 44.938.966,60	- 44.938.966,60
Fator de desconto	0,388208114	0,360955941	0,335616867	0,312056594	0,29015025	0,26978173	0,250843077	0,233233917	0,216860917	0,201637301
Fluxo de caixa descontado (=)	- 17.445.671,48	- 16.220.986,96	- 15.082.275,19	- 14.023.500,87	- 13.039.052,41	- 12.123.712,15	- 11.272.628,68	- 10.481.291,19	- 9.745.505,53	- 9.061.371,95
Fluxo de caixa acumulado descontado (=)	- 323.852.456,91	- 340.073.443,87	- 355.155.719,06	- 369.179.219,93	- 382.218.272,34	- 394.341.984,48	- 405.614.613,16	- 416.095.904,36	- 425.841.409,89	- 434.902.781,83
VPL (US\$)										
Recovery factor (CRF)										
TAC (US\$)										
CAPEX anualizado (US\$)										

Tabela 30 - SMILES dos solventes selecionados para estudo.

(continua)

Solvente	Smiles
p-cymene	<chem>c1cc(ccc1C(C)C)C</chem>
1,3-Dioxan-5-ol	<chem>C1C(COCO1)O</chem>
1,3-Dioxolane	<chem>O1CCOC1</chem>
1,3-Dioxolane-4-methanol	<chem>C1C(OCO1)CO</chem>
1,3-Propanediol	<chem>OCCCO</chem>
1,4-Cineol	<chem>CC(C)C12CCC(O1)(CC2)C</chem>
1,8-Cineol	<chem>O2C1(CCC(CC1)C2(C)C)C</chem>
1-Butanol	<chem>CCCCO</chem>
1-Decanol	<chem>OCCCCCCCCC</chem>
1-Octanol	<chem>CCCCCCCCO</chem>
2-Furfuraldehyde	<chem>c1cc(oc1)C=O</chem>
2-Methyltetrahydrofuran	<chem>O1C(C)CCC1</chem>
2-Pyrrolidone	<chem>O=C1NCCC1</chem>
3-Butyl-1-methylimidazolium	<chem>CCCCN1C=C[N+](=C1)C</chem>
3-Hydroxypropionic acid	<chem>C(CO)C(=O)O</chem>
3-Methoxy-3-methyl-1-butanol	<chem>CC(C)(CCO)OC</chem>
5-(Hydroxymethyl)furfural	<chem>C1=C(OC(=C1)C=O)CO</chem>
Acetic acid	<chem>CC(O)=O</chem>
Acetone	<chem>CC(=O)C</chem>
Benzyl alcohol	<chem>c1ccc(cc1)CO</chem>
Benzyl benzoate	<chem>O=C(OCc1ccccc1)c2ccccc2</chem>
Butanone	<chem>CCC(=O)C</chem>
Butyl acetate	<chem>CCCCOC(=O)C</chem>
Butyl laurate	<chem>CCCCCCCCCCCC(=O)OCCCC</chem>
Butyl myristate	<chem>CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)OCCCC</chem>
Butyl palmitate	<chem>CCCCCCCCCCCCCCCCCC(=O)OCCCC</chem>
Butyl stearate	<chem>CCCCCCCCCCCCCCCCCC(=O)OCCCC</chem>
Caprylic acid diethanolamide	<chem>CCCCCCCC(=O)N(CCO)CCO</chem>
Cyclohexane	<chem>C1CCCCC1</chem>
Cyclopentyl methyl ether	<chem>COC1CCCC1</chem>
Decamethylcyclopentasiloxane	<chem>C[Si]1(O[Si](O[Si](O[Si](O[Si](O1)(C)C)(C)C)(C)C)(C)C)C</chem>
Dibutyl sebacate	<chem>CCCCOC(=O)CCCCCCCC(=O)OCCCC</chem>
Dihydromyrcenol (2 tipos)	<chem>CC(CCCC(C)(C)O)C=C</chem>
Diisoamyl succinate	<chem>CC(C)CCOC(=O)CCC(=O)OCCC(C)C</chem>
Diisobutyl glutarate	<chem>CC(C)COC(=O)CCCC(=O)OCC(C)C</chem>
Diisooctyl succinate	<chem>CC(C)CCCCCOC(=O)CCC(=O)OCCCCC(C)C</chem>
Dimethyl 2-methyl glutarate	<chem>CC(CCC(=O)OC)C(=O)OC</chem>
Dimethyl glutarate	<chem>COC(=O)CCCC(=O)OC</chem>
Dimethyl isosorbide	<chem>COC1COC2C1OCC2OC</chem>
Dioctyl succinate (2 tipos)	<chem>CCCCCCCCOC(=O)CCC(=O)OCCCCCCCC</chem>
D-Limonene	<chem>CC1=CCC(CC1)C(=C)C</chem>
Ethanol	<chem>CCO</chem>
Ethyl acetate	<chem>CCOC(=O)C</chem>
Ethyl ether	<chem>CCOCC</chem>

Solvente	Smiles
Ethyl lactate	<chem>CCOC(=O)C(C)O</chem>
Ethyl laurate	<chem>CCCCCCCCCCCC(=O)OCC</chem>
Ethyl linoleate	<chem>CCCCCC=CCC=CCCCCCCC(=O)OCC</chem>
Ethyl linolenate	<chem>CCC=CCC=CCC=CCCCCCCC(=O)OCC</chem>
Ethyl myristate	<chem>CCCCCCCCCCCC(=O)OCC</chem>
Ethyl oleate	<chem>CCCCCCCC=CCCCCCCC(=O)OCC</chem>
Ethyl palmitate	<chem>CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)OCC</chem>
Ethylene dichloride	<chem>C1CC1</chem>
Ethylene glycol	<chem>C(CO)O</chem>
Furfuryl alcohol	<chem>C1=COC(=C1)CO</chem>
Geraniol	<chem>CC(=CCCC(=CCO)C)C</chem>
Geranyl acetate	<chem>CC(=CCCC(=CCOC(=O)C)C)C</chem>
Glycerol	<chem>C(C(CO)O)O</chem>
Glycerol carbonate	<chem>C1C(OC(=O)O1)CO</chem>
Glycerol triacetate	<chem>CC(=O)OCC(COC(=O)C)OC(=O)C</chem>
Glycerol-1,2,3-tributyl ether	<chem>CCCCOCC(COCCC)OCCCC</chem>
Glycerol-1,2,3-triethyl ether	<chem>CCOCC(COCC)OCC</chem>
Glycerol-1,2,3-trimethyl ether	<chem>COCC(COC)OC</chem>
Glycerol-1,2-dimethyl ether	<chem>COCC(CO)OC</chem>
Glycerol-1,3-diethyl ether	<chem>CCOCC(COCC)O</chem>
Glycerol-1,3-dimethyl ether	<chem>COCC(COC)O</chem>
Hexane	<chem>CCCCCC</chem>
Isoamyl acetate	<chem>CC(C)CCOC(=O)C</chem>
Isoamyl alcohol	<chem>CC(C)CCO</chem>
Isobutyl acetate	<chem>CC(C)COC(=O)C</chem>
Isobutyl alcohol	<chem>CC(C)CO</chem>
Isodecane	<chem>CC(C)CCCCCCCCOC(OCCCCCCCC(C)C)OCCCCCCCC(C)C</chem>
Isopropyl acetate	<chem>CC(C)CC(=O)[O-]</chem>
Isopropyl alcohol	<chem>CC(O)C</chem>
Isopropyl palmitate	<chem>CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)OC(C)C</chem>
Methanol	<chem>CO</chem>
Methyl abietate	<chem>CC(C)C1=CC2=CCC3C(C2CC1)(CCCC3(C)C(=O)OC)C</chem>
Methyl acetate	<chem>O=C(OC)C</chem>
Methyl laurate	<chem>CCCCCCCCCCCC(=O)OC</chem>
Methyl linoleate	<chem>CCCCCC=CCC=CCCCCCCC(=O)OC</chem>
Methyl linolenate	<chem>CCC=CCC=CCC=CCCCCCCC(=O)OC</chem>
Methyl myristate	<chem>CCCCCCCCCCCC(=O)OC</chem>
Methyl oleate	<chem>CCCCCCCC=CCCCCCCC(=O)OC</chem>
Methyl palmitate	<chem>CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)OC</chem>
Methyl ricinoleate	<chem>CCCCCCC(CC=CCCCCCCC(=O)OC)O</chem>
Methyl stearate	<chem>CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)OC</chem>
N,N-Diethylolcapramide	<chem>CCCCCCCC(=O)N(CCO)CCO</chem>
N,N-Dimethyldecanamide	<chem>CCCCCCCC(=O)N(C)C</chem>
N,N-Dimethyloctanamide	<chem>CCCCCCC(=O)N(C)C</chem>
Nopol	<chem>CC1(C2CC=C(C1C2)CCO)C</chem>
n-Propyl acetate	<chem>CCCOC(=O)C</chem>
Oleic acid	<chem>CCCCCCCC=CCCCCCCC(=O)O</chem>

Solvente	Smiles
Oleyl alcohol	<chem>CCCCCCCCC=CCCCCCCCCO</chem>
p-Cymene	<chem>CC1=CC=C(C=C1)C(C)C</chem>
Perfluorooctane	<chem>C(C(C(C(C(F)(F)F)(F)F)(F)F)(F)F)(C(C(C(F)(F)F)(F)F)(F)F)(F)F)</chem>
Propionic acid	<chem>CCC(=O)O</chem>
Propylene carbonate	<chem>CC1COC(=O)O1</chem>
Propylene glycol	<chem>CC(CO)O</chem>
Ricinoleic acid	<chem>CCCCCCC(CC=CCCCCCCCC(=O)O)O</chem>
Solketal	<chem>CC1(OCC(O1)CO)C</chem>
Terpinolene	<chem>CC1=CCC(=C(C)C)CC1</chem>
Tetrachloromethane	<chem>C(Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
Tetrahydrofurfuryl(ic) alcohol	<chem>C1CC(OC1)CO</chem>
Tributyl citrate	<chem>CCCCOC(=O)CC(CC(=O)OCCCC)(C(=O)OCCCC)O</chem>
Trichloroethylene	<chem>ClC=C(Cl)Cl</chem>
Triethyl citrate	<chem>CCOC(=O)CC(CC(=O)OCC)(C(=O)OCC)O</chem>
±-Pinene	<chem>CC1=CCC2CC1C2(C)C</chem>
±-Terpineol	<chem>CC1=CCC(CC1)C(C)(C)O</chem>
²-Farnesene	<chem>CC(=CCCC(=CCCC(=C)C=C)C)C</chem>
²-Myrcene	<chem>CC(=CCCC(=C)C=C)C</chem>
²-Pinene	<chem>CC1(C2CCC(=C)C1C2)C</chem>
²-Terpineol	<chem>CC(=C)C1CCC(CC1)(C)O</chem>

Fonte: Próprio autor

8.6. Tabela com propriedades dos compostos utilizados (TAGs e solventes).

Tabela 31 - Propriedades dos triacilgliceróis estimadas pelo software IBSS®.

TAG code	Molar Fraction	Mass Fraction	Molecular Weight [g/mol]	HSP_d MB2010	HSP_p MB2010	HSP_h MB2010	Density MB2010
PamDPaDPa	0.1808	0.1791	803.31	16.3	3.4	3.4	0.919
PamPamDPa	0.1578	0.1567	805.32	16.4	3.1	4.2	0.915
DPaDPaDPa	0.1035	0.1023	801.29	16.3	3.6	2.6	0.923
DPaPamDPa	0.0904	0.0895	803.31	16.3	3.4	3.4	0.919
PamDPaPam	0.0789	0.0784	805.32	16.4	3.1	4.2	0.915
PamPamPam	0.0689	0.0686	807.34	16.6	2.7	4.9	0.911
DPaDPaD4A	0.0226	0.0237	851.35	16.2	3.9	0.9	0.930
DPaPamD4A	0.0197	0.0207	853.37	16.1	4.0	1.6	0.926
PamD4ADPa	0.0197	0.0207	853.37	16.1	4.0	1.6	0.926
PamDPaD4A	0.0197	0.0207	853.37	16.1	4.0	1.6	0.926
PamPamD4A	0.0172	0.0181	855.38	16.1	4.0	2.4	0.922
MyrDPaDPa	0.0163	0.0156	775.25	16.3	3.4	4.6	0.922
DPaDPaOle	0.0134	0.0137	829.35	16.2	3.7	2.8	0.920
MyrDPaPam	0.0143	0.0137	777.27	16.5	3.1	5.2	0.917
MyrPamDPa	0.0143	0.0137	777.27	16.5	3.1	5.2	0.917
PamMyrDPa	0.0143	0.0137	777.27	16.5	3.1	5.2	0.917
DPaPamOle	0.0117	0.012	831.36	16.3	3.5	3.6	0.916
MyrPamPam	0.0125	0.012	779.29	16.7	2.7	5.7	0.913
PamDPaOle	0.0117	0.012	831.36	16.3	3.5	3.6	0.916
PamOleDPa	0.0117	0.012	831.36	16.3	3.5	3.6	0.916

DPaD4ADPa	0.0113	0.0118	851.35	16.2	3.9	0.9	0.930
SteDPaDPa	0.0114	0.0116	831.36	16.3	3.3	4.7	0.917
PamPamOle	0.0102	0.0105	833.38	16.4	3.1	4.3	0.913
PamDPaSte	0.0099	0.0102	833.38	16.5	3.0	5.2	0.913
PamSteDPa	0.0099	0.0102	833.38	16.5	3.0	5.2	0.913
StePamDPa	0.0099	0.0102	833.38	16.5	3.0	5.2	0.913
PamD4APam	0.0086	0.0091	855.38	16.1	4.0	2.4	0.922
PamPamSte	0.0087	0.0089	835.39	16.7	2.5	5.7	0.909
DPaMyrDPa	0.0082	0.0078	775.25	16.3	3.4	4.6	0.922
DPaOleDPa	0.0067	0.0068	829.35	16.2	3.7	2.8	0.920
PamMyrPam	0.0062	0.006	779.29	16.7	2.7	5.7	0.913

Fonte: Próprio autor.

Tabela 32 - Propriedades dos solventes estimadas pelo software IBSS®.

ID	Solvente	Log(Ws) MG2002 [mg.L-1]	Density MB2010	Enthalpy of vaporization at 298K HSKASG2012 [kJ.mol ⁻¹]
1	p-cymene	1.83818	0.863719434	49.2203
2	1,3-Dioxan-5-ol	5.027235	1.178992072	67.4367
3	1,3-Dioxolane	4.756315	1.01617284	34.6439
4	1,3-Dioxolane-4-methanol	4.721925	1.176327684	64.3336
5	1,3-Propanediol	5.212735	1.045260989	72.7779
6	1,4-Cineol	3.008265	0.927001202	48.7021
7	1,8-Cineol	3.488335	0.924778177	49.8125
8	1-Butanol	4.310495	0.799600863	50.4215
9	1-Decanol	2.037785	0.826985371	79.2299
10	1-Octanol	2.795355	0.821128625	69.6271
11	2-Furfuraldehyde	-9999.9999	1.136920375	-9999.9999
12	2-Methyltetrahydrofuran	4.01727	0.86134	34.8289
13	2-Pyrrolidone	4.29628	1.086922095	55.8649
14	3-Butyl-1-methylimidazolium	-9999.9999	0.83416417	-9999.9999
15	3-Hydroxypropionic acid	5.34812	1.227220708	59.1419
16	3-Methoxy-3-methyl-1-butanol	4.5689	0.901418764	59.6076
17	5-(Hydroxymethyl)furfural	5.308575	1.249861249	70.4682
18	Acetic acid	5.20345	1.017830508	27.1827
19	Acetone	4.6844	0.794528044	24.8965
20	Benzyl alcohol	4.37957	1.044830918	63.8855
21	Benzyl benzoate	1.97484	1.123005291	83.4216
22	Butanone	4.731115	0.802973274	31.7659
23	Butyl acetate	3.60184	0.873383459	46.6159
24	Butyl laurate	-0.05186	0.858199465	92.29

25	Butyl myristate	-0.80943	0.857654507	101.8928
26	Butyl palmitate	-1.567	0.856972854	111.4956
27	Butyl stearate	-2.32457	0.85683522	121.0984
28	Caprylic acid diethanolamide	3.94185	1.029074733	137.217
29	Cyclohexane	4.04105	0.785826331	32.5727
30	Cyclopentyl methyl ether	4.512185	0.856809239	37.5428
31	Decamethylcyclopentasiloxane	-9999.9999	0.939371675	-9999.9999
32	Dibutyl sebacate	-0.10291	0.931751111	113.3023
33	Dihydromyrcenol (2 tipos)	3.514705	0.842420485	70.1471
34	Diisoamyl succinate	1.25862	0.947754952	89.1651
35	Diisobutyl glutarate	1.839655	0.952186282	84.3637
36	Diisooctyl succinate	-1.01409	0.920752688	117.9735
37	Dimethyl 2-methyl glutarate	3.86286	1.025889282	62.9881
38	Dimethyl glutarate	4.063725	1.044126467	60.4869
39	Dimethyl isosorbide	4.81638	1.0962618	62.1623
40	Dioctyl succinate (2 tipos)	-1.06273	0.924979746	122.9051
41	D-Limonene	2.98829	0.843056931	38.8515
42	Ethanol	5.068065	0.784821124	40.8187
43	Ethyl acetate	4.35941	0.889959596	37.0131
44	Ethyl ether	4.565965	0.733891089	27.283
45	Ethyl lactate	2.59604	1.034430823	64.3322
46	Ethyl laurate	0.70571	0.86244713	82.6872
47	Ethyl linoleate	-1.5773	0.878433941	108.9314
48	Ethyl linolenate	-1.58245	0.890441604	107.6493
49	Ethyl myristate	-0.05186	0.861659946	92.29
50	Ethyl oleate	-1.57215	0.868107353	110.2135
51	Ethyl palmitate	-0.80943	0.860508167	101.8928
52	Ethylene dichloride	3.78771	1.243140704	35.3543

53 Ethylene glycol	5.25101	1.098548673	62.3454
54 Furfuryl alcohol	5.006205	1.127597701	59.1632
55 Geraniol	1.324895	0.874450113	75.616
56 Geranyl acetate	0.61624	0.90581449	71.8104
57 Glycerol	5.1197	1.293455056	86.4401
58 Glycerol carbonate	4.57298	1.419326923	78.8727
59 Glycerol triacetate	3.908165	1.14123954	83.9535
60 Glycerol-1,2,3-tributyl ether	2.02171	0.869799599	85.9036
61 Glycerol-1,2,3-triethyl ether	4.29442	0.893340091	57.0952
62 Glycerol-1,2,3-trimethyl ether	5.281105	0.911514946	48.1561
63 Glycerol-1,2-dimethyl ether	5.43659	0.988059211	-9999.9999
64 Glycerol-1,3-diethyl ether	5.72642	0.951232349	-9999.9999
65 Glycerol-1,3-dimethyl ether	6.4341	0.981601307	-9999.9999
66 Hexane	3.02947	0.674319249	32.8665
67 Isoamyl acetate	3.247375	0.867913333	48.9515
68 Isoamyl alcohol	3.95603	0.80355515	52.7571
69 Isobutyl acetate	3.62616	0.867513069	44.1501
70 Isobutyl alcohol	4.334815	0.791912393	47.9557
71 Isodecane	-3.96589	0.857079724	155.3286
72 Isopropyl acetate	-9999.9999	0.914330922	-9999.9999
73 Isopropyl alcohol	5.26873	0.784543081	44.2226
74 Isopropyl palmitate	-1.163895	0.858530342	104.2284
75 Methanol	5.44685	0.762904762	36.0173
76 Methyl abietate	0.887355	1.003122029	88.9293
77 Methyl acetate	4.738195	0.900109356	32.2117
78 Methyl laurate	1.084495	0.864310484	77.8858
79 Methyl linoleate	-1.198515	0.880355755	104.13
80 Methyl linolenate	-1.203665	0.893016794	102.8479

81	Methyl myristate	0.326925	0.862951228	87.4886
82	Methyl oleate	-1.193365	0.869486804	105.4121
83	Methyl palmitate	-0.430645	0.861602421	97.0914
84	Methyl ricinoleate	-0.05025	0.920996169	131.4048
85	Methyl stearate	-1.188215	0.860758362	106.6942
86	N,N-Diethylolcapramide	3.18428	1.006948758	146.8198
87	N,N-Dimethyldecanamide	2.47585	0.871613467	88.6543
88	N,N-Dimethyloctanamide	3.23342	0.874790603	79.0515
89	Nopol	3.256	0.974012888	72.095
90	n-Propyl acetate	3.980625	0.880456897	41.8145
91	Oleic acid	-0.86226	0.889102927	102.723
92	Oleyl alcohol	-0.997645	0.845888469	116.359
93	p-Cymene	1.83818	0.863719434	49.2203
94	Perfluorooctane	0.448032	1.711837436	38.1803
95	Propionic acid	4.824665	0.978586526	31.9841
96	Propylene carbonate	4.158045	1.195421546	52.2486
97	Propylene glycol	4.936755	1.036716621	64.9134
98	Ricinoleic acid	0.280855	0.944515823	128.7157
99	Solketal	4.539275	1.080613246	68.8969
100	Terpinolene	-9999.9999	0.855229127	-9999.9999
101	Tetrachloromethane	3.096745	1.636287234	34.4015
102	Tetrahydrofurfuryl(ic) alcohol	4.432205	1.044304703	61.453
103	Tributyl citrate	-1.820705	1.057029326	142.6678
104	Trichloroethylene	2.3889	1.469574944	33.0254
105	Triethyl citrate	0.452005	1.15648807	113.8594
106	±-Pinene	3.51502	0.871644274	40.6759
107	±-Terpineol	4.153115	0.925888355	69.6567
108	± ² -Farnesene	-0.922875	0.818737981	69.9599

109	Î²-Myrcene	1.21026	0.782527283	47.9352
110	Î²-Pinene	3.70247	0.868311026	40.2398
111	Î²-Terpineol	3.357205	0.924778177	64.2551

Fonte: Próprio autor.

Tabela 33 - Parâmetros EHS dos solventes estimadas pelo software IBSS® com o modelo de Weis e Visco (2011).

ID	Solvente	Env. Waste Weis2009	Env. Impact Weis2009	Health Weis2009	Safety Weis2009	LCA Weis2009
1	p-cymene	11.3182	1.0527	7.0841	3.5585	8.2564
2	1,3-Dioxan-5-ol	3.4157	8.0058	12.1104	6.8765	6.6908
3	1,3-Dioxolane	2.6658	6.0737	9.5021	4.4129	5.6772
4	1,3-Dioxolane-4-methanol	3.4157	8.0058	12.1104	6.8765	6.6908
5	1,3-Propanediol	4.5574	10.319	8.2982	9.9929	7.7044
6	1,4-Cineol	8.0302	11.8095	11.5215	3.8401	7.9482
7	1,8-Cineol	8.0302	11.8095	11.5215	3.8401	7.9482
8	1-Butanol	3.9697	7.3141	7.2038	6.1221	6.9525
9	1-Decanol	7.2937	5.7961	10.2644	5.3445	6.9525
10	1-Octanol	6.1857	6.3013	9.2442	4.9621	6.9525
11	2-Furfuraldehyde	2.3888	7.6646	5.9895	7.069	2.405
12	2-Methyltetrahydrofuran	3.7738	4.9756	9.4975	3.1577	5.9389
13	2-Pyrrolidone	2.6658	7.4971	8.3101	8.7427	5.3249
14	3-Butyl-1-methylimidazolium	5.1588	3.1567	7.8631	5.0099	5.135
15	3-Hydroxypropionic acid	5.4715	12.8496	7.56	13.1507	7.9661
16	3-Methoxy-3-methyl-1-butanol	5.0777	8.433	10.2417	6.1723	8.5895
17	5-(Hydroxymethyl)furfural	3.1537	8.7562	6.1836	9.8907	5.1251
18	Acetic acid	3.7758	10.3015	5.4454	10.9659	7.2142

19 Acetone	2.6658	7.036	6.9933	6.6391	2.6667
20 Benzyl alcohol	6.8547	5.0029	7.4361	6.8765	5.2393
21 Benzyl benzoate	16.3239	1.9507	9.2403	5.5675	2.5125
22 Butanone	3.2198	6.7313	7.5034	5.9313	2.6667
23 Butyl acetate	5.7959	7.1823	7.7555	5.3139	5.9389
24 Butyl laurate	11.3359	3.1323	12.8565	11.5339	5.9389
25 Butyl myristate	12.4439	2.3247	13.8767	14.7027	5.9389
26 Butyl palmitate	13.5519	1.5179	14.8969	18.5131	5.9389
27 Butyl stearate	14.6599	0.7119	15.9171	22.9651	5.9389
28 Caprylic acid diethanolamide	9.2664	8.8095	12.6847	17.5231	5.7631
29 Cyclohexane	4.3278	5.5567	7.6397	1.0589	6.2006
30 Cyclopentyl methyl ether	4.3278	4.5387	10.1675	2.3269	6.9638
31 Decamethylcyclopentasiloxane	9.3138	-5.8769	4.5791	15.6353	6.2006
32 Dibutyl sebacate	16.2942	10.2413	8.6553	21.3017	5.6772
33 Dihydromyrcenol (2 tipos)	8.7801	5.9129	8.7177	7.6091	8.088
34 Diisoamyl succinate	22.2398	9.8221	4.5745	18.7833	5.6772
35 Diisobutyl glutarate	21.6858	10.7358	4.0644	17.2867	5.6772
36 Diisooctyl succinate	25.5638	4.3441	7.6351	31.1313	5.6772
37 Dimethyl 2-methyl glutarate	12.7946	14.3295	0.1459	12.2097	7.727
38 Dimethyl glutarate	10.2002	15.2444	0.656	11.6755	7.727
39 Dimethyl isosorbide	4.8818	4.0417	-0.4769	3.5585	7.2036
40 Dioctyl succinate (2 tipos)	17.4022	9.2305	9.6755	25.0449	5.6772
41 D-Limonene	7.4762	2.76	6.1094	3.4923	6.2006
42 Ethanol	2.8617	7.8217	6.1836	7.6645	6.9525
43 Ethyl acetate	4.6879	7.9947	6.7353	5.9947	5.9389
44 Ethyl ether	3.7738	5.2609	7.4735	3.4113	5.6772
45 Ethyl lactate	5.4378	9.876	9.3436	8.6019	6.9525
46 Ethyl laurate	10.2279	3.9407	11.8363	9.0067	5.9389

47 Ethyl linoleate	12.4439	-0.3221	12.8565	17.9995	5.9389
48 Ethyl linolenate	11.8899	-0.7837	11.8363	17.4127	5.9389
49 Ethyl myristate	11.3359	3.1323	12.8565	11.5339	5.9389
50 Ethyl oleate	12.9979	0.4451	13.8767	18.3663	5.9389
51 Ethyl palmitate	12.4439	2.3247	13.8767	14.7027	5.9389
52 Ethylene dichloride	2.1118	5.3499	4.5791	5.3445	6.2006
53 Ethylene glycol	4.0034	10.5221	7.7881	10.9879	7.7044
54 Furfuryl alcohol	3.1537	6.8161	6.1836	7.6645	5.1251
55 Geraniol	6.1857	4.6725	7.2038	6.9909	6.9525
56 Geranyl acetate	8.0119	3.9311	7.7555	7.9059	5.9389
57 Glycerol	6.6449	12.505	10.3964	13.3079	8.718
58 Glycerol carbonate	2.8617	10.2507	12.1104	9.8907	6.6908
59 Glycerol triacetate	18.0947	28.9312	-7.0207	23.5943	5.6772
60 Glycerol-1,2,3-tributyl ether	9.8678	-3.1748	8.7065	16.1549	4.8921
61 Glycerol-1,2,3-triethyl ether	6.5438	2.9176	5.6459	5.9333	4.8921
62 Glycerol-1,2,3-trimethyl ether	4.8818	4.0417	-3.5287	3.5585	7.9668
63 Glycerol-1,2-dimethyl ether	4.5237	7.0914	6.6944	6.1621	8.2172
64 Glycerol-1,3-diethyl ether	5.6317	6.7484	10.1028	6.5965	6.1674
65 Glycerol-1,3-dimethyl ether	4.5237	7.0914	6.6944	6.1621	8.2172
66 Hexane	4.8818	3.8783	6.6195	2.5441	6.2006
67 Isoamyl acetate	8.3903	6.3692	7.2454	5.7213	5.9389
68 Isoamyl alcohol	6.5641	6.6534	6.6937	6.0987	6.9525
69 Isobutyl acetate	7.8363	6.9787	6.7353	5.5675	5.9389
70 Isobutyl alcohol	6.0101	7.1105	6.1836	6.3757	6.9525
71 Isodecane	37.0954	-28.5078	16.8353	81.7869	5.4155
72 Isopropyl acetate	7.0053	7.3408	3.3472	5.7168	6.2006
73 Isopropyl alcohol	3.4157	7.028	7.1874	6.8765	7.2142
74 Isopropyl palmitate	12.9979	-0.0438	14.8805	18.3663	6.2006

75	Methanol	2.3077	7.536	5.8334	8.7397	7.9774
76	Methyl abietate	29.6995	-2.8538	9.4457	18.3811	6.9638
77	Methyl acetate	4.1339	7.8614	6.3851	6.6391	6.9638
78	Methyl laurate	9.6739	4.8234	11.4861	6.7791	6.9638
79	Methyl linoleate	11.8899	0.967	12.5063	14.6231	6.9638
80	Methyl linolenate	11.3359	0.4038	11.4861	14.3235	6.9638
81	Methyl myristate	10.7819	4.2182	12.5063	8.7319	6.9638
82	Methyl oleate	12.4439	1.8358	13.5265	14.7027	6.9638
83	Methyl palmitate	11.8899	3.6138	13.5265	11.3263	6.9638
84	Methyl ricinoleate	12.6398	3.4604	15.6247	17.5121	7.9774
85	Methyl stearate	12.9979	3.0102	14.5467	14.5623	6.9638
86	N,N-Diethylolcapramide	10.3744	7.6947	13.7049	19.6287	5.7631
87	N,N-Dimethyldecanamide	7.9288	2.8133	6.8719	11.9013	2.5803
88	N,N-Dimethyloctanamide	6.8208	3.7249	5.8517	10.3701	2.5803
89	Nopol	14.3473	4.927	7.7139	6.6739	6.9525
90	n-Propyl acetate	5.2419	7.5884	7.2454	5.5741	5.9389
91	Oleic acid	12.0858	6.5619	12.5868	12.5675	7.2142
92	Oleyl alcohol	11.1717	2.5581	13.325	13.5741	6.9525
93	p-Cymene	11.3182	1.0527	7.0841	3.5585	8.2564
94	Perfluorooctane	1.0038	5.5531	4.5791	8.0693	6.2006
95	Propionic acid	4.3298	10.1492	5.9555	9.8273	7.2142
96	Propylene carbonate	2.6658	7.5249	10.5059	6.6391	5.9389
97	Propylene glycol	4.5574	9.7792	8.7919	10.0563	7.9661
98	Ricinoleic acid	13.2275	8.1103	14.685	15.5923	8.2278
99	Solketal	4.5237	7.0914	12.1104	6.1621	6.6908
100	Terpinolene	5.4358	2.76	6.1094	3.4923	6.2006
101	Tetrachloromethane	1.0038	5.5531	4.5791	8.0693	6.2006
102	Tetrahydrofurfuryl(ic) alcohol	3.9697	7.803	11.102	6.1221	6.6908

103	Tributyl citrate	23.2766	27.4486	-1.3354	35.8003	7.3029
104	Trichloroethylene	1.2808	5.5404	4.5791	7.2804	6.2006
105	Triethyl citrate	19.9526	32.0146	-4.396	27.9619	7.3029
106	Î±-Pinene	13.5974	2.5055	5.5993	3.8093	6.2006
107	Î±-Terpineol	8.2261	6.8273	8.7177	6.6739	8.088
108	Î²-Farnesene	7.6518	-0.9477	6.6195	7.9381	6.2006
109	Î²-Myrcene	5.4358	2.5055	5.5993	3.8093	6.2006
110	Î²-Pinene	13.5974	2.76	6.1094	3.4923	6.2006
111	Î²-Terpineol	8.2261	7.1836	9.2278	6.2301	8.088

Fonte: Próprio autor.

Tabela 34 - Parâmetros de Hansen dos solventes estimados pelo software IBSS®.

ID	Solvente	HSP_d MB2010	HSP_p MB2010	HSP_h MB2010	HildebrandSolub Parameter HSKASG2012
1	p-cymene	18.5	2.6	1.9	17.4733
2	1,3-Dioxan-5-ol	18.3	10.1	19.9	21.9862
3	1,3-Dioxolane	17.7	6.5	8.3	21.801
4	1,3-Dioxolane-4-methanol	18.1	9.6	19.1	24.4189
5	1,3-Propanediol	16.4	12.8	27.3	26.4418
6	1,4-Cineol	17	3.4	3.7	19.4913
7	1,8-Cineol	17	4	3.3	17.3247
8	1-Butanol	15.6	6.6	15.8	21.5865
9	1-Decanol	16.1	3.7	9.7	20.7927
10	1-Octanol	15.9	4.5	11.1	21.0573
11	2-Furfuraldehyde	17.9	12.2	11.9	-9999.9999
12	2-Methyltetrahydrofuran	16.8	5	4	19.2373

13	2-Pyrrolidone	18.2	16	7.6	24.7693
14	3-Butyl-1-methylimidazolium	17.9	13.1	7.8	-9999.9999
15	3-Hydroxypropionic acid	16.8	9.6	25.3	27.2036
16	3-Methoxy-3-methyl-1-butanol	15.6	7.2	12.3	19.7686
17	5-(Hydroxymethyl)furfural	18.1	14.1	18.7	29.6761
18	Acetic acid	15.7	8.5	14.9	22.6129
19	Acetone	15.8	10.1	5	19.334
20	Benzyl alcohol	19.3	6.4	12.6	23.2466
21	Benzyl benzoate	19.8	6.3	4.7	21.2807
22	Butanone	15.7	8.5	4.6	18.6714
23	Butyl acetate	15.8	5.1	6.5	18.1986
24	Butyl laurate	16.2	2.9	4	16.664
25	Butyl myristate	16.3	2.2	3.3	16.3994
26	Butyl palmitate	16.3	2.3	3.5	16.1348
27	Butyl stearate	16.4	1.7	3	15.8702
28	Caprylic acid diethanolamide	17	9.6	15.9	33.2095
29	Cyclohexane	17	1.5	1.8	18.8829
30	Cyclopentyl methyl ether	16.6	3.7	3.7	15.9913
31	Decamethylcyclopentasiloxane	12.9	1.3	0.5	9.2479
32	Dibutyl sebacate	16.5	3.2	4.9	17.7875
33	Dihydromyrcenol (2 tipos)	16.1	4.6	10	17.4848
34	Diisoamyl succinate	16.5	3.8	6.3	16.9275
35	Diisobutyl glutarate	16.4	4.3	6.8	16.7764
36	Diisooctyl succinate	16.6	2.7	4.7	16.1337
37	Dimethyl 2-methyl glutarate	16.1	4.8	8.3	18.428
38	Dimethyl glutarate	16.2	6.2	9.1	19.2428
39	Dimethyl isosorbide	17.5	7.4	7.6	13.9397
40	Diocetyl succinate (2 tipos)	16.5	2.9	4.8	17.8063

41	D-Limonene	16.7	2.2	4.9	17.474
42	Ethanol	15.4	9.2	19.6	21.8511
43	Ethyl acetate	15.6	6	7.2	18.4632
44	Ethyl ether	15.1	4.8	3.5	17.0949
45	Ethyl lactate	15.9	8	14.8	22.1598
46	Ethyl laurate	16.2	3.4	5.3	16.9286
47	Ethyl linoleate	16.2	3.4	4.3	15.1464
48	Ethyl linolenate	16.2	4	4.5	14.6522
49	Ethyl myristate	16.3	2.7	5	16.664
50	Ethyl oleate	16.2	3	4.6	15.6406
51	Ethyl palmitate	16.3	2.7	5	16.3994
52	Ethylene dichloride	17.6	9.4	2.8	20.6887
53	Ethylene glycol	16.8	11.5	20.5	25.9534
54	Furfuryl alcohol	18	9.5	18.5	26.0688
55	Geraniol	16.4	3.7	10	19.9432
56	Geranyl acetate	16.3	3.2	6.1	16.5553
57	Glycerol	17	12.3	24.2	29.399
58	Glycerol carbonate	18.7	22.1	18.2	27.8822
59	Glycerol triacetate	16.4	5.7	9.6	20.609
60	Glycerol-1,2,3-tributyl ether	15.7	3.8	3.2	15.578
61	Glycerol-1,2,3-triethyl ether	15.5	4.8	3.6	16.3718
62	Glycerol-1,2,3-trimethyl ether	15.5	5.7	7.5	17.3066
63	Glycerol-1,2-dimethyl ether	15.8	7.5	15.5	-9999.9999
64	Glycerol-1,3-diethyl ether	15.7	6.9	8.9	20.8401
65	Glycerol-1,3-dimethyl ether	15.8	8	12.5	21.284
66	Hexane	15.2	0.8	2	16.5989
67	Isoamyl acetate	15.8	4	6	17.23
68	Isoamyl alcohol	15.3	5.2	12.2	20.6179

69	Isobutyl acetate	15.7	4.3	6.3	17.3623
70	Isobutyl alcohol	15	5.9	13.6	20.7502
71	Isodecane	16	4.4	5.3	10.9523
72	Isopropyl acetate	15.3	3.9	9.5	-9999.9999
73	Isopropyl alcohol	15.1	8	14.3	20.466
74	Isopropyl palmitate	16.2	3.9	3.9	15.4308
75	Methanol	15.3	10.9	26.2	21.9834
76	Methyl abietate	17.5	3.3	4.2	17.2782
77	Methyl acetate	15.6	6.1	8.1	18.5955
78	Methyl laurate	16.2	3.4	5.1	17.0609
79	Methyl linoleate	16.2	3.3	4.1	15.2787
80	Methyl linolenate	16.2	4	4.3	14.7845
81	Methyl myristate	16.4	2.6	4.5	16.7963
82	Methyl oleate	16.2	3	4.2	15.7729
83	Methyl palmitate	16.3	2.7	4.6	16.5317
84	Methyl ricinoleate	16.3	5	8	19.555
85	Methyl stearate	16.5	2	4.1	16.2671
86	N,N-Diethylolcapramide	16.8	9.1	15.2	32.9449
87	N,N-Dimethyldecanamide	16.6	6.7	5.7	21.111
88	N,N-Dimethyloctanamide	16.3	7.4	6.3	21.3756
89	Nopol	17.4	3.7	1.8	20.3116
90	n-Propyl acetate	15.7	4.8	6.6	18.3309
91	Oleic acid	16.3	3.1	5.3	20.0019
92	Oleyl alcohol	16	3.4	8	19.2401
93	p-Cymene	18.5	2.6	1.9	17.4733
94	Perfluorooctane	12.7	0	0	10.0519
95	Propionic acid	15.7	6.5	12.3	22.4806
96	Propylene carbonate	17.9	18.3	5	24.0054

97	Propylene glycol	16.1	10	23.3	25.2967
98	Ricinoleic acid	16.4	5	10.1	23.784
99	Solketal	16.8	8.6	14.2	22.1383
100	Terpinolene	16.9	1.8	4.8	18.0777
101	Tetrachloromethane	17.9	1.5	2	18.0743
102	Tetrahydrofurfuryl(ic) alcohol	17.5	8.8	15.3	23.1141
103	Tributyl citrate	16.7	3.5	10.3	-9999.9999
104	Trichloroethylene	18	6.8	2.6	18.865
105	Triethyl citrate	16.5	4.8	13.4	-9999.9999
106	Î±-Pinene	17	1.3	2	14.6165
107	Î±-Terpineol	17	3.8	10	17.9552
108	Î²-Farnesene	16.1	1.9	4.4	13.5854
109	Î²-Myrcene	15.8	2	4.2	14.653
110	Î²-Pinene	16.9	1.6	1.8	16.0032
111	Î²-Terpineol	17.5	6.3	10.3	20.4184

Fonte: Próprio autor.

Notas explicativas:

MB2010: modelo de Yamamoto (2010)

HSKASG2012: modelo de Hukkerikar et al. (2012)

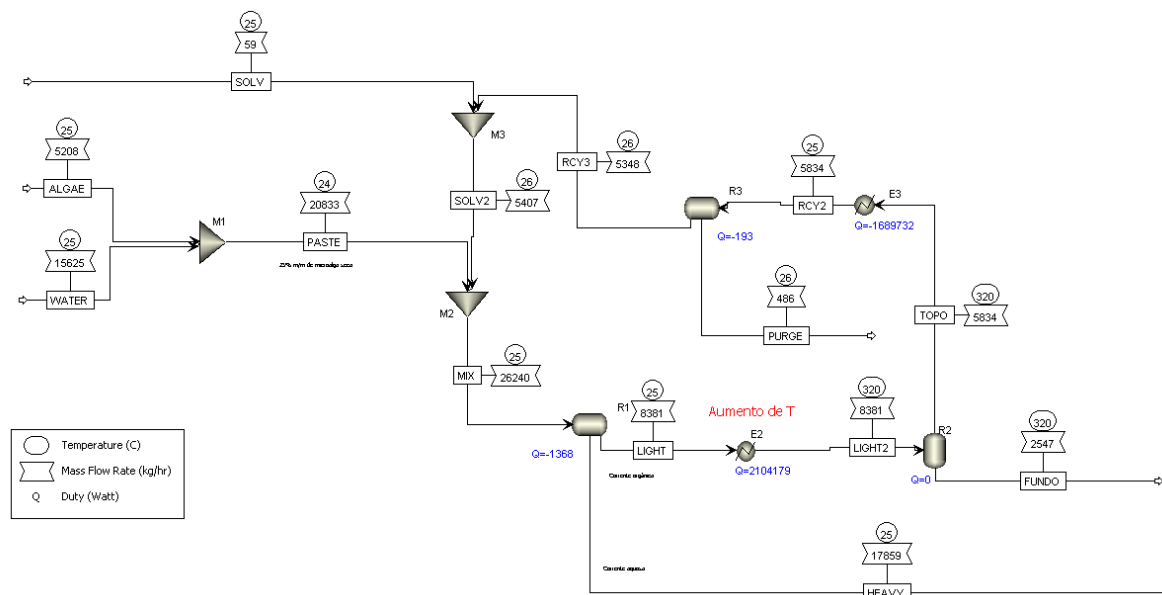
MG2002: modelo de Marrero e Gani (2002)

Weis2009: modelo de Weis e Visco (2010).

8.7. Especificações e correntes da simulação

Hexano

Figura 26 - Flowsheet hexano.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 35 - Correntes da simulação para o n-hexano.

	WATER	ALGAE	PASTE	SOLV	RCY3	SOLV2	MIX
Temperature C	25	25	24	25	26.3	26.2	24.7
Pressure bar	1	1	1	1	1	1	1
Vapor Frac	0	0	0	0	0	0	0
Mole Flow kmol/hr	867.319	14.83	882.15	0.684	60.38	61.064	943.213
Mass Flow kg/hr	15625	5208.33	20833.3	58.95	5348.12	5407.07	26240.4
Volume Flow cum/hr	15.72	5.518	25.904	0.09	7.891	7.98	33.338
Enthalpy Gcal/hr	-59.205	-4.114	-63.32	-0.032	-2.992	-3.024	-66.344
Mass Flow kg/hr							
HEXANE				58.95	5065.69	5124.64	5124.64
WATER	15625		15625		0.804	0.804	15625.8
SUCROSE		1407.29	1407.29		48.258	48.258	1455.55
L-PHE-01		1250	1250		233.172	233.172	1483.17
PDD		901.041	901.041		0.081	0.081	901.122
PPD		788.541	788.541		0.058	0.058	788.599
DDD		343.229	343.229		0.038	0.038	343.267
PPP		230.208	230.208		0.009	0.009	230.217
DD4		79.687	79.687		0.001	0.001	79.688
P4D		208.333	208.333		0.002	0.002	208.335
Mass Frac							

HEXANE				1	0.947	0.948	0.195
					150	149	
WATER	1		0.75		PPM	PPM	0.595
SUCROSE		0.27	0.068		0.009	0.009	0.055
L-PHE-01		0.24	0.06		0.044	0.043	0.057
PDD		0.173	0.043		15 PPM	15 PPM	0.034
PPD		0.151	0.038		11 PPM	11 PPM	0.03
DDD		0.066	0.016		7 PPM	7 PPM	0.013
PPP		0.044	0.011		2 PPM	2 PPM	0.009
					157	155	
DD4		0.015	0.004		PPB	PPB	0.003
					307	303	
P4D		0.04	0.01		PPB	PPB	0.008
Mole Flow kmol/hr							
HEXANE				0.684	58.782	59.466	59.466
WATER	867.319		867.319		0.045	0.045	867.364
SUCROSE		4.111	4.111		0.141	0.141	4.252
L-PHE-01		7.567	7.567		1.412	1.412	8.978
PDD		1.122	1.122		< 0,001	< 0,001	1.122
PPD		0.979	0.979		< 0,001	< 0,001	0.979
DDD		0.428	0.428		< 0,001	< 0,001	0.428
PPP		0.285	0.285		< 0,001	< 0,001	0.285
DD4		0.094	0.094		trace	trace	0.094
P4D		0.244	0.244		trace	trace	0.244

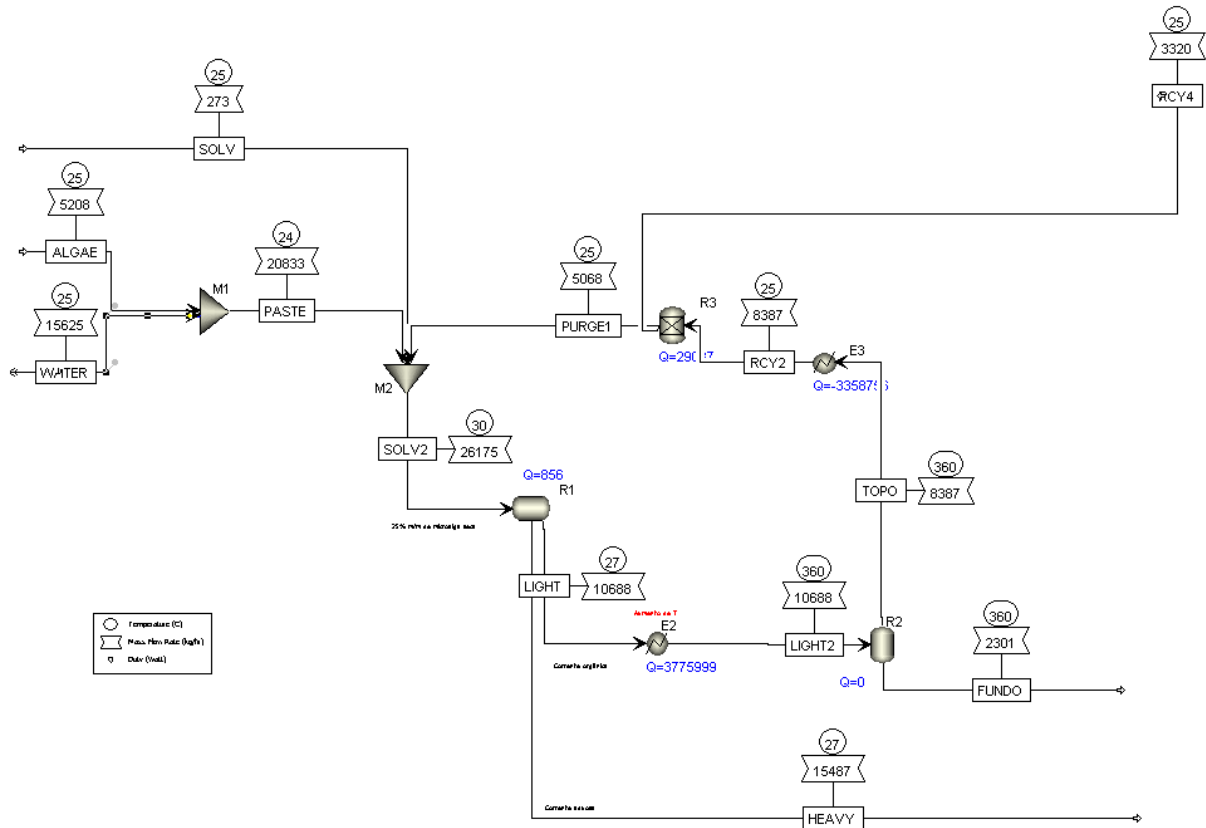
	HEAVY	LIGHT	LIGHT2	FUNDO	TOPO	RCY2	PURGE
Temperature C	24.7	24.7	320	320	320	25	26.3
Pressure bar	1	1	1	1	1	1	1
Vapor Frac	0	0	0.949	0	1	0	0
Mole Flow kmol/hr	875.838	67.375	67.375	3.447	63.928	63.928	3.551
Mass Flow kg/hr	17859.2	8381.21	8381.21	2547.43	5833.78	5833.78	485.828
Volume Flow cum/hr	17.748	15.591	3153.67	0.944	3152.73	8.232	0.378
Enthalpy Gcal/hr	-61.583	-4.762	-2.953	-1.1	-1.853	-3.305	-0.314
Mass Flow kg/hr							
HEXANE	1.222	5123.42	5123.42	3.005	5120.42	5120.42	54.884
WATER	15618.6	7.218	7.218	0.001	7.217	7.217	6.412
SUCROSE	1331.74	123.809	123.809	71.703	52.107	52.107	3.849
L-PHE-01	798.84	684.331	684.331	30.483	653.848	653.848	420.681
PDD	39.838	861.285	861.285	861.203	0.082	0.082	0.001
PPD	29.168	759.431	759.431	759.373	0.058	0.058	0.001
DDD	18.311	324.956	324.956	324.917	0.038	0.038	< 0,001
PPP	7.195	223.022	223.022	223.013	0.009	0.009	< 0,001
DD4	4.565	75.123	75.123	75.122	0.001	0.001	< 0,001
P4D	9.724	198.611	198.611	198.609	0.002	0.002	< 0,001
Mass Frac							
HEXANE	68 PPM	0.611	0.611	0.001	0.878	0.878	0.113

		861	861	477			
WATER	0.875	PPM	PPM	PPB	0.001	0.001	0.013
SUCROSE	0.075	0.015	0.015	0.028	0.009	0.009	0.008
L-PHE-01	0.045	0.082	0.082	0.012	0.112	0.112	0.866
PDD	0.002	0.103	0.103	0.338	14 PPM	14 PPM	2 PPM
PPD	0.002	0.091	0.091	0.298	10 PPM	10 PPM	1 PPM
							833
DDD	0.001	0.039	0.039	0.128	7 PPM	7 PPM	PPB
	403						169
PPP	PPM	0.027	0.027	0.088	2 PPM	2 PPM	PPB
	256				146	146	
DD4	PPM	0.009	0.009	0.029	PPB	PPB	22 PPB
	544				284	284	
P4D	PPM	0.024	0.024	0.078	PPB	PPB	40 PPB
Mole Flow kmol/hr							
HEXANE	0.014	59.452	59.452	0.035	59.417	59.417	0.637
WATER	866.963	0.401	0.401	< 0,001	0.401	0.401	0.356
SUCROSE	3.891	0.362	0.362	0.209	0.152	0.152	0.011
L-PHE-01	4.836	4.143	4.143	0.185	3.958	3.958	2.547
PDD	0.05	1.072	1.072	1.072	< 0,001	< 0,001	trace
PPD	0.036	0.943	0.943	0.943	< 0,001	< 0,001	trace
DDD	0.023	0.406	0.406	0.405	< 0,001	< 0,001	trace
PPP	0.009	0.276	0.276	0.276	< 0,001	< 0,001	trace
DD4	0.005	0.088	0.088	0.088	trace	trace	trace
P4D	0.011	0.233	0.233	0.233	trace	trace	trace

Fonte: Próprio autor.

Limoneno

Figura 27 - Flowsheet limoneno.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 36 - Correntes da simulação para o limoneno.

	WATER	ALGAE	PASTE	SOLV	PURGE1	SOLV2	HEAVY
Temperature C	25	25	24	25	25	29.8	26.5
Pressure bar	1	1	1	1	1	1	1
Vapor Frac	0	0	0	0	0	0	0
Mole Flow kmol/hr	867.32	14.83	882.15	2.007	37.177	921.334	784.887
Mass Flow kg/hr	15625	5208.33	20833.3	273.5	5067.73	26174.54	15486.57
Volume Flow cum/hr	15.72	5.518	25.904	0.326	6.039	32.065	16.12
Enthalpy Gcal/hr	-59.21	-4.114	-63.32	-0.03	-0.489	-63.835	-54.81
Mass Flow kg/hr							
WATER	15625		15625			15625	14065.04
SUCROSE		1407.29	1407.29			1407.291	882.192
L-PHE-01		1250	1250			1249.999	185.311
PDD		901.041	901.041		1.457	902.498	126.627
PPD		788.541	788.541		1.068	789.609	107.671
DDD		343.229	343.229		0.656	343.885	50.043

PPP		230.208	230.208		0.191	230.399	30.766
DD4		79.687	79.687		0.02	79.708	10.159
P4D		208.333	208.333		0.042	208.375	25.225
D-LIM-01				273.5	5064.29	5337.772	3.538
Mass Frac							
WATER	1		0.75			0.597	0.908
SUCROSE		0.27	0.068			0.054	0.057
L-PHE-01		0.24	0.06			0.048	0.012
PDD		0.173	0.043		287 PPM	0.034	0.008
PPD		0.151	0.038		211 PPM	0.03	0.007
DDD		0.066	0.016		129 PPM	0.013	0.003
PPP		0.044	0.011		38 PPM	0.009	0.002
DD4		0.015	0.004		4 PPM	0.003	656 PPM
P4D		0.04	0.01		8 PPM	0.008	0.002
D-LIM-01				1	0.999	0.204	228 PPM
Mole Flow kmol/hr							
WATER	867.32		867.319			867.319	780.728
SUCROSE		4.111	4.111			4.111	2.577
L-PHE-01		7.567	7.567			7.567	1.122
PDD		1.122	1.122		0.002	1.123	0.158
PPD		0.979	0.979		0.001	0.98	0.134
DDD		0.428	0.428		0.001	0.429	0.062
PPP		0.285	0.285		< 0,001	0.285	0.038
DD4		0.094	0.094		< 0,001	0.094	0.012
P4D		0.244	0.244		< 0,001	0.244	0.03
D-LIM-01				2.007	37.173	39.18	0.026

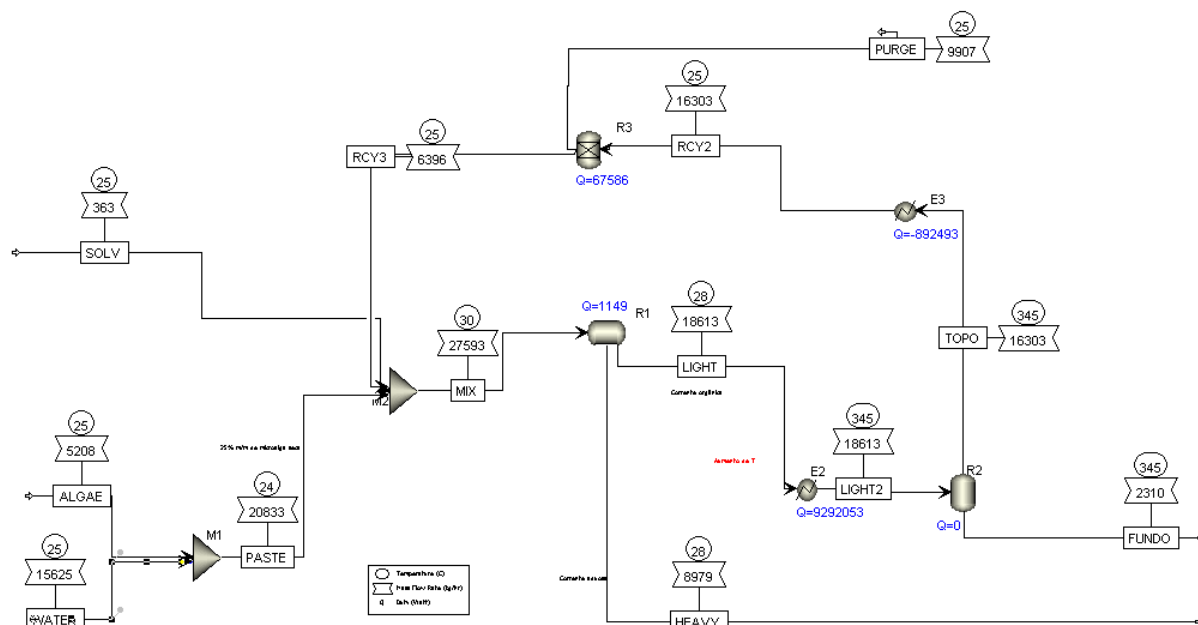
	LIGHT	LIGHT2	FUNDO	TOPO	RCY2	RCY4
Temperature C	26.5	360	360	360	25	25
Pressure bar	1	1	1	1	1	1
Vapor Frac	0	0.978	0	1	0	0
Mole Flow kmol/hr	136.447	136.447	3.054	133.394	133.394	96.216
Mass Flow kg/hr	10687.97	10687.97	2300.51	8387.46	8387.46	3319.67
Volume Flow cum/hr	15.066	7023.007	0.869	7022.14	8.678	3.057
Enthalpy Gcal/hr	-9.024	-5.777	-0.963	-4.814	-7.702	-7.188
Mass Flow kg/hr						
WATER	1559.965	1559.965	0.074	1559.89	1559.89	1559.89
SUCROSE	525.098	525.098	89.063	436.035	436.035	436.035
L-PHE-01	1064.688	1064.688	7.667	1057.02	1057.02	1057.02
PDD	775.87	775.87	774.337	1.533	1.533	0.077
PPD	681.939	681.939	680.814	1.125	1.125	0.056
DDD	293.842	293.842	293.151	0.69	0.69	0.035
PPP	199.633	199.633	199.432	0.201	0.201	0.01

DD4	69.549	69.549	69.527	0.021	0.021	0.001
P4D	183.15	183.15	183.106	0.044	0.044	0.002
D-LIM-01	5334.233	5334.233	3.336	5330.9	5330.9	266.545
Mass Frac						
WATER	0.146	0.146	32 PPM	0.186	0.186	0.47
SUCROSE	0.049	0.049	0.039	0.052	0.052	0.131
L-PHE-01	0.1	0.1	0.003	0.126	0.126	0.318
				183	183	
PDD	0.073	0.073	0.337	PPM	PPM	23 PPM
				134	134	
PPD	0.064	0.064	0.296	PPM	PPM	17 PPM
DDD	0.027	0.027	0.127	82 PPM	82 PPM	10 PPM
PPP	0.019	0.019	0.087	24 PPM	24 PPM	3 PPM
						322
DD4	0.007	0.007	0.03	3 PPM	3 PPM	PPB
						658
P4D	0.017	0.017	0.08	5 PPM	5 PPM	PPB
D-LIM-01	0.499	0.499	0.001	0.636	0.636	0.08
Mole Flow kmol/hr						
WATER	86.591	86.591	0.004	86.587	86.587	86.587
SUCROSE	1.534	1.534	0.26	1.274	1.274	1.274
L-PHE-01	6.445	6.445	0.046	6.399	6.399	6.399
PDD	0.966	0.966	0.964	0.002	0.002	< 0,001
PPD	0.847	0.847	0.845	0.001	0.001	< 0,001
DDD	0.367	0.367	0.366	0.001	0.001	< 0,001
PPP	0.247	0.247	0.247	< 0,001	< 0,001	< 0,001
DD4	0.082	0.082	0.082	< 0,001	< 0,001	trace
P4D	0.215	0.215	0.215	< 0,001	< 0,001	trace
D-LIM-01	39.154	39.154	0.024	39.13	39.13	1.956

Fonte: Próprio autor.

Palmitato de metila

Figura 28 - Flowsheet palmitato de metila.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 37 - Correntes da simulação para o palmitato de metila.

	WATER	ALGAE	PASTE	SOLV	RCY3	MIX	HEAVY
Temperature C	25	25	24	25	25	29.6	27.6
Pressure bar	1	1	1	1	1	1	1
Vapor Frac	0	0	0	0	0	0	0
Mole Flow kmol/hr	867.319	14.83	882.15	1.342	23.637	907.129	448.875
Mass Flow kg/hr	15625	5208.33	20833.3	363.06	6396.17	27592.6	8979.47
Volume Flow cum/hr	15.72	5.518	25.904	0.472	8.325	35.757	9.703
Enthalpy Gcal/hr	-59.205	-4.114	-63.32	-0.254	-4.47	-68.043	-31.281
Mass Flow kg/hr							
WATER	15625		15625			15625	8035.62
SUCROSE		1407.29	1407.29			1407.29	385.823
L-PHE-01		1250	1250			1250	209.656
PDD		901.041	901.041		2.253	903.294	123.226
PPD		788.541	788.541		1.626	790.167	106.365
DDD		343.229	343.229		1.031	344.26	47.856
PPP		230.208	230.208		0.279	230.488	30.736
DD4		79.687	79.687		0.028	79.716	10.867
P4D		208.333	208.333		0.056	208.389	27.714
METHY-01				363.06	6390.9	6753.96	1.604
Mass Frac							

WATER	1		0.75		0.566	0.895
SUCROSE		0.27	0.068		0.051	0.043
L-PHE-01		0.24	0.06		0.045	0.023
PDD		0.173	0.043	352 PPM	0.033	0.014
PPD		0.151	0.038	254 PPM	0.029	0.012
DDD		0.066	0.016	161 PPM	0.012	0.005
PPP		0.044	0.011	44 PPM	0.008	0.003
DD4		0.015	0.004	4 PPM	0.003	0.001
P4D		0.04	0.01	9 PPM	0.008	0.003
METHY-01				179 PPM		
METHY-01				1	0.999	0.245
Mole Flow kmol/hr						
WATER	867.319		867.319		867.319	446.045
SUCROSE		4.111	4.111		4.111	1.127
L-PHE-01		7.567	7.567		7.567	1.269
PDD		1.122	1.122	0.003	1.124	0.153
PPD		0.979	0.979	0.002	0.981	0.132
DDD		0.428	0.428	0.001	0.43	0.06
PPP		0.285	0.285	< 0,001	0.285	0.038
DD4		0.094	0.094	< 0,001	0.094	0.013
P4D		0.244	0.244	< 0,001	0.244	0.032
METHY-01				1.342	23.63	24.973
						0.006

	LIGHT	LIGHT2	FUNDO	TOPO	RCY2	PURGE
Temperature C	27.6	345	345	345	25	25
Pressure bar	1	1	1	1	1	1
Vapor Frac	0	0.993	0	1	0	0
Mole Flow kmol/hr	458.253	458.253	3.069	455.185	455.185	431.548
Mass Flow kg/hr	18613.1	18613.1	2310.19	16302.9	16302.9	9906.8
Volume Flow cum/hr	25.377	23395.1	0.862	23394.2	18.851	9.748
Enthalpy Gcal/hr	-36.761	-28.772	-0.98	-27.791	-35.465	-30.938
Mass Flow kg/hr						
WATER	7589.38	7589.38	0.119	7589.26	7589.26	7589.26
SUCROSE	1021.47	1021.47	77.931	943.537	943.537	943.537
L-PHE-01	1040.34	1040.34	2.981	1037.36	1037.36	1037.36
PDD	780.068	780.068	777.696	2.372	2.372	0.119
PPD	683.802	683.802	682.091	1.711	1.711	0.086
DDD	296.403	296.403	295.318	1.085	1.085	0.054
PPP	199.751	199.751	199.457	0.294	0.294	0.015
DD4	68.849	68.849	68.819	0.03	0.03	0.001
P4D	180.676	180.676	180.616	0.059	0.059	0.003
METHY-01	6752.36	6752.36	25.163	6727.19	6727.19	336.36
Mass Frac						

WATER	0.408	0.408	51 PPM	0.466	0.466	0.766
SUCROSE	0.055	0.055	0.034	0.058	0.058	0.095
L-PHE-01	0.056	0.056	0.001	0.064	0.064	0.105
PDD	0.042	0.042	0.337	145 PPM	145 PPM	12 PPM
PPD	0.037	0.037	0.295	105 PPM	105 PPM	9 PPM
DDD	0.016	0.016	0.128	67 PPM	67 PPM	5 PPM
PPP	0.011	0.011	0.086	18 PPM	18 PPM	1 PPM
DD4	0.004	0.004	0.03	2 PPM	2 PPM	149 PPB
P4D	0.01	0.01	0.078	4 PPM	4 PPM	299 PPB
METHY-01	0.363	0.363	0.011	0.413	0.413	0.034
Mole Flow kmol/hr						
WATER	421.275	421.275	0.007	421.268	421.268	421.268
SUCROSE	2.984	2.984	0.228	2.756	2.756	2.756
L-PHE-01	6.298	6.298	0.018	6.28	6.28	6.28
PDD	0.971	0.971	0.968	0.003	0.003	< 0,001
PPD	0.849	0.849	0.847	0.002	0.002	< 0,001
DDD	0.37	0.37	0.369	0.001	0.001	< 0,001
PPP	0.247	0.247	0.247	< 0,001	< 0,001	< 0,001
DD4	0.081	0.081	0.081	< 0,001	< 0,001	trace
P4D	0.212	0.212	0.212	< 0,001	< 0,001	trace
METHY-01	24.967	24.967	0.093	24.874	24.874	1.244

Fonte: Próprio autor.