

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**JOSÉ VIRIATO COELHO VARGAS**

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROCESSO DE GERAÇÃO DE  
HIDROGÊNIO VIA CULTIVO DE MICROALGAS EM  
FOTOBIORREACTORES COMPACTOS**

**CURITIBA**

**2013**

**JOSÉ VIRIATO COELHO VARGAS**

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROCESSO DE GERAÇÃO DE  
HIDROGÊNIO VIA CULTIVO DE MICROALGAS EM  
FOTOBIORREACTORES COMPACTOS**

Monografia apresentada ao Curso de Ciências  
Biológicas, Universidade Federal do Paraná,  
como parte das exigências para obtenção do  
título de Bacharel em Ciências Biológicas.

Orientador: David Alexander Mitchell

**CURITIBA**

**2013**

## TERMO DE APROVAÇÃO

**JOSÉ VIRIATO COELHO VARGAS**

### **MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROCESSO DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA CULTIVO DE MICROALGAS EM FOTOBIOREATORES COMPACTOS**

Monografia aprovada como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Ciências Biológicas, da Universidade Federal do Paraná, pela seguinte banca examinadora:



---

Prof. David Alexander Mitchell, Ph.D.  
Orientador - Departamento de Bioquímica, UFPR



---

Prof. Jaime Paba  
Departamento de Bioquímica, UFPR



---

Eng. Maura Sugai  
Departamento de Eng. Química, UFSC

Curitiba, 11 de março de 2013

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por mais esta conquista.

À minha família.

Ao meu orientador, Professor David Alexander Mitchell.

Aos meus colegas, em especial à equipe técnica do NPDEAS.

## RESUMO

Um modelo matemático geral em regime transiente para o gerenciamento da produção de hidrogênio derivado de microalgas, com dependência da temperatura do meio de cultivo é desenvolvido. A ferramenta permite a determinação das distribuições de temperaturas, umidades relativas, e frações mássicas resultantes para o sistema como um todo. Para tanto, o modelo físico simplificado combina princípios de Termodinâmica clássica, Transferência de Calor, Massa e Espécies, resultando em um sistema de equações diferenciais que são discretizadas no espaço usando um esquema tridimensional de volumes finitos com células centradas. Uma expressão do tipo Michaelis-Menten é proposta para modelar a velocidade de produção de  $H_2$  com dependência da inibição pelo  $O_2$ . Simulações tridimensionais são realizadas a fim de determinar as distribuições de temperaturas e frações mássicas dentro de um fotobiorreator (FBR) compacto, em condições de operação diferentes. Uma malha relativamente esparsa foi utilizada (6048 elementos de volume) para obter resultados convergidos para um grande domínio computacional de FBR ( $5\text{ m} \times 2\text{ m} \times 8\text{ m}$ ). O maior tempo computacional requerido para obter resultados foi de 560 s, i.e., menos do que 10 min. Os resultados numéricos para crescimento microalgal são validados por comparação direta com medições experimentais. Simulações da produção de hidrogênio são conduzidas para demonstrar a factibilidade de operação intermitente do FBR (estágios aeróbico e anaeróbico) e tendências de evolução de espécies adequadas com técnica de biofotólise indireta. Consequentemente, após validação experimental para um sistema de produção de  $H_2$  em particular, é razoável estabelecer que o modelo possa ser usado como uma ferramenta eficiente para o projeto térmico, controle e otimização de sistemas FBR para máxima produção de  $H_2$ .

**Keywords:** *Scenedesmus sp.*, biohidrogênio, arquitetura de FBR, gerenciamento térmico e de espécies, ferramenta de projeto de estágio preliminar

## ABSTRACT

A general transient mathematical model for managing microalgae derived hydrogen production, with temperature dependence of the cultivation medium is developed. The tool allows for the determination of the resulting whole system temperature, relative humidity, and mass fractions distribution. For that, the simplified physical model combines principles of classical thermodynamics, mass, species and heat transfer, resulting in a system of differential equations which are discretized in space using a three-dimensional cell-centered finite volume scheme. A Michaelis-Menten type expression is proposed for modeling the rate of H<sub>2</sub> production with dependence on O<sub>2</sub> inhibition. Tridimensional simulations are performed in order to determine the temperature and mass fractions distributions inside a compact photobioreactor (PBR), under different operating conditions. A relatively coarse mesh was used (6048 volume elements) to obtain converged results for a large compact PBR computational domain (5 m×2 m×8 m). The largest computational time required for obtaining results was 560 s, i.e., less than 10 min. The numerical results for microalgal growth are validated by direct comparison to experimental measurements. Hydrogen production simulations are conducted to demonstrate PBR intermittent operation (aerobic and anaerobic stages) feasibility and adequate species evolution trends in an indirect biophotolysis approach. Therefore, after experimental validation for a particular H<sub>2</sub> production system, it is reasonable to state that the model could be used as an efficient tool for PBR systems thermal design, control and optimization for maximum H<sub>2</sub> production.

**Keywords:** *Scenedesmus sp.*, biohydrogen, PBR architecture, temperature field, mass fractions field; thermal and species management, early stage design tool

## LISTAS DE FIGURAS

Figura 1.1 – Protótipo de fotobiorreator compacto para aquicultura de microalgas construído na UFPR .....	18
Figura 2.1 – Biofotólise indireta (adaptado de Hallenbeck; Benemann (2002)).....	21
Figura 2.2 – Bioquímica do processo de geração de biohidrogênio (Fonte: MELIS; – HAPPE, 2001).....	22
Figura 2.3 – a) Fotobiorreatores tubulares compactos no NPDEAS, UFPR (10.000 L). b) Fotobiorreator tubular helicoidal de 1.000 litros na Austrália ( <a href="http://www.bsb.murdoch.edu.au/groups/beam/BEAM-App14a.html">http://www.bsb.murdoch.edu.au/groups/beam/BEAM-App14a.html</a> ).....	30
Figura 2.4 – Lagoas de corrida para cultivo de <i>Spirulina platensis</i> na Califórnia ( <a href="http://www.bsb.murdoch.edu.au/groups/beam/BEAM-App14a.html">http://www.bsb.murdoch.edu.au/groups/beam/BEAM-App14a.html</a> ).....	31
Figura 2.5 – Fluxograma das etapas de geração de energia através do biodiesel de microalgas pela sede do NPDEAS, UFPR (Fonte: SATYANARAYANA; MARIANO; VARGAS, 2011).....	32
Figura 2.6 – Curva de crescimento de uma cultura de microalgal num cultivo do tipo estacionário (Fonte: DERNER, 2006).....	33
Figura 2.7 – Variação da velocidade de crescimento ( $\mu$ ) versus temperatura para quatro diferentes tipos de microalgas (Fonte: DAUTA <i>et al.</i> , 1990).....	38
Figura 2.8 – Representação da velocidade de crescimento específica para diferentes valores de pH (Fonte: PÉREZ <i>et al.</i> , 2008).....	40
Figura 3.1 – Fluxograma para modelagem e simulação de sistemas físicos.....	47
Figura 3.2 – a) Fotobiorreatores do NPDEAS. b) Protótipo do fotobiorreator do NPDEAS.....	49
Figura 3.3 – Elemento de volume (EV) típico, mostrando as interações de transferência de calor através das faces.....	51
Figura 3.4 – Sistema fotobiorreator e sub-sistemas (vazões mássicas de circulação do meio, de entrada de insumos, e da mistura de gases produzida, respectivamente).....	60
Figura 3.5 – Elemento de volume do reservatório.....	60

Figura 3.7 – Elemento de volume $j$ e aplicação da equação de conservação de espécies.....	61
Figura 4.1 – Aspecto da malha tridimensional do FBR.....	72
Figura 4.2 – Distribuição de temperaturas no FBR na 1ª hora do 1º dia de simulação.	73
Figura 4.3 – Distribuição de temperaturas em detalhe interno no FBR na 1ª hora do 1º dia de simulação.....	74
Figura 4.4 – Distribuição de temperaturas em detalhe interno no FBR na última hora do último dia de simulação (dia 15).....	75
Figura 4.5 – Distribuição de temperaturas no FBR no instante $t = 39742$ s de simulação.....	76
Figura 4.6 – Distribuição de fração mássica de microalgas no FBR na última hora do último dia de simulação (dia 15).....	77
Figura 4.7 – Correlação entre biomassa seca e número de células por mL obtida por meio de medições experimentais e regressão linear.....	78
Figura 4.8 – Evolução temporal da fração mássica de microalgas no FBR até o 15º dia de simulação e comparação com dados experimentais.....	79
Figura 4.9 – Evolução temporal da temperatura exterior FBR assumindo temperaturas mínima e máxima iguais todos os dias.....	80
Figura 4.10 – Evolução temporal da temperatura do meio de cultivo no topo do FBR..	80
Figura 4.11 – Evolução temporal da irradiação solar que incide no FBR.....	81
Figura 4.12 – Evolução temporal da fração mássica de microalgas no FBR durante 17 dias de simulação com estágio aeróbico (10 dias) e anaeróbico (7 dias)..	81
Figura 4.13 – Evolução temporal da fração mássica de $\text{CO}_2$ no FBR durante 17 dias de simulação com estágio aeróbico (10 dias) e anaeróbico (7 dias).....	82
Figura 4.14 – Evolução temporal da fração mássica de $\text{O}_2$ no FBR durante 17 dias de simulação com estágio aeróbico (10 dias) e anaeróbico (7 dias).....	83
Figura 4.15 – Evolução temporal da fração mássica de $\text{CO}_2$ no FBR durante 17 dias de simulação com estágio aeróbico (10 dias) e anaeróbico (7 dias).....	84
Figura 4.16 – Evolução temporal do pH do meio no FBR durante 17 dias de simulação com estágio aeróbico (10 dias) e anaeróbico (7 dias).....	85



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	– Poder calorífico de vários combustíveis (BEJAN, 1988).....	19
Tabela 2.2	– Vantagens e desvantagens de diferentes processos de produção de biohidrogênio (adaptado de Das e Veziroglu (2008))	26
Tabela 2.3	– Modelos matemáticos para a velocidade de crescimento específica em relação a radiação solar (Fonte: MOLINA GRIMA <i>et al.</i> , 1999).....	36

## LISTAS DE SÍMBOLOS

A	área, $m^2$
$A_1, A_2$	constantes
ATP	adenosina trifosfato
$b_0, b_1, b_2$	coeficientes para cada espécie de alga
c	calor específico, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
C	concentração em massa, $kg\ m^{-3}$
C	taxa de capacidade térmica, $W\ K^{-1}$
D	difusividade mássica, $m^2\ s^{-1}$
d	distância, m
$E_a, E_b$	energia de ativação, $kcal\ mol^{-1}$
EV	elemento de volume
FBR	fotobiorreator
g	gravidade, $m\ s^{-2}$
h	coeficiente de transferência de calor, $W\ m^{-2}\ K^{-1}$
H	comprimento, m
I	radiação especular incidente específica, $W\ m^{-2}$ ou $\mu E\ m^{-2}\ s^{-1}$
k	condutividade térmica, $W\ m^{-1}\ K^{-1}$
$k_a$	constante de ionização
$K_i$	constante de inibição, $W\ m^{-2}$ ou $\mu E\ m^{-2}\ s^{-1}$
$K_s$	constante de radiação, $W\ m^{-2}$ ou $\mu E\ m^{-2}\ s^{-1}$
$K, K_1, K_2$	constantes
l	lado de elemento de volume (comprimento, largura ou altura), m
L	comprimento, m

$\dot{m}$	vazão mássica, $\text{kg s}^{-1}$
MEV	modelo de elementos de volume
$p$	pressão, $\text{N m}^{-2}$
$p_v$	pressão de vapor, $\text{N m}^{-2}$
$p_{vs}$	pressão de saturação de vapor, $\text{N m}^{-2}$
Pr	número de Prandtl
$\dot{Q}$	taxa de transferência de calor, W
$r_0$	raio de bolha de gás, m
R	constante universal dos gases, $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
R	resistência térmica, $\text{m}^2 \text{K W}^{-1}$
$R_a$	coeficiente estequiométrico entre geração de espécie a e produção de espécie b
Ra	número de Rayleigh
Re	número de Reynolds
S	solubilidade de um gás no meio de cultivo, $\text{kg gás kg}^{-1} \text{meio bar}^{-1}$
t	time, s
$t_w$	espessura de parede, m
T	temperatura, K
u	velocidade, $\text{m s}^{-1}$
U	coeficiente global de transferência de calor, $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
v	velocidade, $\text{m s}^{-1}$
var	variável
V	volume, $\text{m}^3$
W	largura, m
x, y, z	coordenadas cartesianas, m
$Y_b, Y_p$	coeficientes específicos de cada espécie de alga

### *Letras gregas*

$\alpha$	absortividade
$\alpha$	taxa de manutenção, $s^{-1}$
$\alpha_T$	difusividade térmica, $m^2 s^{-1}$
$\Delta T$	variação de temperatura, K
$\beta$	coeficiente de expansão térmica e volumétrica, $K^{-1}$
$\varepsilon$	emissividade
$\varepsilon$	erro relativo
$\eta$	eficiência térmica
$\mu$	velocidade de reação específica, $s^{-1}$
$\nu$	viscosidade cinemática, $m^2 s^{-1}$
$\rho$	densidade, $kg m^{-3}$
$\sigma$	constante de Stefan-Boltzmann, $W m^{-2} K^{-4}$
$\phi$	umidade relativa

### *Subscritos*

a	número do elemento de volume adjacente
av	médio
alga	biomassa de microalgas
b	bolha
b	inferior
c	número de elemento de volume sólido ou líquido
conv	convecção
e	leste

ext	exterior
f	fluido
film	filme
FBR	fotobiorreator
gen	geração de calor
i	número de elemento de volume
in	entrada
inf	inferior
int	interior
j	parede externa
k	afinidade com a radiação solar
l	face do elemento de volume
m	direção
malha	malha computacional
max	máximo
médio	valor médio dentro dos tubos
meio	meio de cultivo
mg	mistura de gases
min	mínimo
n	norte
opt	ótimo
outros	todos os outros componentes presentes no meio
p	gás a pressão constante
rad	radiação
s	sul

sat	condição de saturação
sup	superior
t	superior
tdg	tubo opaco gaseificador/degaseificador
tt	tubo transparente
w	parede
w	oeste
x	direção x
y	direção y
z	direção z
0	condição inicial
0	superfície do tubo
$\infty$	ar exterior
$ \cdot $	valor absoluto
$\ \cdot\ $	norma Euclideana
$[\cdot]$	concentração molar, mol L <sup>-1</sup>

### *Superescritos*

a, b, c	parâmetro de ajuste
m, n	parâmetro de ajuste

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
1.1. Contextualização e Motivação.....	16
1.2. Organização da Monografia.....	18
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>19</b>
2.1. Hidrogênio.....	19
2.2. Processos Conhecidos de Produção de Biohidrogênio.....	20
2.3. Microalgas.....	25
2.4. Produção de Microalgas.....	29
2.5. Modelagem matemática para cultivo de microalgas e fatores limitantes.....	33
2.6. Desafios.....	44
2.7. Objetivos.....	45
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>47</b>
3.1. Fotobiorreator Tubular Compacto.....	48
3.2. Modelo de Elemento de Volumes – MEV.....	49
3.3. Modelo Matemático.....	50
3.3.1. Taxas de Transferência de Calor.....	52
3.3.2. Crescimento de Microalgas, Produção e Consumo de Gases.....	58
3.3.3. Avaliação da Temperatura do Ar Exterior.....	68
3.4. Método Numérico.....	69
3.5. Análise de Incertezas Experimentais.....	70
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>71</b>
4.1. Malha e Solução Espacial.....	71
4.2. Comparação dos resultados do modelo matemático para crescimento de algas com dados experimentais.....	77
4.3. Resultados do modelo matemático para crescimento de algas e produção de hidrogênio.....	79
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>86</b>
5.1. Conclusões.....	86
5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	87
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>88</b>
<b>ANEXO.....</b>	<b>100</b>

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Contextualização e Motivação

A crescente demanda por biocombustíveis resulta em maiores investimentos na pesquisa e desenvolvimento de fontes energéticas renováveis. Considerando esse aspecto, a produção de hidrogênio por via biológica demonstra ser uma alternativa promissora na área. Hidrogênio é um combustível que quando queimado não gera dióxido de carbono e tem um alto poder calorífico, sendo perfeitamente adequado a substituir os combustíveis fósseis – em sua maioria hidrocarbonetos – largamente usados atualmente, e que são diretamente responsáveis pelo aumento do efeito estufa e, em consequência, considerados como os principais causadores de um possível aquecimento global no planeta. No entanto, o hidrogênio não é disponível naturalmente e são necessários processos químicos para a sua obtenção para consumo industrial, que o tornam pouco competitivo economicamente com os combustíveis fósseis. Assim, processos de obtenção de hidrogênio de baixo custo e ambientalmente corretos como a biofotólise poderiam viabilizar no futuro, a assim chamada “economia do hidrogênio”.

O crescimento contínuo da demanda de energia global e o uso de veículos em todo o mundo estão exigindo o desenvolvimento de alternativas de combustível. Nesse contexto, as células de combustível se constituem em uma das alternativas mais limpas e eficientes para a geração de eletricidade. A tecnologia de células de combustível está bem avançada, com aplicações em geração estacionária de potência e em veículos (MENCH, WANG; THYNELL, 2001; HOWARD; GREENHILL, 1993; CANTONI, 1993; LINDEN, 1984). Contudo, a principal razão pela qual as células de combustível não são utilizadas extensivamente é que, economicamente, elas ainda não são competitivas. Aliado a isso, a obtenção e distribuição de hidrogênio de forma economicamente viável ainda não é uma questão resolvida.

As microalgas podem prover vários tipos diferentes de biocombustíveis renováveis. Dentre eles estão o biodiesel derivado do óleo da microalga (SATYANARAYANA; MARIANO; VARGAS, 2011; ROESSLER *et al.*, 1994; SAWAYAMA *et al.*, 1995; BANERJEE *et al.*, 2002; GAVRILESCU; CHISTI, 2005; CHISTI, 2007), o metano produzido da digestão anaeróbica da biomassa da alga (SPOLAORE *et al.*, 2006), e o hidrogênio produzido por fotólise na etapa fotoquímica da fotossíntese (KRUSE *et al.*, 2005; PRINCE; KHESHIGI, 2005; MELIS; MATTHEW, 2006). O desenvolvimento do processo



de separação temporal da fotossíntese normal (evolução para O<sub>2</sub>) da produção de H<sub>2</sub> em algas verdes tem o potencial de permitir hoje a produção sustentável de gás hidrogênio fotobiológico. A base para esse método é a diminuição específica, mas reversível da evolução do oxigênio na alga verde *Chlamydomonas reinhardtii* (WYKOFF *et al.*, 1998) sem afetar a taxa de respiração mitocondrial (MELIS *et al.*, 2000). Isso é obtido pela privação de nutrientes sulfurados do meio de cultivo das algas, i.e., em culturas seladas. Assim, é possível a foto-produção de H<sub>2</sub> pelas algas (MELIS *et al.*, 2000) acumulando grandes quantidades de H<sub>2</sub> na forma de bolhas produzidas diretamente pelo meio de cultura.

Os processos de eletrólise, fotólise e termólise da água são possíveis alternativas para a obtenção de hidrogênio de forma renovável diretamente da água doce ou salgada, i.e., sem a utilização de hidrocarbonetos de origem fóssil. Industrialmente, o processo utilizado hoje para produção de hidrogênio é o da reforma de hidrocarbonetos fósseis em refinarias com o uso de vapor superaquecido, por ser energética e economicamente mais viável do que a obtenção direta do hidrogênio da quebra da molécula de água (ABASHAR, 2012). É possível verificar, portanto, que a eletrólise ainda não é suficientemente eficiente para competir com a reforma de combustível fóssil. A termólise requer altas temperaturas e operações unitárias de separação complexas, que requerem materiais especiais para operação a altas temperaturas, o que encarece enormemente o processo. Desta maneira, em vista das pesquisas em andamento com uma planta auto-sustentável em energia a partir da biomassa de microalgas cultivadas em fotobiorreatores e outras fontes (VARGAS, 2007; VARGAS, 2008; VARGAS, 2010; VARGAS, 2012), decidiu-se por estudar e desenvolver o processo de biofotólise usando fotobiorreatores compactos em operação na UFPR e mostrados na Fig. 1.1, cultivando microalgas que emitem hidrogênio naturalmente na etapa fotoquímica da fotossíntese. A concepção desse fotobiorreator é inovadora e foi recentemente requerida a patente internacional do mesmo pelo Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Auto-Sustentável, NPDEAS, da UFPR (VARGAS *et al.*, 2012).

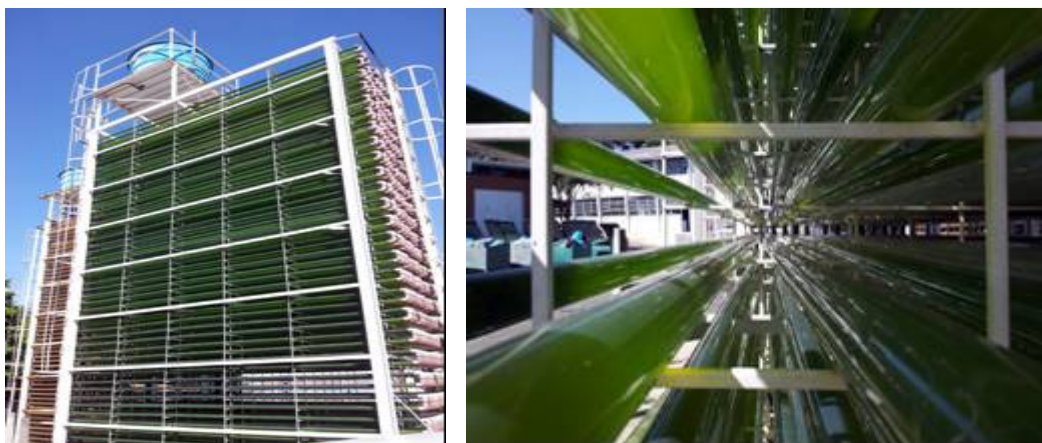


Figura 1.1. Protótipo de fotobioreator compacto para aquícultura de microalgas construído na UFPR ( $5\text{ m} \times 2\text{ m} \times 8\text{ m}$ ).

## 1.2. Organização da Monografia

O capítulo 1 contextualiza o problema e explica os conceitos fundamentais do sistema em estudo.

O capítulo 2 traz uma revisão bibliográfica nos assuntos relacionados a esta monografia, caracterizando o estado-da-arte na produção de biohidrogênio. Com base nas lacunas encontradas, lista alguns desafios para o avanço da tecnologia na opinião do autor. Dentre esses desafios, define-se o objetivo geral, i.e., a modelagem matemática do processo de geração de biohidrogênio de microalgas e, a seguir, os objetivos específicos para atingi-lo.

O capítulo 3 apresenta a metodologia usada para a modelagem matemática, o modelo propriamente dito e, finalmente, a metodologia de análise de incertezas para o tratamento dos dados experimentais usados no trabalho.

O capítulo 4 apresenta os resultados numéricos obtidos, discutindo-os e apresentando perspectivas para o avanço científico no tratamento do problema.

O capítulo 5 apresenta as conclusões do estudo realizado. Com base no que foi desenvolvido e nos resultados encontrados, listam-se algumas sugestões para a continuação do avanço científico para a possível implementação da produção em larga escala de biohidrogênio de microalgas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Hidrogênio

O hidrogênio é o combustível mais promissor para a substituição dos combustíveis fósseis no médio para longo prazo. Ele possui o maior conteúdo energético por unidade de massa entre todos os combustíveis conhecidos. A Tabela 1 mostra este aspecto comparativamente a outros combustíveis (hidrocarbonetos).

Tabela 2.1 – Poder calorífico de vários combustíveis (BEJAN, 1988).

Combustível:	Valor do Poder Calorífico Superior (a 25°C e 1 atm)	Valor do Poder Calorífico Inferior (a 25°C e 1 atm)
Hidrogênio	141,86 KJ/g	119,93 KJ/g
Metano	55,53 KJ/g	50,02 KJ/g
Propano	50,36 KJ/g	45,6 KJ/g
Gasolina	47,5 KJ/g	44,5 KJ/g
Gasóleo	44,8 KJ/g	42,5 KJ/g
Metanol	19,96 KJ/g	18,05 KJ/g

Além disso, ele pode ser transportado para uso doméstico, comercial e industrial por meios convencionais. O hidrogênio gasoso é mais seguro de manusear do que o gás natural, sendo mundialmente aceito como ambientalmente correto, recurso de energia renovável e uma alternativa ideal para os combustíveis fósseis, pois não contribui para o efeito estufa. Ao entrar em combustão, produz somente água, podendo ser usado diretamente em motores a combustão interna, ou em células de combustível para gerar energia elétrica. No entanto, os maiores usuários de H<sub>2</sub> são as indústrias de petróleo e de fertilizantes, que consomem 37 % e 50 % da produção mundial total, respectivamente (MOMIRLAN; VEZIROGLU, 2002). Nos últimos dez anos, observa-se um aumento anual das vendas de 5 %, o que está relacionado ao uso em refinarias devido às maiores exigências para a qualidade do combustível. A produção de hidrogênio atualmente é oriunda do gás natural (40 %), óleos pesados e nafta (30 %), carvão (18 %), e eletrólise da água (4 %) (SUZUKI, 1982; NATH, 2003).

Neste cenário, o biohidrogênio tem se tornado atrativo devido ao seu potencial como alternativa sustentável aos métodos convencionais de produção de H<sub>2</sub>. Os processos biológicos, diferentemente dos químicos e eletroquímicos, são catalisados por microorganismos em ambientes aquáticos à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Adicionalmente, essa metodologia é adequada para um possível futuro contexto de geração de energia distribuída em que exista biomassa ou resíduos disponíveis no local da instalação, o que reduz os custos energéticos e de transporte. Esses processos são usualmente realizados por diferentes bactérias anaeróbicas e microalgas. As características desses organismos são bastante diferentes umas das outras, no que diz respeito aos substratos e condições dos processos. As vantagens e desvantagens de cada um desses processos têm sido discutidas largamente pela comunidade científica, mas metodologias testadas principalmente para a produção em escala industrial ainda não estão disponíveis.

## 2.2. Processos Conhecidos de Produção de Biohidrogênio

O hidrogênio é um co-produto natural, porém transitório, de várias reações bioquímicas microbiais, principalmente em processos de fermentação anaeróbica. Além disso, alguns microorganismos podem produzir enzimas que podem produzir hidrogênio a partir da água, se alguma fonte externa de energia estiver disponível (e.g., luz solar). As rotas específicas conhecidas para a produção de hidrogênio são brevemente abordadas neste item.

### i) Biofotólise da água usando algas verdes e algas azuis (cianobactérias)

#### a) Biofotólise direta

A produção de hidrogênio por **biofotólise direta** pode ser definida como a dissociação da molécula de água por ação da energia luminosa. Este processo ocorre naturalmente durante a fotossíntese em algas verdes, convertendo duas moléculas de água em oxigênio molecular e hidrogênio ( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ), quando submetidas a condições especiais (MELIS *et al.*, 2000; MELIS; HAPPE, 2001). Cultivos da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* privados de nutrientes sulfurados apresentaram capacidade de produção de hidrogênio em situação anaeróbica (MELIS *et al.*, 2000; MELIS; HAPPE, 2001), uma vez que a enzima hidrogenase (com elétrons carregados pela proteína ferredoxina-Fd), responsável pelo processo de produção do hidrogênio ( $2\text{H}^+ + 2\text{Fd}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{Fd}$ ), tem sua atividade inibida pela presença de oxigênio no meio.

### b) Biofotólise indireta

Na biofotólise indireta, o problema da sensibilidade do processo de evolução do  $H_2$  ao  $O_2$  é minimizado através da separação das etapas de produção de  $H_2$  e de  $O_2$ . (DAS; KHANNA; VEZIROĞLU, 2008). Assim, o  $CO_2$  é fixado intermitentemente e liberado, servindo como carreador de elétrons entre a reação de produção de  $O_2$  (quebra da água) e as reações catalisadas pela enzima hidrogenase que é sensível ao  $O_2$ . Desta maneira, as algas passam por um ciclo de fixação do  $CO_2$  em carboidratos (amido, glicogênio) seguido por sua conversão em  $H_2$ , em presença de luz ou não.

Em uma típica biofotólise indireta, a produção de hidrogênio pode ser representada pelas seguintes reações, conforme mostra a Fig. 2.1:

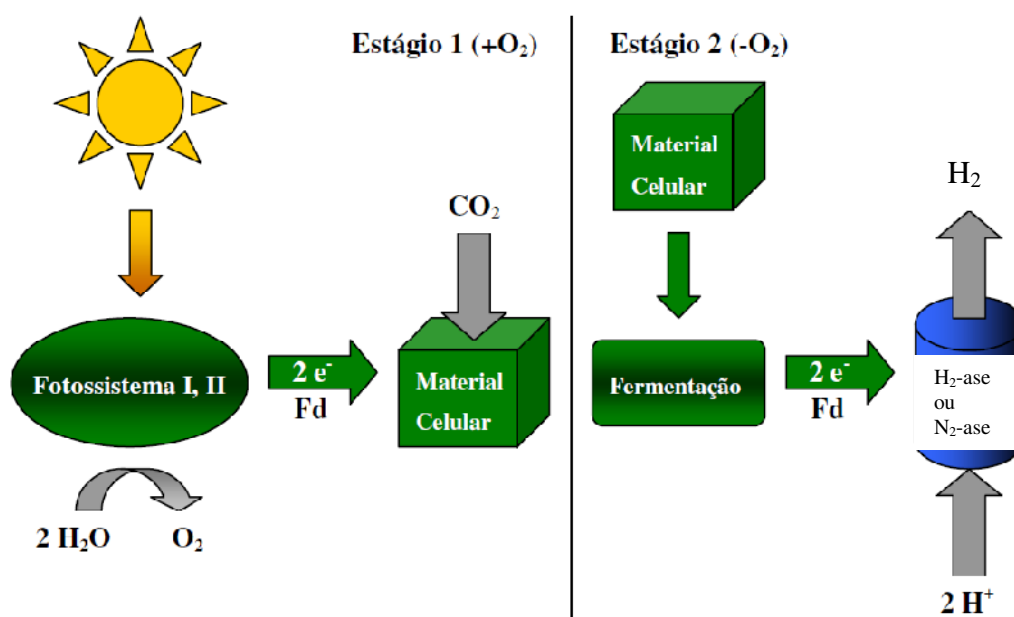
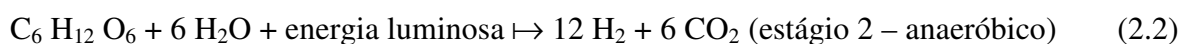
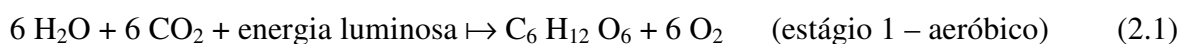


Figura 2.1. Biofotólise indireta (adaptado de Hallenbeck e Benemann (2002)).

Benemann (1998, 2000) reporta que após a acumulação de carboidratos, as células devem ser removidas da lagoa de cultivo ou fotobiorreator 1 para um fotobiorreator 2 (em condições anaeróbicas, i.e., sem injeção de ar – um ambiente eventualmente sem  $O_2$  e  $N_2$ ), concentradas se necessário e, através do uso do  $O_2$  pela respiração, o meio se torna anaeróbico

e ativa e induz a enzima hidrogenase. A evolução do hidrogênio então se inicia, primeiro no escuro através de fermentações endógenas, e a seguir dirigidas pelo transporte de elétrons pela luz (mediado pelo fotossistema I) para converter os carboidratos remanescentes armazenados e produtos da fermentação (e.g. acetato) para  $H_2$ . As células depletadas são então reutilizadas para ciclos adicionais de fixação de  $CO_2$  e produção de  $H_2$ .

O processo de fotossíntese na presença de oxigênio começa com a utilização da luz solar para a oxidação de moléculas de água e culmina com a conversão de substâncias inorgânicas, como o dióxido de carbono, os nitratos ou os sulfatos, em moléculas orgânicas essenciais à vida. Durante a fotólise da água verifica-se a separação desta molécula em hidrogênio e oxigênio. O fotossistema II retira os elétrons do hidrogênio e estes vão ser transportados até ao fotossistema I e deste para a ferredoxina que os transporta até ao  $NADP^+$  que fica reduzido a NADPH. Nas algas verdes, a enzima hidrogenase do estroma aceita os elétrons da ferredoxina (Fd) reduzida e transfere-os para os íons  $H^+$  produzindo-se assim o  $H_2$ . Isso ocorre através das vias de transporte de elétrons relacionadas com a hidrogenase em algas verdes. Os elétrons podem ter origem na fotólise da água ou na plastoquinona pela oxidação de substratos celulares via glicólise ou ciclo dos ácidos tricarboxílicos (ciclo de Krebs), conforme mostra a Figura 2.2 (MELIS; HAPPE, 2001).

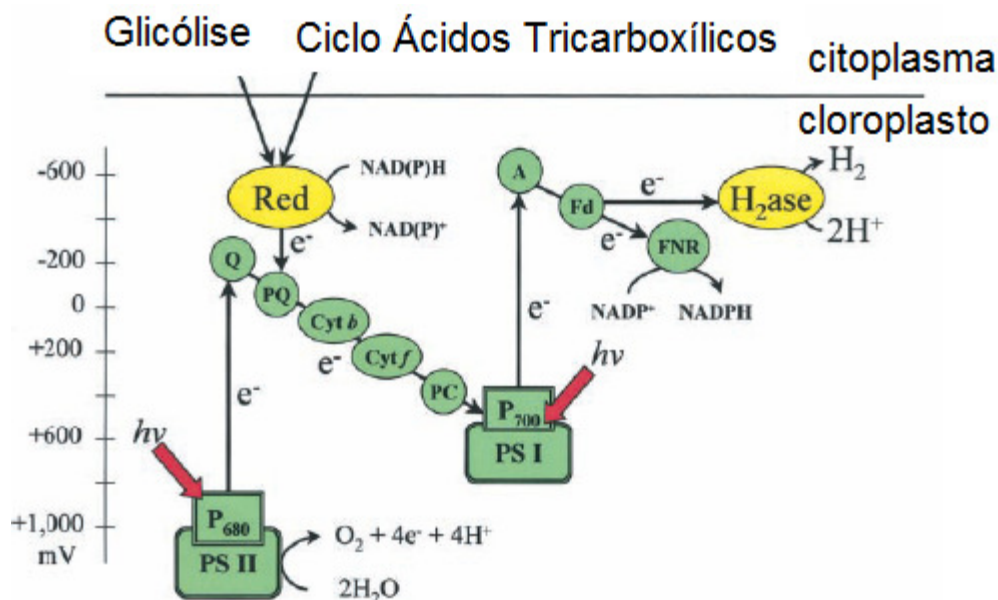
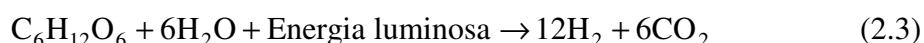


Figura 2.2. Bioquímica do processo de geração de biohidrogênio (Fonte: MELIS; HAPPE, 2001).

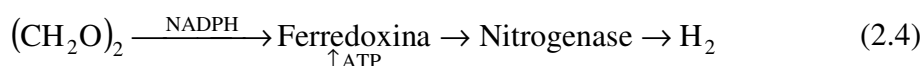
Muitas espécies de algas verdes podem realizar o processo descrito no parágrafo anterior (e.g., *Chlamydomonas reinhardtii*, *Scenedesmus sp.*). Além delas, as cianobactérias, além de ter a habilidade de fixar CO<sub>2</sub> via fotossíntese, também têm a capacidade de fixar nitrogênio da atmosfera e produzir enzimas que podem catalisar a segunda etapa de geração de H<sub>2</sub>. Uma vez que essas enzimas fixadoras de N<sub>2</sub>, nitrogenases, estão localizadas dentro do heterocisto, estes produzem um ambiente livre de O<sub>2</sub> para permitir as reações de evolução do H<sub>2</sub>. Na ausência de N<sub>2</sub>, as cianobactérias evoluem o H<sub>2</sub> devido à ação da nitrogenase, em um processo de biofotólise indireta (BENEMANN, 2000).

## ii) Fotofermentação

A produção de hidrogênio através da bactéria púrpura sem enxofre é principalmente devido à presença de nitrogenase em ambiente privado de oxigênio usando energia luminosa e compostos reduzidos (ácidos orgânicos). A reação é dada por:



As rotas bioquímicas para o processo de fotofermentação podem ser expressas como se segue:



As bactérias fotossintéticas têm sido estudadas há muito tempo por sua capacidade de produzir quantidades significativas de H<sub>2</sub> (DAS; KHANNA; VEZIROĞLU, 2008). A vantagem em utilizá-la reside nas capacidades metabólicas versáteis desses organismos e na ausência do fotossistema II (PSII), que automaticamente elimina as dificuldades associadas com a inibição da produção de H<sub>2</sub> por O<sub>2</sub>.

## iii) Fermentação escura

A fermentação escura é um fenômeno sempre presente sob condições anaeróbicas. A oxidação do substrato por bactérias gera elétrons que necessitam ser repassados a um aceptor, a fim de manter a neutralidade elétrica (balanço redox). Sob condições aeróbicas, O<sub>2</sub> é o

acceptor de elétrons enquanto sob condições anaeróbicas, outros compostos atuam como aceptores de elétrons e são reduzidos, muitas vezes com a liberação de hidrogênio molecular (DAS; VEZIROGLU, 2001). Carboidratos, principalmente glicose, são as fontes de carbono preferidas para esse processo, que predominantemente produz ácidos acético e butírico junto com a evolução do H<sub>2</sub> (NATH; DAS, 2003).

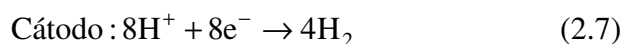
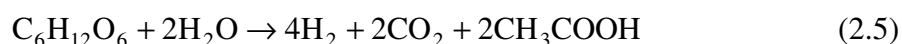
#### iv) Sistemas híbridos

##### a) Usando bioreatores fermentativos e fotofermentativos

A tecnologia de fermentação híbrida pode vir a ser promissora para aumentar a bioprodução de H<sub>2</sub>. A sinergia do processo é baseada na conversão máxima do substrato que de outra maneira não atingiria a conversão completa devido a limitações termodinâmicas. Portanto, nesse sistema, as bactérias que não dependem de luz e as bactérias fotossintéticas proporcionam um sistema integrado para maximizar a produção de H<sub>2</sub> (YOKOI *et al.*, 1998).

##### b) Usando bioreatores eletroquimicamente assistidos

Células de combustível microbiais (MFC-*microbial fuel cells*) produzem prótons e elétrons devido à oxidação de matéria orgânica pelas bactérias (ISHIKAWA *et al.*, 2006; SCHOTZ; SCHRODER, 2003). Prótons difundem através do eletrólito em direção ao cátodo, enquanto os elétrons circulam por um circuito externo produzindo corrente. No cátodo, oxigênio reage com os elétrons e prótons para formar um composto reduzido, como água. Em um reator microbial eletroquimicamente assistido (BEAMR) o H<sub>2</sub> é produzido no cátodo (LIU; GOT, 2005) usando qualquer material biodegradável, incluindo glicose, acetato, proteínas, amido e celulose. As reações são as seguintes:



Em pH 7, a tensão que é requerida para produzir H<sub>2</sub> é teoricamente – 0,61 V (V<sub>cat</sub> versus Ag/AgCl) (MADIGAN, MARTINKO; PARKER, 2003). Na prática, a tensão mínima aplicada para produzir H<sub>2</sub> a partir da bioeletrólise do acetato é de 0,25 V devido à resistência



ômica e sobrepotenciais de ativação nos eletrodos (LIU; GOT, 2005) que é substancialmente menor do que os valores de 1,8 a 2 V que são necessários para produção de H<sub>2</sub> através da eletrólise da água em condições alcalinas (DITZIG; LIU; LOGAN, 2007).

Cada um dos processos descritos nesta seção tem suas vantagens e desvantagens, mas nenhuma dessas tecnologias atingiu até hoje o nível requerido para comercialização. Por outro lado, as ciências básicas em que os processos para produção de biohidrogênio se baseiam avançaram muito recentemente, resultando em um maior entendimento de genética, bioquímica e fisiologia do metabolismo do hidrogênio por microorganismos (DAS; KHANNA; VEZIROĞLU, 2008). A Tabela 2.2 apresenta um resumo comparativo dos processos de produção de biohidrogênio.

### **2.3. Microalgas**

As microalgas são microrganismos algais com clorofila-a e outros pigmentos fotossintéticos, os quais têm facilidade de realizar a fotossíntese oxigênica. A caracterização das microalgas implica na consideração de uma série de critérios (HOEK; MANN; JAHNS, 1995). Tradicionalmente estas são classificadas segundo os tipos de pigmentos, natureza química dos produtos de reserva, parede celular ou por critérios citológicos e morfológicos (TOMASELLI, 2004).

As microalgas são responsáveis por pelo menos 60 % da produção dos seres vivos primários da Terra e são principalmente encontradas no meio marinho e em água doce (CHISTI, 2004). Por serem os principais produtores primários marinhos, são fundamentais para a estruturação de quase todos os ecossistemas costeiros e oceânicos (LOURENÇO, 2006). Elas são o alimento principal de algumas espécies de peixes, de moluscos e de crustáceos. Além disso, a maioria dos organismos vivos, aquáticos e terrestres, dependem direta ou indiretamente do oxigênio oriundo da fotossíntese realizada pelas microalgas durante a sua respiração (SHELEF; SOEDER, 1980).

O número exato de espécies de microalgas ainda é desconhecido, atualmente são encontradas citações relatando que podem existir entre 200.000 até alguns milhões de representantes deste grupo. Tal diversidade também se reflete na composição bioquímica e, desta forma, as microalgas são fonte de uma quantidade ilimitada de produtos como ácidos graxos polinsaturados, corantes, enzimas e outros produtos (PULZ; GROSS, 2004).

Tabela 2.2 – Vantagens e desvantagens de diferentes processos de produção de biohidrogênio (adaptado de Das e Veziroglu (2008)).

Processo	Vantagens	Desvantagens
Biofotólise direta	Produção direta da água e luz solar Dez vezes mais conversão de energia solar do que árvores e culturas agrícolas	Requer alta intensidade luminosa Inibição por O <sub>2</sub> Baixa eficiência fotoquímica
Biofotólise indireta	Produção direta da água e luz solar Com cianobactérias, o heterocisto proporciona ambiente livre de O <sub>2</sub> As cianobactérias fixam N <sub>2</sub> da atmosfera	Inibição por O <sub>2</sub> Inibição por N <sub>2</sub> em cianobactérias
Fotofermentação	Um grande espectro de energia luminosa pode ser usado Podem usar diferentes resíduos orgânicos	Inibição por O <sub>2</sub> da nitrogenase Baixa eficiência fotoquímica (somente de 1 a 5 %)
Fermentação escura	Pode produzir H <sub>2</sub> 24 h por dia sem luz Diversidade de fontes de carbono podem ser usadas como substratos Muitos co-produtos de valor (e.g., ácido láctico) É anaeróbico, portanto, não há problema de limitação de O <sub>2</sub>	Inibição por O <sub>2</sub> é muito forte da hidrogenase em caso de aeração À medida que aumenta a produção, a fermentação de H <sub>2</sub> se torna desfavorável termodinamicamente A mistura de gases produzida contém CO <sub>2</sub> , que deve ser separado

A produção de alimentos para satisfazer a população mundial poderá ser um dos maiores problemas que o homem enfrentará neste século. Portanto, cultivos de microalgas surgem como uma alternativa para suplementação alimentar nas áreas mais carentes

(ANDRADE, 2005). O uso direto de microalgas na alimentação humana dá-se principalmente por meio da preparação de encapsulados ricos em proteínas e vitaminas ou da mistura de pós de alga em alimentos industrializados, como massas, biscoitos, doces e bebidas. Algumas espécies de microalgas vêm sendo cultivadas há mais de 35 anos para a produção de biomassa, empregada na forma de tabletes, pílulas e líquidos. Fundamentalmente, o consumo de microalgas funciona como suplemento alimentar ou como corante natural de alimentos. Essas microalgas apresentam alto valor nutritivo e algumas outras propriedades especiais, como supressão de hipertensão e promoção do crescimento intestinal de *Lactobacillus* (LOURENÇO, 2006).

O uso de microalgas em cosméticos está parcialmente relacionado à suas propriedades como corantes naturais, mas envolvem também outros atributos, derivados de ação minerais, vitaminas e outras moléculas orgânicas presentes nos extratos. Estes extratos de microalgas podem ser encontrados principalmente em produtos para a pele utilizados como protetores solares, em produtos para o cabelo, para o envelhecimento da pele e na prevenção de formação de estrias (LOURENÇO, 2006).

Para reduzir a quantidade de concentração de dióxido de carbono emitida para a atmosfera existem duas possibilidades: a primeira é a redução das emissões e a segunda é absorver o dióxido de carbono produzido em excesso, também denominado como seqüestro de carbono. As microalgas podem colaborar para diminuir essas emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera, pois o CO<sub>2</sub> é aporte necessário ao processo de fotossíntese. As microalgas são as principais responsáveis pela absorção biológica do CO<sub>2</sub> atmosférico nos oceanos que cobrem 3/4 da superfície do globo terrestre, uma vez que estão presentes em grande quantidade na superfície dos oceanos (FALKOWSKI; RAVEN, 1997). Uma parte do CO<sub>2</sub> absorvido pelas microalgas é transferida para o fundo oceânico num processo conhecido como “bomba biológica” (LALLI; PARSONS, 1993). Este processo, juntamente com a difusão direta do CO<sub>2</sub> para a água, impede que o acúmulo de gases do “efeito estufa” seja ainda maior.

Outra aplicação das microalgas é no tratamento de águas residuais. As águas residuais que resultam das atividades humanas incluem detergentes, óleos, pesticidas e metais pesados, entre outros constituintes. Estes compostos são substâncias consideradas perigosas, devido à sua alta toxicidade e devem ser retirados do meio ambiente. As microalgas fornecem O<sub>2</sub> às bactérias, tornando a sua atividade de degradação biológica mais eficiente, removem nutrientes, como o nitrogênio e fósforo, responsáveis pelos processos de eutrofização de meios hídricos, além de removerem alguns metais pesados e microrganismos patogênicos (MAYO; NOIKE, 1994).

Uma das potenciais aplicações mais importantes das microalgas é a energética, uma vez que podem gerar energia de diferentes formas, tais como: queima da biomassa, hidrogênio, biodiesel e biogás. A atenção das indústrias tem se voltado cada vez mais para o ramo de biodiesel derivado de microalgas, pois além de ecologicamente correto, as algas têm um potencial maior do que as culturas tradicionais (oleaginosas), oferecendo um rendimento satisfatório em curto espaço de tempo.

Com base na extrapolação de dados laboratoriais, as microalgas têm potencial para produção de cerca de 70 toneladas de biomassa por hectare/ano (de onde é extraído o biodiesel), enquanto a soja produz em média apenas 3 toneladas de biomassa por hectare/ano (XU; MIAO; WU, 2006). No entanto a biomassa de microalgas não está disponível em quantidade suficiente no ambiente natural para ser efetivamente utilizada. Desta forma diferentemente do que ocorre em outras atividades (extrativismo vegetal, pesca, caça, etc.), no caso de microalgas é necessário coletar os organismos na natureza e cultivá-los para torná-los utilizáveis. Neste sentido, os cultivos são as ferramentas que viabilizam o aproveitamento das microalgas pelo homem (LOURENÇO, 2006).

Segundo Borowitzka (1999), as microalgas podem ser cultivadas em diversos sistemas de cultivo, com volume variando desde poucos litros até bilhões de litros. Em geral, os sistemas de produção são pouco sofisticados, uma vez que muitas empresas desenvolvem cultivos a céu aberto em tanques com fundo de terra e com baixo ou nenhum controle dos parâmetros ambientais. Recentemente, pesquisadores desenvolveram cultivos de microalgas em equipamentos específicos, denominados fotobiorreatores, nos quais é possível controlar os parâmetros ambientais. Isto implica numa elevada produtividade, a qual viabiliza a produção comercial de compostos de elevado valor (TREDICI, 2004; SATYANARAYANA; MARIANO; VARGAS, 2011).

Definem-se fotobiorreatores (FBR) como sistemas utilizados para o desenvolvimento de reações fotossintéticas, baseando-se em processos naturais em que o metabolismo fotossintético dos microrganismos converte energia solar, e CO<sub>2</sub> em produtos como oxigênio, hidrogênio, lipídios, carboidratos e proteínas (CONTRERAS *et al.*, 1999). Conseqüentemente, estes processos necessitam de sistemas de iluminação, trocadores de gases (adição de CO<sub>2</sub> e remoção de O<sub>2</sub>), adição de nutrientes e controle de temperatura (RORRER; CHENEY, 2004).

Os fotobiorreatores fechados oferecem uma ótima estrutura, pois são caracterizados por elevada eficiência fotossintética associada a um preciso controle das variáveis operacionais, com destaque para um menor risco de contaminação, e permitem a manutenção

de um ambiente físico-químico estável com controle de evaporação, pH, e nutrientes (PAPÁCEK *et al.*, 2003; KUNJAPUR; ELDRIDGE, 2010; MATA; MARTINS; CAETANO, 2010; MORWEISER *et al.*, 2010). Por outro lado, a construção dos FBRs fechados apresenta custos mais elevados do que lagoas de cultivo, por exemplo, uma vez que necessitam de materiais transparentes, são mais complexos operacionalmente e são de difícil escalonamento (LOPES, 2007).

Além disso, FBRs para cultivo de microalgas podem ser instalados em terras degradadas ou até mesmo em desertos, bastando apenas que haja luz, nutrientes, gás carbônico e água, que pode ser até mesmo salgada ou imprópria para consumo humano ou animal. Segundo Kurano *et al.* (1995), as microalgas podem ser cultivadas em FBRs acoplados a saídas de CO<sub>2</sub> representando assim uma alternativa efetiva para a diminuição do “efeito estufa”. A fixação biológica de gás carbônico a partir de organismos fotossintéticos como as microalgas em FBRs é considerada uma alternativa frente aos processos convencionais de tratamento. Isto se dá devido à elevada capacidade de remoção de dióxido de carbono pelas microalgas.

#### **2.4. Produção de Microalgas**

Cultivar microalgas como matéria-prima para a obtenção de biocombustíveis pode ser a solução para todas estas questões apresentadas acima. Elas surgem como um recurso viável para o biodiesel e biogás. Segundo Chisti (2007) algumas microalgas chegam a ter 70% de lipídio em sua estrutura e são capazes de produzir mais de 30 vezes a quantidade de óleo (por ano e por unidade de área de terra) quando comparada com as culturas de oleaginosas. Isto se deve ao fato de terem a duplicação da biomassa em intervalo de tempo muito curto, a utilização de um espaço físico menor, a capacidade de serem cultivadas em zonas não apropriadas para a agricultura e a menor geração de resíduo (LOURENÇO, 2006).

Por ser um grupo extremamente diverso de microrganismos, as microalgas podem ser encontradas em praticamente todos os sistemas aquáticos, inclusive em localidades que apresentem grande variação de parâmetros físico-químicos de desenvolvimento. A biodiversidade destes organismos representa uma importante característica tecnológica, possibilitando o cultivo de diferentes gêneros e espécies em uma ampla faixa de condições operacionais (SUBRAMANIAN; THAJUDDIN, 2005; XU *et al.*, 2006). Outra vantagem é que as microalgas usam o CO<sub>2</sub> como fonte de carbono para crescerem, podendo captar o

dióxido de carbono de emissões de usinas de energia ou qualquer outro processo de emissão de CO<sub>2</sub>.

As microalgas podem ser cultivadas em fotobiorreatores (FBRs) fechados como mostra a Fig. 2.3, ou em sistemas abertos (tanques, piscinas ou lagoas de corrida), como mostra a Fig. 2.4. Uma vez que as lagoas de corrida são menos produtivas e necessitam de extensa área de terra, os FBRs parecem ser melhores candidatos à produção industrial de biocombustíveis de microalgas no futuro.

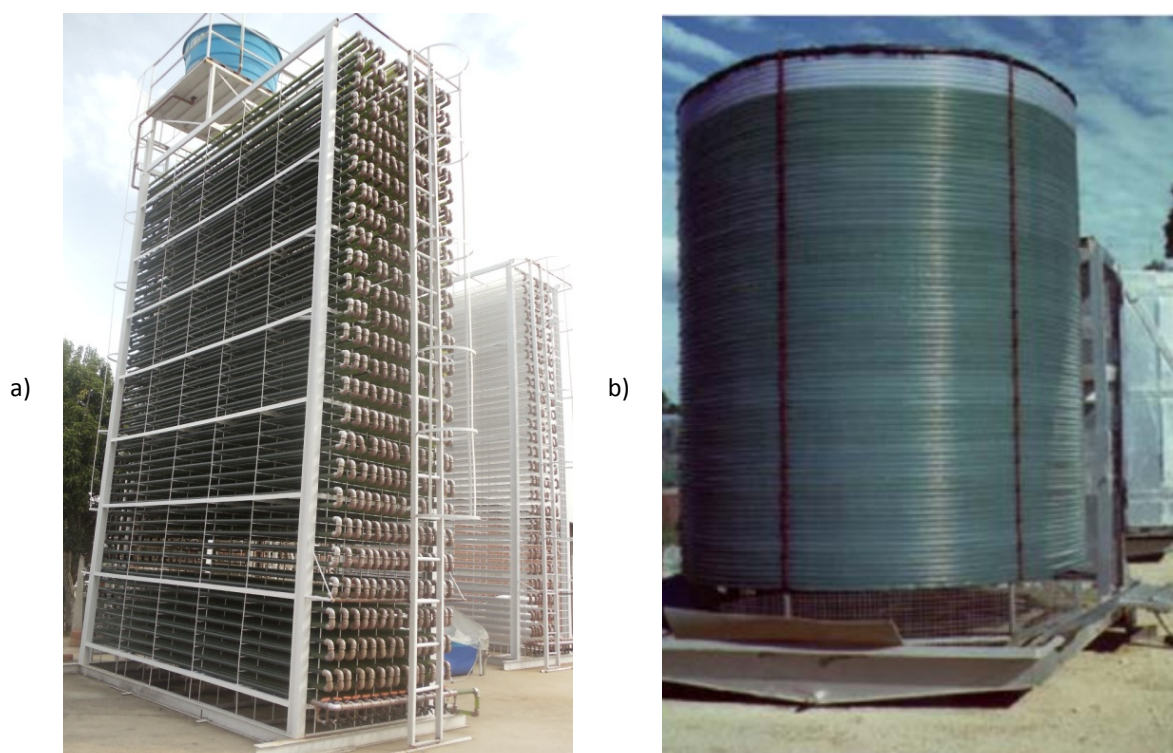


Figura 2.3. a) Fotobiorreatores tubulares compactos no NPDEAS, UFPR (10.000 L). b)

Fotobiorreator tubular helicoidal de 1.000 litros na Austrália

(<http://www.bsb.murdoch.edu.au/groups/beam/BEAM-App14a.html>).



Figura 2.4. Lagoas de corrida para cultivo de *Spirulina platensis* na Califórnia (<http://www.bsb.murdoch.edu.au/groups/beam/BEAM-App14a.html>).

A tecnologia de FBRs é recente, sendo que há a necessidade ainda de muita pesquisa e desenvolvimento a fim de aperfeiçoar e melhorar os sistemas existentes para que sejam aplicados em escala industrial (RICHMOND, 2004; PULZ, 2001; CHISTI, 2007). Alguns desafios técnicos são: otimizar e melhorar os sistemas de FBRs existentes para que tenham uma maior velocidade de fotossíntese e de produtividade de biomassa, reduzir os danos celulares devido a estresse hidrodinâmico, bem como reduzir os custos na fabricação, operação e manutenção.

Reconhecendo essa demanda, o Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável (NPDEAS/UFPR) tem buscado investir em várias frentes. As pesquisas incluem: seleção de cepas de microalgas com alto teor de lipídios; melhoramento do meio de cultivo; utilização de águas degradadas para o cultivo, e a reutilização do meio de cultivo; novas geometrias compactas de fotobiorreatores tubulares (horizontais e verticais), análise de cinética de crescimento em escala de bancada, piloto e industrial; projeto e modelagem matemática do fotobiorreator tubular compacto; desenvolvimento de processo de extração de óleo da biomassa microalgal; e produção de biodiesel a partir de óleo de microalgas.

A visão da equipe científica do NPDEAS é a de viabilizar um prédio autossustentável, no qual a energia utilizada seria oriunda do biodiesel produzido pelo próprio NPDEAS, como mostra o fluxograma da Fig. 2.5. Representado pela linha roxa, os gases oriundos da queima do biodiesel são misturados ao ar de entrada do fotobiorreator empregado no cultivo de microalgas. Pela linha verde observa-se que a biomassa de microalgas é coletada do fotobiorreator, e o restante do meio é novamente utilizado nos próximos cultivos como

mostra a linha cinza. A linha amarela mostra o óleo extraído da biomassa microalgal e usado para obtenção de biodiesel, que é então usado como combustível para um sistema trigerador instalado no prédio, fechando o ciclo de reaproveitamento energético. Os restos sólidos da extração do óleo também são reaproveitados em um processo de biodigestão, como mostrado pela linha alaranjada, que gera biogás, composto principalmente de metano, que também pode ser utilizado como combustível para geração de energia elétrica.

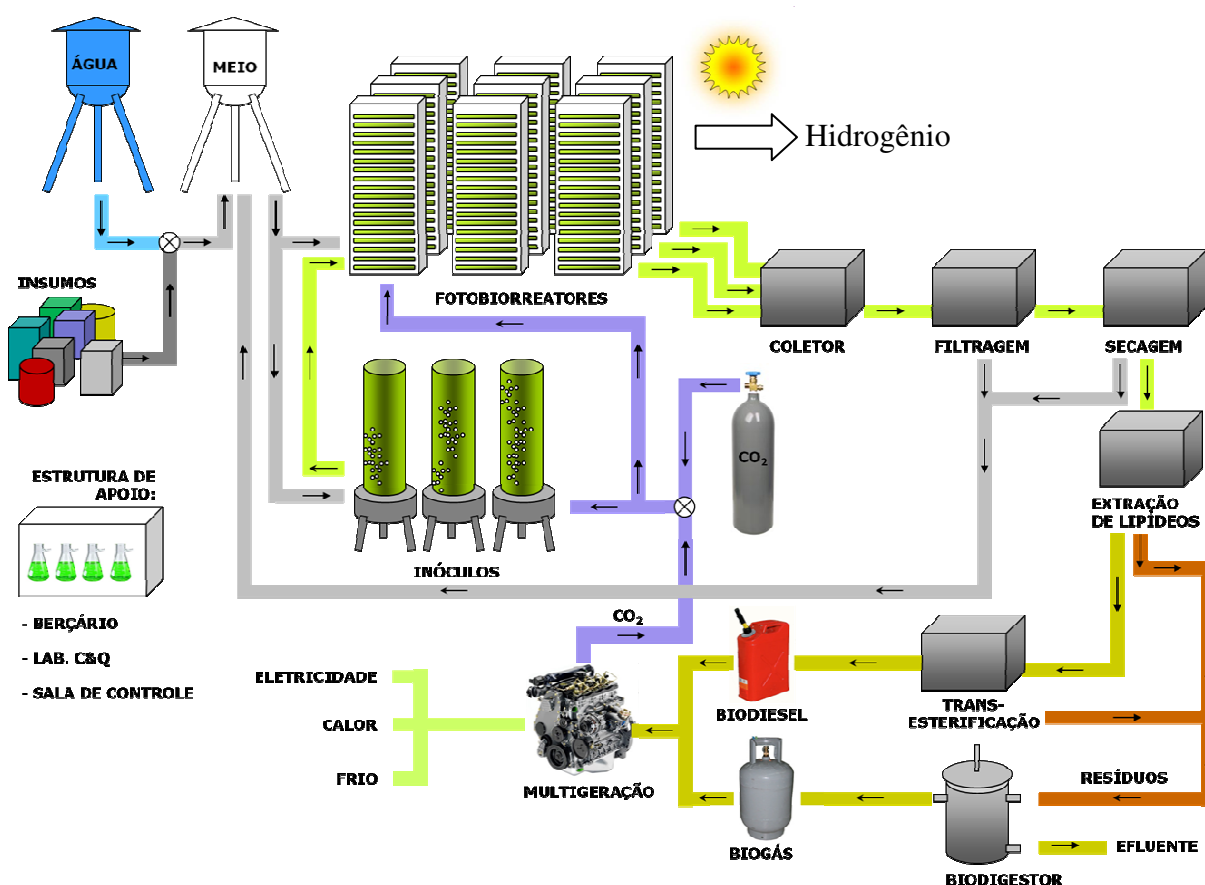


Figura 2.5. Fluxograma das etapas de geração de energia através do biodiesel de microalgas pela sede do NPDEAS, UFPR (Fonte: SATYANARAYANA; MARIANO; VARGAS, 2011).

Dentre as diferentes abordagens de pesquisa necessárias para viabilizar qualquer processo utilizando microalgas, destaca-se a necessidade de um sistema de cultivo com elevada produtividade por área ocupada, baixo custo de instalação e de operação. Para desenvolver tal sistema, é necessário compreender os parâmetros do processo de cultivo de microalgas e quais sistemas já foram utilizados.

Fatores como temperatura, radiação solar, pH e a composição de nutrientes do meio de cultivo influenciam diretamente na composição celular da microalga. Quando é possível



controlar estas condições através da engenharia e arquitetura do FBR pode-se elevar a produção de biomassa microalgal. O pH, e a composição dos nutrientes no meio de cultivo podem ser controlados através de dispositivos instalados no fotobiorreator, mas a radiação solar e a temperatura ambiente são variáveis que dependem da localização do sistema.

## 2.5. Modelagem Matemática para Cultivo de Microalgas e Fatores Limitantes

Um dos métodos empregados para a avaliação do crescimento das populações microalgais em cultivos é a curva de crescimento. Esta pode ser expressa como sendo a relação entre o número de células por unidade de volume ou definida pela massa da biomassa por unidade de volume. A cinética de crescimento pode ser determinada em uma cultura de microalgas para um volume homogêneo no regime de batelada, em que o fornecimento de nutrientes é limitado e nada é adicionado ou removido do cultivo. Segundo Derner (2006), teoricamente, a curva de crescimento apresenta cinco fases distintas conforme mostra a Fig. 2.6.

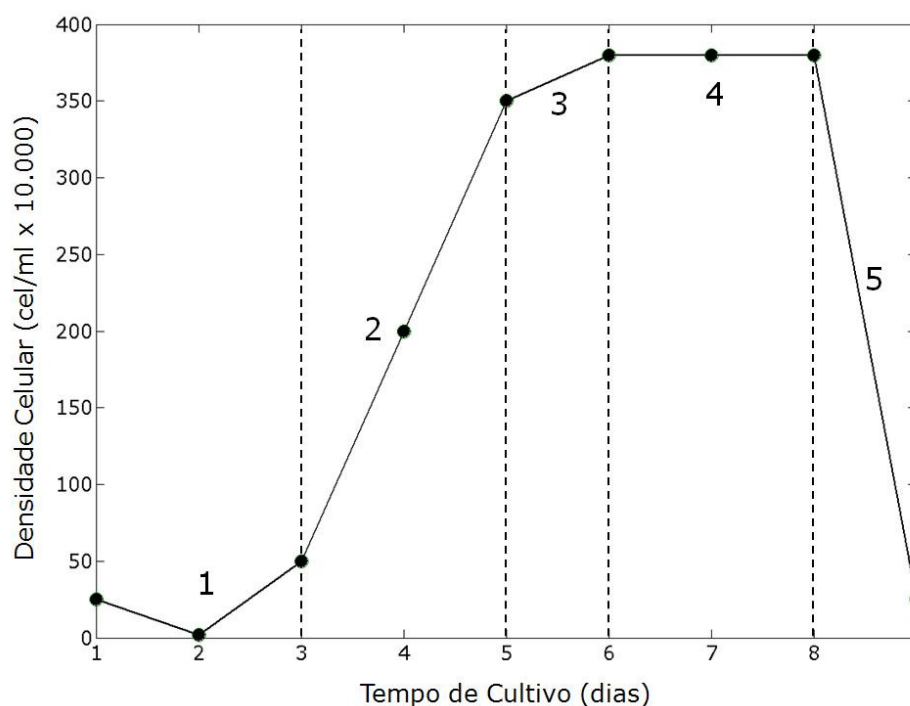


Figura 2.6. Curva de crescimento de uma cultura de microalgal num cultivo do tipo estacionário (Fonte: DERNER, 2006).

**1 – Fase de Indução ou Fase Lag:** ocorre logo após a repicagem, não existe um incremento na população devido à adaptação das células algais às novas condições de cultivo, podendo inclusive ocorrer uma redução na densidade celular. Em alguns cultivos esta fase pode ocorrer muito rapidamente ou não acontecer.

**2 – Fase Exponencial ou Fase Log:** é a fase de crescimento na qual a biomassa se duplica sucessivamente em intervalos regulares de tempo, ou seja, a cultura apresenta uma elevada (logarítmica) velocidade (taxa) de crescimento;

**3 – Fase de Diminuição do Crescimento Relativo:** o tempo requerido para a duplicação celular aumenta, reduzindo assim a velocidade de crescimento. Isto é consequência da diminuição na quantidade de nutrientes disponíveis no meio (os quais foram assimilados pelas microalgas) e, principalmente, da redução da atividade fotossintética devido ao incremento da densidade microalgal. Neste ponto, a quantidade de energia luminosa por célula microalgal torna-se bastante reduzida. Este fenômeno é chamado de “autossombreamento”;

**4 – Fase Estacionária:** nesta fase não há incremento líquido da população (a densidade celular permanece constante), a velocidade de crescimento está compensada pela velocidade de mortalidade, podendo existir alta contaminação, principalmente em cultivos abertos;

**5 – Fase de Morte da Cultura:** é resultado da redução de nutrientes e do autossombreamento a um nível que não suporta o crescimento, bem como da possível ocorrência de um nível tóxico de metabólitos.

Conforme relata Reven (1988) tanto no ambiente natural quanto nos cultivos, o crescimento de uma população de microalgas é resultado da interação entre fatores biológicos, físicos e químicos. Os fatores biológicos estão relacionados às próprias taxas metabólicas da espécie cultivada, bem como a possível influência de outros organismos sobre o desenvolvimento algal. Quanto aos fatores físico-químicos, que influenciam no crescimento das microalgas, são principalmente reportados estudos sobre a radiação solar, a temperatura, a disponibilidade de gases como oxigênio e dióxido de carbono, agitação e mistura, controle de

pH e a disponibilidade de nutrientes (LOURENÇO; MARQUES JUNIOR, 2002; KITAYA *et al.*, 2005; BERENGUEL *et al.*, 2004; MOLINA GRIMA *et al.*, 1999).

### **Radiação Solar**

Em relação à radiação solar Cozza (1999) afirma que é o fator mais utilizado no processo fotossintético, não apenas pela sua natureza, mas pela sua distribuição de forma global. Convertida em energia química ela é armazenada sob a forma de carboidratos (monossacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos), proteínas, lipídios e até muitas vezes, combustíveis fósseis, fotossintetizados em épocas remotas.

A energia luminosa só pode ser utilizada depois de absorvida pelos pigmentos. As reações de captação da luz ocorrem nas membranas internas, ou tilacóides, onde são encontradas a clorofila e outros pigmentos. O padrão de absorção da radiação por um pigmento é conhecido como espectro de absorção de cada substância. A clorofila é o pigmento que torna as folhas verdes e absorve radiação nos comprimentos de onda azul, violeta e também no vermelho, e como reflete a luz verde, apresenta a cor verde. A fotossíntese ocorre pela absorção da radiação na faixa de 400-700 nm por pigmentos fotossintéticos, i.e., clorofila ou carotenóides. Esta faixa do espectro é utilizada pelos vegetais como fonte de energia para as suas atividades metabólicas, sendo comumente chamada em fisiologia de plantas de Radiação Fotossinteticamente Ativa (PAR, do inglês “Photosynthetically Active Radiation”) (RAVEN; EVERT, 1996). Observa-se que a PAR representa cerca de 40 % da radiação solar direta ou especular (MASOJIDEK; KOBLIZEK; TORZILLO, 2004).

Desta forma, nota-se que a disponibilidade de radiação solar é um dos principais fatores que controlam a produtividade de cultivos fotossintéticos. Pulz e Scheinbenbogen (1998) reportam que a atividade fotossintética se eleva com o aumento da radiação solar até determinados valores em que começa a ocorrer inibição do crescimento celular, através de um fenômeno conhecido por fotoinibição. Segundo este autor, este fato está relacionado à saturação do aparato fotossintético dos microrganismos. A fotoinibição tem sido observada nas horas centrais dos períodos luminosos em cultivos abertos, e ainda em cultivos fechados (GÖKSAN; DUMAZ; GOKPINAR, 2003; REBOLLOSO FUENTES *et al.*, 1999).

O princípio de conservação de espécies estabelece para o crescimento algal que:

$$\frac{dC}{dt} = C(\mu - m) \quad (2.8)$$

onde  $C$  é a concentração em massa de microalgas ( $\text{kg/m}^3$ ) e  $m$  é a taxa de manutenção ( $\text{h}^{-1}$ ), que é uma decorrência da respiração para a manutenção da vida do organismo .

Portanto, ao construir um FBR ou sistema aberto (e.g., lagoa de corrida), que utilizará o sol como fonte de energia de luminosa, é de suma importância analisar o crescimento da cultura de microalgas durante as variações desta radiação solar. Desta forma diversos pesquisadores criaram equações para descrever a velocidade específica de crescimento das microalgas em relação à radiação solar ( $I$ ). Algumas expressões matemáticas para a velocidade de crescimento microalgal são listadas na Tabela 2.3 em ordem cronológica em que foram propostas.

Tabela 2.3. Modelos matemáticos para a velocidade de crescimento específica em relação a radiação solar (Fonte: MOLINA GRIMA *et al.*, 1999).

Expressão matemática	Referência
$\mu = \frac{\alpha\mu_{\max}I}{\mu_{\max} + \alpha I} \quad (2.9)$	Tamiya <i>et al.</i> (1953)
$\mu = \mu_{\max} \left( 1 - \exp\left(-\frac{I}{I_{\max}}\right) \right) \quad (2.10)$	Van Oorshot (1955)
$\mu = \frac{\mu_{\max}I}{I_{\max}} \exp\left(1 - \frac{I}{I_{\max}}\right) \quad (2.11)$	Steele (1977)
$\mu = \frac{\mu_{\max}I}{\left(K_i^m + I^m\right)^{\frac{1}{m}}} \quad (2.12)$	Bannister (1979)
$\mu = \frac{\mu_{\max}I}{K_S + I + \frac{I^2}{K_i}} \quad (2.13)$	Aiba (1982)
$\mu = \frac{\mu_{\max}I^n}{I_k^n + I^n} \quad (2.14)$	Molina Grima <i>et al.</i> (1994)

Geralmente, a velocidade específica de crescimento específica aumenta com a radiação solar, atingindo um valor máximo em  $\mu_{\max}$ , mas o aumento de radiação solar pode efetivamente inibir o crescimento. No entanto, embora a fotoinibição seja bem conhecida, este

efeito tem sido muitas vezes ignorado. Por exemplo, as Eqs. (2.9) – (2.11) e (2.14) da Tabela 2.3 não levam a fotoinibição em consideração. Apenas as Eqs. (2.12) e (2.13) consideram o efeito inibitório de radiação solar excessiva. Desta forma utilizando a Eq. (2.14) como base, Molina Grima (1996a) apresentou nova proposta para a velocidade específica de crescimento específica que leva em conta a fotoinibição por radiação solar, conforme se segue:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} I_{av}^{\frac{b+c}{I_0}}}{I_{av}^{\frac{b+c}{I_0}} + \left( I_K \left( 1 + \left( \frac{I_0}{K_i} \right)^a \right) \right)^{\frac{b+c}{I_0}}} \quad (2.15)$$

onde  $I_{av}$  é a radiação solar média no meio de cultivo microalgal ( $W/m^2$ ),  $I_0$  representa a radiação solar na superfície ( $W/m^2$ ),  $I_k$  parâmetro de afinidade da microalga com a radiação solar ( $W/m^2$ ),  $K_i$  parâmetro de fotoinibição ( $W/m^2$ ) e a, b e c são parâmetros a determinar experimentalmente de acordo com a espécie de microalga.

## Temperatura

O segundo fator que influencia diretamente no crescimento de todos os organismos vivos é a temperatura que além de influenciar nas velocidades de reações celulares afeta também a natureza do metabolismo, a concentração de biomassa, as necessidades nutricionais e a composição do organismo (FAINTUCH, 1989). Cada microalga tem uma temperatura ideal para ocorrer o crescimento máximo, mas tolera um intervalo de temperatura que em média é de 10 °C para mais e para menos da temperatura ideal. Segundo Goldman e Ryther (1976) a temperatura exerce uma influência muito importante em culturas de microalgas, pois chega a controlar as espécies que dominam certas regiões. Estas influências foram testadas experimentalmente e concluiu-se que se em um sistema forem colocadas diversas culturas de microalgas irá se destacar e crescer a microalga que tem o seu metabolismo adequado para a faixa de temperatura em que o sistema se encontra.

Entretanto, Chevalier *et al.* (2002) reportam a possibilidade da pré-adaptação das culturas a valores de temperaturas fora da faixa considerada ideal. O isolamento de espécies tolerantes a elevadas temperaturas (40°C - 60°C) vêm sendo considerado um importante critério na seleção do microrganismo, uma vez que possibilitaria a injeção direta de dióxido de carbono oriundo de processos térmicos (ONO; CUELLO, 2007).

Cultivos de microalgas em fotobiorreatores, em temperaturas excessivas ou reduzidas, apresentam queda de crescimento. No entanto, pode-se tentar controlar a temperatura nos valores definidos como ideais para um determinado cultivo através da instalação de sistemas que utilizem troca térmica para chegar à temperatura ideal. Estes sistemas embora elevem a produtividade microalgal, possuem como principal desvantagem o elevado custo e gasto de energia.

A determinação do efeito da temperatura na velocidade específica de crescimento de microalgas pode ser identificada mantendo-se todas as outras variáveis constantes. A velocidade de crescimento atinge um máximo a uma temperatura específica. Segundo Dauta et al. (1990) a velocidade específica de crescimento de microalgas segue uma função de distribuição normal inclinada, onde  $\mu_{\max}$  é o pico, conforme mostra a Fig. 2.7.

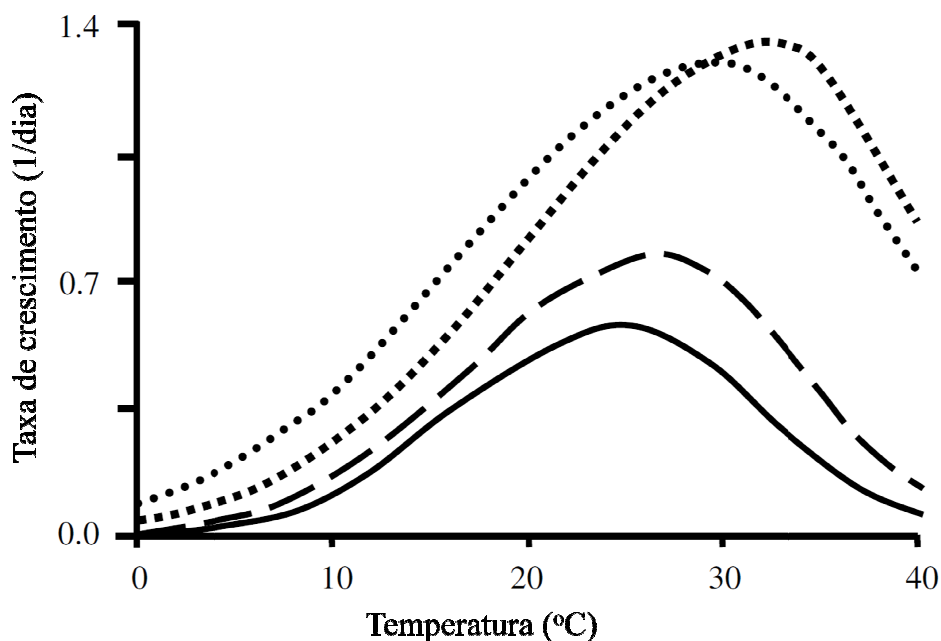


Figura 2.7. Variação da velocidade de crescimento ( $\mu$ ) versus temperatura para quatro diferentes tipos de microalgas (Fonte: DAUTA *et al.*, 1990).

A distribuição normal inclinada pode ser descrita matematicamente através das equações a seguir, a primeira para a velocidade específica de crescimento abaixo da temperatura ótima ( $T_{\text{opt}}$ ) e a segunda para a velocidade específica de crescimento acima da temperatura ótima.

$$\mu = \mu_{\max} \exp\left\{-2.3 \left[\frac{T - T_{\text{opt}}}{T_{\text{sup}} - T_{\text{opt}}}\right]^2\right\} \quad \text{para } T > T_{\text{opt}} \quad (2.16)$$

$$\mu = \mu_{\max} \exp\left\{-2.3 \left[\frac{T - T_{\text{opt}}}{T_{\text{inf}} - T_{\text{opt}}}\right]^2\right\} \quad \text{para } T \leq T_{\text{opt}} \quad (2.17)$$

onde  $T_{\text{inf}}$  e  $T_{\text{sup}}$  são os limites inferior e superior que a temperatura pode alcançar.

Segundo Roels (1983), a equação de Arrhenius pode descrever o comportamento da velocidade específica de crescimento de cultivos de microalgas ou até mesmo substituir o parâmetro  $\mu_{\max}$  conforme Pérez et al. (2008) aplicaram em seu trabalho, i.e.:

$$\mu_{\max} = A_1 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) - A_2 \exp\left(\frac{E_b}{RT}\right) \quad (2.18)$$

onde  $A_1$  e  $A_2$  são fatores de frequência ou pré-exponenciais ( $h^{-1}$ ),  $E_a$  e  $E_b$  representam a energia de ativação (kJ/mol) e  $R$  é a constante universal dos gases (K).

Sánchez et al. (2008) utilizaram as idéias de Roels (1983) e Molina Grima *et al.* (1996a) em seu modelo matemático para a cinética do crescimento microalgal. Ao substituir o valor de  $\mu_{\max}$  da Eq. (2.14) por uma função de Arrhenius, esta em função da temperatura, obtém-se uma nova equação, agora dependente da temperatura do meio para o cálculo de  $\mu$ . É válido observar que  $\mu_{\max}$  agora em função da temperatura, só será máximo quando estiver submetido à temperatura ótima específica para a microalga cultivada. O resultado é a seguinte equação:

$$\mu = \frac{\left(A_1 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) - A_2 \exp\left(\frac{E_b}{RT}\right)\right) I_{\text{av}}^{b+\frac{c}{I_0}}}{I_{\text{av}}^{b+\frac{c}{I_0}} + \left(I_K \left(1 + \left(\frac{I_0}{K_i}\right)^a\right)\right)^{b+\frac{c}{I_0}}} \quad (2.19)$$

## pH

A variação do pH em culturas de microalgas ocorre devido ao consumo de substratos, solubilização e consumo do dióxido de carbono, e à degradação de metabólitos produzidos

(MOLINA GRIMA *et al.*, 1999). A faixa de pH considerada ótima para a fotossíntese situa-se entre 7,5 e 10 (VALIENTE; LEGANES, 1989).

O pH pode ser controlado facilmente nos cultivos de microalgas através da dissolução do dióxido de carbono na fase aquosa de FBRs. No entanto, também se pode analisar a velocidade específica de crescimento microalgal em função do pH. Por definição o valor do pH pode ser expresso como o logaritmo negativo da concentração de íons de hidrogênio pela seguinte expressão:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (2.20)$$

Para descrever a velocidade de crescimento específica da microalga *Phaeodactylum tricornutum* para diferentes níveis de pH, Pérez *et al.* (2008) utilizam a seguinte equação em seu modelo matemático:

$$\mu = \frac{\mu_{\max}}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[\text{H}^+]}} \quad (2.21)$$

A velocidade específica de crescimento atinge seu ponto máximo com pH 8 conforme mostra a Fig. 2.8.

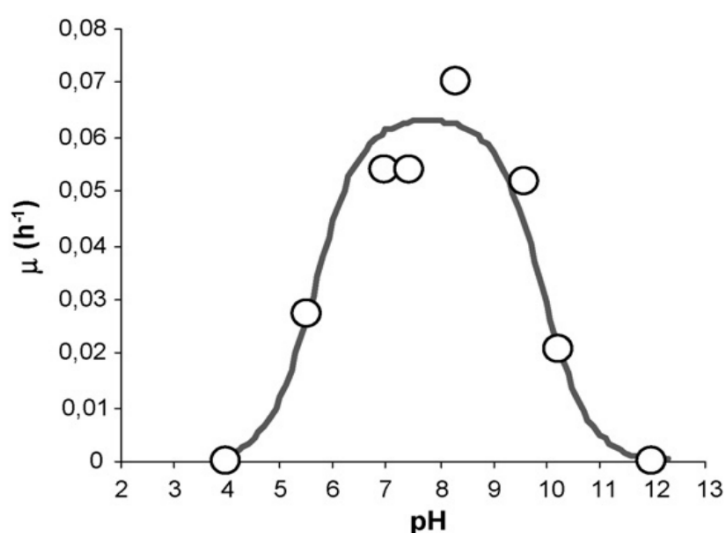


Figura 2.8. Representação da velocidade de crescimento específica para diferentes valores de pH (Fonte: PÉREZ *et al.*, 2008).



## Concentração de O<sub>2</sub>

A concentração de O<sub>2</sub> no meio de cultivo microalgal é outro fator que deve ser considerado, pois segundo Oswald (1988), níveis extremos de O<sub>2</sub> dissolvido podem gerar danos foto-oxidativos nas células com redução paralela da eficiência de tratamento. Entretanto, como o oxigênio é um produto do metabolismo fotossintético, sua formação e solubilização em fotobiorreatores é um indicativo de elevadas taxas de consumo de carbono inorgânico (MUÑOZ *et al.*, 2004).

## Nutrientes

O meio preparado para o cultivo influencia diretamente no crescimento celular microalgal, bem como na composição química da microalga. Os elementos nutritivos mais importantes são dióxido de carbono, nitrogênio, fósforo, magnésio e potássio. Microelementos como manganês e cobalto atuam favoravelmente em suas atividades vitais (LIMA *et al.*, 1999).

**Dióxido de carbono:** Segundo Lourenço (2006) o carbono é um dos principais elementos necessários para as microalgas. Sua demanda decorre do fato de que o carbono constitui-se no componente mais importante de todas as substâncias orgânicas sintetizadas pelas células (e.g., proteínas, carboidratos, ácidos nucleicos, vitaminas, lipídeos). O dióxido de carbono é a fonte de carbono que contribui para o crescimento fotossintético e autotrófico das microalgas. Em alguns cultivos se faz necessário a adição de CO<sub>2</sub>, pois no ar existe em média apenas cerca de 0,03% de CO<sub>2</sub>.

**Nitrogênio:** A proporção de nitrogênio na biomassa pode variar de 1 a 10% em peso seco, sendo que uma grande variedade de compostos nitrogenados, orgânicos e inorgânicos, pode ser utilizada como fonte de nitrogênio para o cultivo de microalgas (RADMANN *et al.*, 2004). O nitrogênio é incorporado dentro do microrganismo na síntese de proteínas, sendo que sua ausência acarretaria a diminuição de aminoácidos e, conseqüentemente, do teor protéico (REINEHR, 2003).

**Fósforo:** O fósforo está associado à realização de todos os processos que envolvem trocas energéticas nas células. ATP, açúcares fosfatados, ácidos nucléicos e fosfoenzimas são os principais componentes estruturais que apresentam fósforo nas microalgas. De forma simplificada, pode-se assumir que há duas funções fundamentais do fósforo nas células: transferir energia, e constituir moléculas estruturais e material genético (LOURENÇO, 2006).

A assimilação do fósforo é dependente da radiação solar, possivelmente em razão da acumulação de energia em ATP.

**Magnésio:** O magnésio é essencial às microalgas por ser constituinte da molécula de clorofila, ocorrendo no núcleo. A falta de magnésio no sistema gera um processo designado de clorose, no qual as células perdem seu conteúdo pigmentar (LOURENÇO, 2006).

**Potássio:** Suas funções nas células microalgais referem-se à regulação osmótica, ao controle de pH interno e à conformação e estabilidade de proteínas. Quanto a este último aspecto, experimentos indicam mudanças ao nível protéico celular em células que sofrem ausência de K. O potássio é um íon ativador de enzimas. Ele pode ser substituído, ao menos em parte pelo sódio (LOURENÇO, 2006).

**Manganês e Cobalto:** Os micronutrientes manganês e cobalto se adicionados ao cultivo podem influenciar significativamente as microalgas. O primeiro micronutriente funciona como um co-fator de enzimas que participam da síntese de ácidos graxos, sendo fundamental para o transporte de elétrons no fotossistema II, e atua também na manutenção das estruturas das membranas dos cloroplastos, além de ser um componente estrutural da superóxido-dismutase, enzima que remove radicais superóxidos tóxicos das células. O segundo micronutriente é exigido em pequenas concentrações, porém é um componente fundamental da vitamina B<sub>12</sub>, a cianocobalamina, uma das três vitaminas mais importantes para o desenvolvimento de microalgas em geral, participando dos processos de fixação de nitrogênio pela célula, estando, portanto, associado ao metabolismo do nitrogênio (LOURENÇO, 2006).

**Vitaminas:** Algumas microalgas requerem vitaminas adicionais para o crescimento ótimo. As mais comuns são B<sub>12</sub>, tiamina e biotina. As concentrações podem variar de 1/10 a 1/100 ng/l.

### **Agitação do meio de cultivo**

Por fim é importante ressaltar a importância da agitação no meio de cultivo. Esta auxilia na circulação das microalgas no interior do FBR para que elas recebam radiação solar de forma uniforme, uma vez que as células de microalgas próximas à parede do reator recebem uma alta densidade de fluxo fotônico que pode causar fotoinibição, enquanto que as células que se encontram em áreas sombreadas do reator, por receberem um baixo fluxo fotônico acabam tendo crescimento mais lento. No entanto, com o movimento das células entrando e saindo da zona de ótima iluminação com uma determinada frequência, pode-se

umentar a produtividade. (SERENOTTI, 2004; MITSUHASHI *et al.*, 1994; LUO *et al.*, 2003).

A agitação, promovida por aeradores, também promove a aeração dos cultivos, além de gaseificarem (CO<sub>2</sub>) o meio, provocam a mistura, desta maneira evitando a estratificação térmica, distribuindo as substâncias por todo o cultivo e evitando o acúmulo de matéria orgânica no fotobiorreator.

### **Coluna de gaseificação**

A coluna de gaseificação deve ser eficiente no fornecimento de CO<sub>2</sub> e na remoção de O<sub>2</sub>, e deve evitar que as bolhas de gás passem para os tubos (CHISTI, 2008). A transferência gasosa depende principalmente do tempo de residência da fase gasosa, da área de transferência e do grau de mistura da fase líquida. A transferência pode ser melhorada utilizando misturadores estáticos, que, além de intensificarem a turbulência, aumentam o tempo de residência do gás no sistema e quebram as bolhas, aumentando a área de troca (RYU *et al.*, 2009).

O CO<sub>2</sub> pode ser fornecido na sua forma pura ou misturado ao ar de entrada (MOLINA GRIMA *et al.*, 1999). Apesar do CO<sub>2</sub> ser frequentemente aplicado em elevadas concentrações para garantir o controle do pH e elevadas velocidades de crescimento, seu fornecimento deve ser controlado para reduzir, se possível, a perda de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, a fim de diminuir custos com o gás e reter a sua emissão para a atmosfera (FAN *et al.*, 2008; RUBIO *et al.*, 1999).

Os modelos matemáticos utilizados em colunas de gaseificação devem ser capazes de prever as concentrações de CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> na saída da coluna, para isso, devem também ser capazes de descrever essas concentrações em qualquer posição do interior da coluna. Apesar da importância das trocas gasosas em fotobiorreatores, existem poucos modelos que as descrevem, dos quais se destacam os modelos de Cornet *et al.* (1998), de Rubio *et al.* (1999), de Boyadjiev e Merchuk (2008), e Sugai (2012).

### **Produção de hidrogênio**

Greenbaum *et al.* (2001) realizaram a medição da fotoevolução simultânea de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> através de uma suspensão aquosa da alga verde unicelular *Chlamydomonas reinhardtii* em um reator selado. O espaço ocupado por gás acima do líquido foi cerca de três vezes o volume de líquido. Os experimentos foram usados para avaliar o quanto a Lei de Henry para partição entre fases líquida e gasosa pode ser usada para minimizar o efeito antagonista do oxigênio

produzido pela fotossíntese na evolução do hidrogênio molecular pela fotossíntese. Os resultados indicaram que, dentro de limites, oxigênio e hidrogênio produzidos pelas algas podem se dividir favoravelmente para a fase gasosa de maneira a não inibir a enzima hidrogenase. Ciclos contínuos foram conduzidos com intervalos para adição de  $\text{CO}_2$  por cerca de 60 dias no mesmo cultivo para rejuvenescimento das algas. A média da razão estequiométrica de hidrogênio para oxigênio foi de 2,8, o que indica que o  $\text{H}_2$  se originou tanto de amido como de água. Foi apresentado um modelo matemático apenas para a evolução do oxigênio na fase líquida. Os autores destacam que a produção simultânea de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  nesse tipo de reator confinado pode trazer o perigo de explosões.

### **Apreciação**

A revisão bibliográfica apresentou o contexto da economia do hidrogênio, os processos conhecidos de produção de biohidrogênio, consultando trabalhos experimentais previamente publicados, o que são microalgas, os métodos mais utilizados para cultivo em larga escala, e modelos matemáticos que têm como finalidade principalmente estimar a evolução da concentração de cultivos de microalgas no tempo, i.e., o crescimento. No entanto, não foi encontrado um modelo matemático que englobasse todas as variáveis descritas como importantes de serem analisadas. Quanto à modelagem matemática do processo de geração de hidrogênio a partir de microalgas, nenhum modelo matemático foi encontrado na literatura pesquisada, apesar dos vários trabalhos experimentais disponíveis.

### **2.6. Desafios**

O uso de microalgas como matéria prima da produção de hidrogênio em um possível futuro cenário de uma economia baseada na energia do  $\text{H}_2$ , para se tornar um sistema economicamente competitivo com o combustível fóssil, necessita superar grandes obstáculos. Baseado na revisão bibliográfica realizada, são listados os seguintes desafios:

- a) A geração de  $\text{H}_2$  por qualquer um dos bioprocessos abordados é ainda baixa demais para aplicações comerciais, tendo ainda apresentado balanço energético desfavorável. Isto indica que as rotas mais eficazes para a produção de biohidrogênio ainda não foram identificadas;
- b) O custo do processamento da biomassa utilizada pelo processo ainda é alto, sendo necessário o desenvolvimento de processos de baixo custo para cultivo, colheita, transporte e pré-tratamento de resíduos e culturas agrícolas;

- c) Produzir organismos geneticamente modificados robustos e capazes industrialmente para aumentar a razão de moles de  $H_2$  produzido por mol de glicose;
- d) Várias questões de engenharia precisam ser abordadas, tais como o projeto de bioreatores apropriados para produção de  $H_2$ , capazes de sustentar produção contínua, em escala industrial, evitando contaminação, bem como a purificação e separação do  $H_2$ ;
- e) A sensibilidade da enzima hidrogenase ao  $O_2$  precisa ser melhor estudada e quantificada apropriadamente para estabelecer limites adequados de operação intermitente para o sistema de produção (ciclos aeróbicos e anaeróbicos);
- f) Há falta de entendimento de como melhorar economicamente o processo via integração da produção de  $H_2$  com outros produtos (e.g., biodiesel, etanol) a partir da mesma biomassa de microalgas produzida, e
- g) Há falta de modelos matemáticos que permitam realizar computacionalmente a análise de sensibilidade da produção de  $H_2$  aos muitos parâmetros dos processos descritos, para permitir o projeto, simulação, controle e otimização para máxima produção, com mínimo investimento financeiro.

## 2.7. Objetivos

### **Objetivo Geral:**

Dentre os desafios listados, selecionou-se o de realizar a modelagem matemática e simulação computacional da geração de hidrogênio via cultivo de microalgas em fotobiorreatores compactos. Assim, um aplicativo computacional para análise de sistemas desse tipo fica disponível para ajuste e validação experimental futuramente como sequência deste trabalho, o que permitirá seu uso como ferramenta de projeto, simulação, controle e otimização.

### **Metas (objetivos específicos):**

Para atingir o objetivo geral, o trabalho foi dividido em várias metas (ou objetivos específicos) alcançados seqüencialmente ou em paralelo:

1. Modelagem matemática em regime transiente do processo de geração de hidrogênio a partir de microalgas por biofotólise indireta, para prever o desempenho do processo como função de parâmetros de operação, geométricos e transientes, para otimização e controle;

2. Desenvolver um aplicativo computacional que requeira baixo tempo computacional para a obtenção de soluções para cada configuração de sistema testada a fim de permitir procedimentos de projeto e otimização de maneira eficaz;
3. Comparar os resultados do modelo para crescimento de algas com dados experimentais para verificação de correção de valores e tendências, e
4. Realizar uma análise paramétrica do processo de produção de  $H_2$  utilizando o modelo de crescimento de algas avaliado experimentalmente.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a modelagem do sistema físico (fotobiorreator), utilizou-se como metodologia o fluxograma apresentado na Fig. 3.1. Trata-se do melhoramento de metodologia recomendada para a modelagem e simulação de sistemas dinâmicos (WOODS; LAWRENCE, 1997; VARGAS *et al.*, 2001).

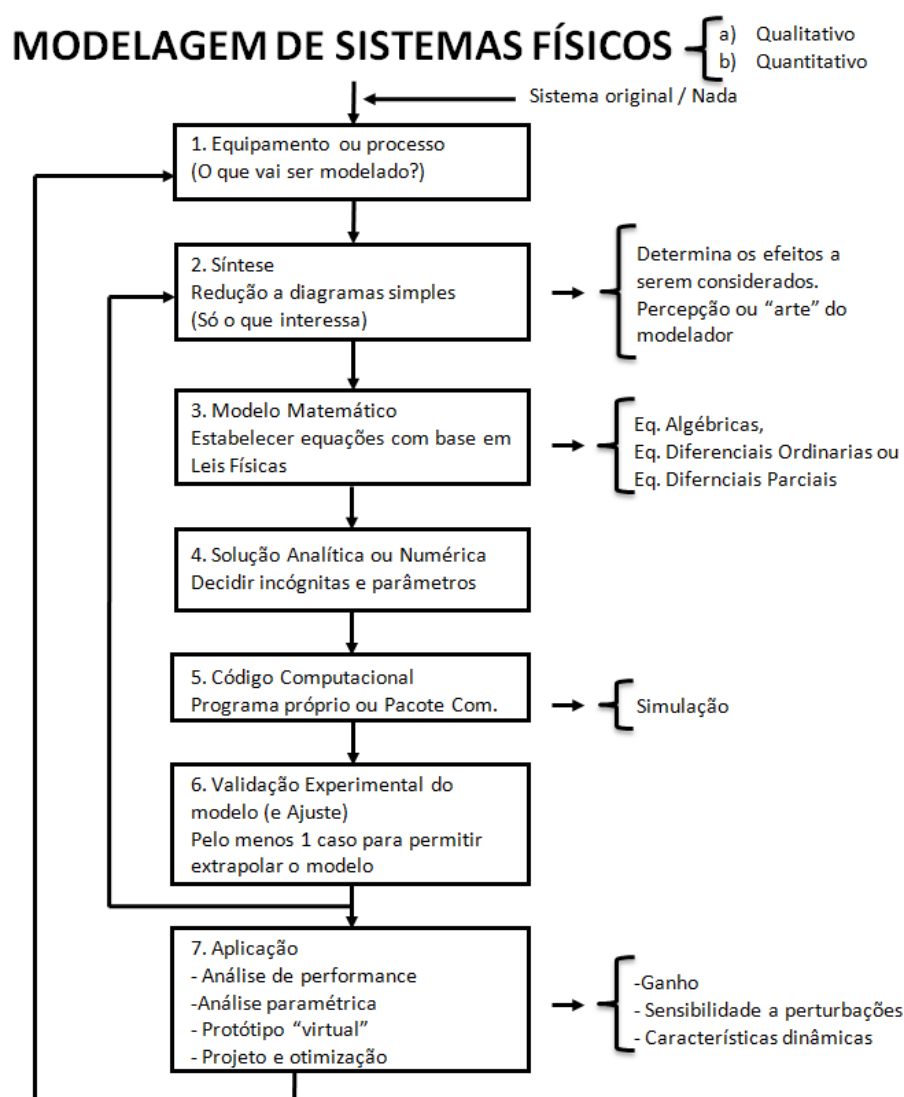


Figura 3.1. Fluxograma para modelagem e simulação de sistemas físicos (fonte: o AUTOR).

Seguindo a metodologia da Figura 3.1, primeiramente escolhe-se o tipo de modelagem a adotar (quantitativa: dependência espacial e temporal ou qualitativa: dependência temporal apenas) e identifica-se o sistema físico que será estudado (existente ou uma idéia) na etapa 1.

Na etapa 2, é feita uma síntese, em que são adotadas hipóteses simplificadoras a fim de reduzir a um mínimo a complexidade matemática do modelo, porém sem deixar de captar os fenômenos físicos principais responsáveis pela ocorrência do processo ou funcionamento do equipamento. Na etapa 3 é desenvolvido um modelo matemático com base nas hipóteses adotadas. Nas etapas 4 e 5, decide-se sobre o método numérico para obter a solução das equações do modelo e o código computacional, que pode ser um programa computacional próprio ou um aplicativo comercial. A etapa 6 é a de ajuste e validação experimental do modelo, nesta ordem, que permite verificar a precisão dos resultados e, conseqüentemente, seu uso prático posterior como ferramenta de engenharia. A etapa 7 consiste da aplicação do modelo, verificando se o equipamento ou processo atende aos objetivos inicialmente propostos, tal que em caso negativo, o sistema seja repensado e um novo modelo seja escrito.

### **3.1. Fotobiorreator Tubular Compacto**

O sistema físico em análise diz respeito ao processo de produção de hidrogênio por biofotólise indireta em FBR tubulares compactos, mais especificamente em uma nova concepção de FBR proposta por Vargas et al. (2012). Estes tipos de FBR oferecem uma excelente estrutura para medir a produção do cultivo em um ambiente parcialmente controlado. Existem várias geometrias para FBR tubulares que utilizam tubos transparentes, (SATYANARAYANA; MARIANO; VARGAS, 2011).

O sistema FBR consiste de 3.710 metros de tubos transparentes de PVC transparente com proteção contra radiação ultra-violeta (UV), distribuídos em uma geometria compacta, com 14 colunas e 53 linhas de tubos, no total de 742 tubos, conforme mostra a Fig. 3.2a, onde cada tubo tem 5 metros de comprimento com um diâmetro interno de 0,05 m (5 cm). Este fotobiorreator é considerado compacto por ter capacidade de aproximadamente 10.000 litros de cultivo de microalga utilizando apenas 10 m<sup>2</sup> de área construída. Outro ponto fundamental deste fotobiorreator é que ele tem como área lateral 122 m<sup>2</sup>, que fica exposta à luz solar, parâmetro este de suma importância para o crescimento da cultura.

Também foi construído no NPDEAS um protótipo de miniatura de FBR, visto na Figura 3.2b. Este tem apenas 30 tubos de 1 metro de comprimento, sendo distribuído em 5 colunas e 6 linhas. Sua capacidade é de 100 litros de cultivo em apenas 1,5 m<sup>2</sup> de área ocupada.



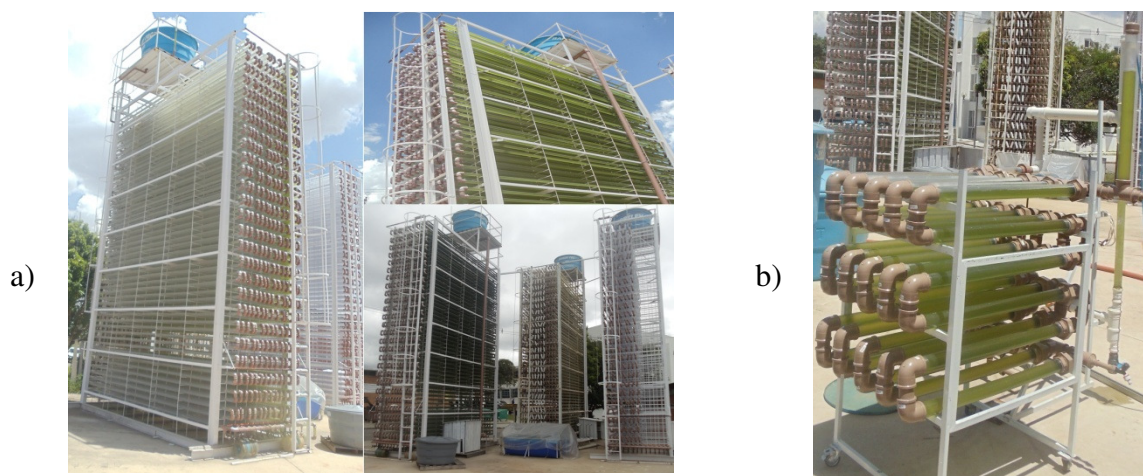


Figura 3.2. a) Fotobiorreatores do NPDEAS. b) Protótipo do fotobiorreator do NPDEAS.

### 3.2. Modelo de Elemento de Volumes – MEV

Um esquema tridimensional de volumes finitos com células centradas é proposto para discretizar o domínio e resolver numericamente o problema (FLETCHER, 1991). A inovação neste modelo é que uma malha esparsa é construída com volumes de controle apropriados. Isto é possível através do uso de correlações teóricas e empíricas de transferência de calor e massa disponíveis na literatura para simplificar as equações do modelo, e estabilizar e acelerar os cálculos computacionais. Os volumes de controle consistem de espaços delimitados por superfícies de controle que contêm um fluido (e.g., água, meio de cultivo, ar), matéria sólida, ou ambos.

Uma vez que o objetivo principal é obter distribuições precisas de frações mássicas, temperatura e umidade relativa, sempre que convecção forçada estiver presente, o campo de velocidades no domínio é imposto aproximadamente, baseado no conhecimento das condições ambientais externas (e.g., velocidade do vento) e componentes internos (e.g, vazão na tubulação). Portanto, as equações governantes resultam somente dos princípios de conservação de massa, energia e espécies.

A combinação do modelo físico simplificado com o esquema de volumes finitos adotado para a discretização numérica das equações diferenciais é denominada modelo de elementos de volume (MEV). O modelo leva em conta a existência de fontes de calor, e transferência de energia através de todas as faces dos elementos, por condução, convecção e radiação (e.g., insolação nas fronteiras do domínio).

Outro aspecto inovador do MEV é que se permite a criação de uma dependência espacial implícita (“artificial”) no sistema ou processo (e.g., volume de controle em análise) ao dividir o domínio em elementos de volume que interagem por transferência de energia ou massa. Desta maneira, cada elemento de volume é tratado como um volume de controle da termodinâmica clássica, i.e., com propriedades uniformes. Assim, forma-se um sistema de equações diferenciais ordinárias dependentes do tempo, que não é dependente do espaço, eliminando a necessidade de solução de um sistema de equações diferenciais parciais, dependentes do tempo e do espaço, como se verifica nos métodos numéricos tradicionais (e.g., elementos finitos, volumes finitos, diferenças finitas).

O modelo proposto previamente para gabinetes de condicionamento de eletrônicos foi ajustado e validado experimentalmente para gabinetes por comparação direta com medições de laboratório (VARGAS *et al.*, 2001). Apesar das hipóteses simplificadoras, a validação experimental demonstrou que o modelo capturou as tendências físicas esperadas para o sistema, tal que pode ser utilizado para simulação, controle e otimização desses sistemas. Assim, neste trabalho o modelo apresentado anteriormente foi estendido para incluir fluxo cruzado através do domínio, crescimento de microalgas, bem como produção e consumo de gases pelo sistema global, i.e., o FBR.

### 3.3. Modelo Matemático

No presente modelo, a Lei da Conservação da Energia é usada para o cálculo da temperatura das paredes dos tubos do fotobiorreator da Fig. 3.2a, bem como da temperatura do meio de cultivo. A Lei de Conservação das Espécies é utilizada para o cálculo da concentração de microalgas e de todas as substâncias de interesse (inclusive o hidrogênio a ser produzido) em função do tempo dentro do fotobiorreator.

O fotobiorreator é discretizado no espaço usando-se o Modelo de Elementos de Volume, VEM, proposto por Vargas *et al.* (2001). Deste procedimento resulta um sistema de equações diferenciais ordinárias, tendo o tempo como variável independente.

A idéia é produzir uma aplicação com baixo requisito de tempo computacional para analisar o comportamento transiente e espacial da planta. Após o futuro ajuste e validação experimental dos resultados numéricos do modelo matemático via comparação com medições experimentais na planta, espera-se que o aplicativo fique disponível para otimização termodinâmica dos parâmetros de projeto (geométricos) e operacionais da planta para máximo desempenho global do sistema.

A Figura 3.3 mostra uma célula típica (ou elemento de volume) que pode conter tanto fluido como matéria sólida, ou ambos, de acordo com o tipo de elemento. Cada elemento interage energeticamente com os elementos adjacentes de acordo com a primeira lei da Termodinâmica (princípio de conservação de energia) aplicado à célula, como se segue:

$$\frac{dT_i}{dt} = \frac{1}{(\rho V c)_i} \left( \sum_{j=e,w,t,b,n,s} \dot{Q}_j + \dot{Q}_{gen} + \dot{Q}_{conv} \right)_i \quad (3.1)$$

onde  $1 \leq i \leq N$ , com  $N$  sendo o número total de elementos na malha,  $T_i$  são as temperaturas de cada elemento de volume,  $\rho$  é a densidade do material dentro do elemento de volume (fluido e/ou sólido),  $V$  é o volume total da célula,  $c$  é tanto o calor específico do sólido/líquido ou o calor específico a volume constante do gás no interior do elemento de volume ( $c_v$ ),  $\dot{Q}_e$ ,  $\dot{Q}_w$ ,  $\dot{Q}_t$ ,  $\dot{Q}_b$ ,  $\dot{Q}_n$ ,  $\dot{Q}_s$  e  $\dot{Q}_{gen}$  são as taxas de transferência de calor através das faces leste, oeste, superior, inferior, norte, sul de cada elemento de volume e a fonte de calor dentro do elemento, respectivamente, e  $\dot{Q}_{conv}$  é a taxa de transferência de coletada/rejeitada por convecção por uma ou mais correntes fluidas (e.g., vento, meio de cultivo) que escoam através do elemento de volume.

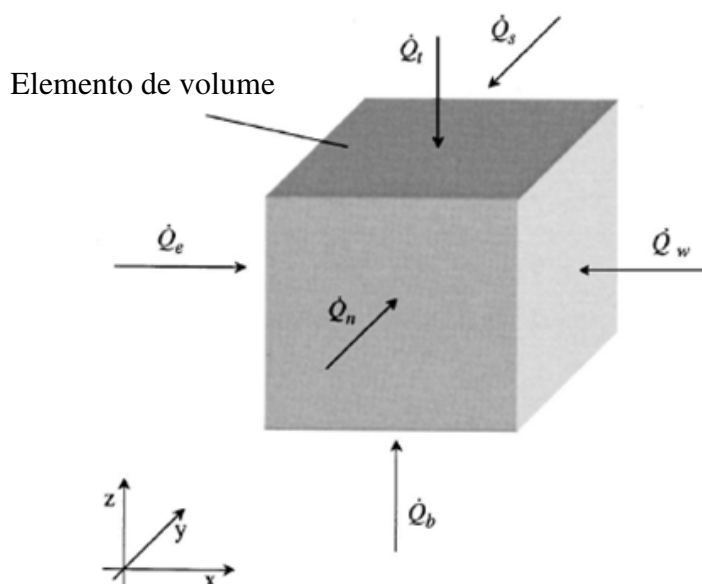


Figura 3.3. Elemento de volume (EV) típico, mostrando as interações de transferência de calor através das faces.

O sistema de equações diferenciais ordinárias definido pela Eq. (3.1) formula o problema de valor inicial a ser resolvido, cuja solução é o campo de temperatura dentro do sistema integrado a qualquer instante de tempo, a partir de condições iniciais dadas  $T_{i0}$ . Ao sistema, são adicionadas outras equações e condições iniciais para o cálculo das frações mássicas de microalgas e gases em cada elemento de volume que contiver meio de cultivo.

A seguir, a umidade relativa em cada elemento que contenha ar (campo de umidades relativas) resulta do campo de temperaturas, assumindo uma condição de umidade relativa inicial conhecida,  $\phi_{i0}$ . Primeiro, a pressão de vapor inicial é calculada como se segue:

$$p_{v,i} = \phi_{i0} \cdot p_{vs}(T_{i0}) \quad (3.2)$$

onde  $p_{v,i}$  é a pressão de vapor na célula,  $\phi_{i0}$  é a umidade relativa inicial,  $p_{vs}(T_{i0})$  é a pressão de saturação da água a  $T_{i0}$ .

Assume-se que a umidade absoluta em cada elemento de volume permanece aproximadamente constante durante toda a simulação. Conseqüentemente, a umidade relativa em cada elemento que contenha ar é calculada por

$$\phi_i = \frac{p_{v,i}}{p_{vs}(T_i)} \quad (3.3)$$

onde  $\phi_i$  é a umidade relativa da célula e  $p_{vs}(T_i)$  é a pressão de saturação da água à temperatura  $T_i$ . Quando o elemento contiver sólido (ou líquido) atribui-se o valor zero à umidade relativa, i.e.,  $\phi_i = 0$ .

### 3.3.1. Taxas de Transferência de Calor

Correlações empíricas (BEJAN, 1993; BEJAN, 1995) são utilizadas para calcular as taxas de transferência de calor através das faces de cada elemento de volume (EV). Nesta formulação, três tipos de interação de energia são possíveis: i) fluido-sólido; ii) fluido-fluido; iii) sólido-sólido. Cada elemento tem quatro faces que foram denominadas leste, oeste, norte e sul, mais uma face superior e uma inferior. Há duas possibilidades para cada face: a face está em contato com o exterior ou com outro elemento.

**a) Face do elemento em contato com o exterior**

O elemento pode ter sólido ou fluido dentro dele e uma ou mais faces podem estar em contato com o exterior. É levada em consideração a transferência de calor por condução, convecção e radiação, conforme for apropriado.

A taxa de transferência de calor por radiação através da face do elemento é calculada por:

$$\dot{Q}_{\text{rad},i,j} = A_{i,j} \left\{ \alpha_j I - \varepsilon_j \sigma (T_{i,j}^4 - T_{\text{ext}}^4) \right\}, \quad j = e, w, n, s, t, b \quad (3.4)$$

onde a primeira parcela entre chaves representa a porção da irradiação solar média (DUFFIE; BECKMAN, 1974) absorvida através da face, quando houver incidência solar (radiação especular) e a segunda parcela representa a radiação difusa;  $T_{\text{ext}} = T_{\infty}$  (temperatura do ar exterior) ou  $T_{\text{ext}} = T_{\text{sw}}$  (outra temperatura exterior, e.g., água),  $\alpha$  e  $\varepsilon$  são a absorptividade e emissividade da face, respectivamente,  $\sigma$  é a constante de Stefan-Boltzma, e  $A_{i,j}$  é a área da face do elemento. É também assumido que  $I = 0$  nas faces em contato com outro fluido, se houver.

A transferência de calor total (radiação, condução e convecção) através da face do elemento é conseqüentemente calculada por:

$$\dot{Q}_{i,j} = \dot{Q}_{\text{rad},i,j} + U_{i,j} A_{i,j} (T_{\text{ext}} - T_i), \quad j = e, w, n, s, t, b \quad (3.5)$$

onde o coeficiente global de transferência de calor,  $U_{i,j}$ , é dado por:

$$U_{i,j} = \frac{1}{R_{i,j}} \quad (3.6)$$

$$R_{i,j} = \frac{l_{i,j}/2}{k_i} + \frac{t_w}{k_w} + \frac{1}{h_{\text{ext}}} \quad (\text{solid VE}) \quad (3.7)$$

ou

$$R_{1,i} = \frac{1}{h_{\text{int}}} + \frac{t_w}{k_w} + \frac{1}{h_{\text{ext}}} \quad (\text{EV ar}) \quad (3.8)$$

onde  $l_{i,j}$  é tanto o comprimento ou largura da célula,  $k_i$  a condutividade térmica da célula,  $t_w$  e  $k_w$  são a espessura da parede (se existir) e a condutividade térmica, respectivamente,  $h_{\text{int}}$  e  $h_{\text{ext}}$  são os coeficientes de transferência de calor interior e exterior, respectivamente.

O coeficiente de transferência de calor,  $h$ , é calculado por:

1. Convecção natural (BEJAN, 1993; BEJAN, 1995)

$$h = \frac{k_f}{H} \left\{ 0.825 + \frac{0.387 \text{Ra}_H^{1/6}}{\left[ 1 + (0.492/\text{Pr})^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^2 \quad (3.9)$$

onde  $k_f$  é a condutividade térmica do fluido,  $\text{Pr}$  é o número de Prandtl do fluido e  $\text{Ra}_H = \frac{g\beta}{\alpha_T \nu} H^3 |T_{\text{neigh},i} - T_i|$ ,  $g$  é a gravidade,  $\beta$  é o coeficiente térmico de expansão volumétrica do fluido,  $\alpha_T$  é a difusividade térmica do fluido,  $\nu$  é a viscosidade cinemática do fluido,  $T_{\text{neigh},i}$  é a temperatura do EV vizinho ou a temperatura exterior, e  $H$  é a altura total varrida do sólido em análise.

A Equação (3.9) é válida para a faixa inteira de números de Rayleigh—laminar, transição e turbulento— com as propriedades do fluido avaliadas na temperatura de filme, i.e.,  $T_{\text{film}} = (T_{\text{neigh},i} + T_i)/2$ , para todos os números de Prandtl (CHURCHILL; CHU, 1975).

2. Convecção forçada (BEJAN, 1993; BEJAN, 1995)

$$h = \frac{k_f}{L} (0.064 \text{Pr}^{1/3} \text{Re}_L^{1/2}), \text{ for } \text{Re}_L < 5 \times 10^5 \quad (3.10)$$

ou

$$h = \frac{k_f}{L} \left\{ 0.037 \text{Pr}^{1/3} (\text{Re}_L^{4/5} - 23550) \right\}, \text{ for } \text{Re}_L > 5 \times 10^5 \quad (3.11)$$

onde  $\text{Re}_L = \frac{v_f L}{\nu}$ ,  $v_f$  é a velocidade do fluido, e  $L$  é o comprimento total varrido sob análise.

**b) Face lateral em contato com outro elemento**

Para a direção horizontal, assume-se que não há escoamento, em caso de ausência de vento exterior. Neste caso, se a interface for fluido-fluido ou sólido-sólido, somente ocorre condução entre elementos adjacentes. A outra possibilidade é uma interação fluido-sólido entre os dois elementos, sendo que a transferência de calor neste caso é por convecção.

Para o contato fluido-fluido, uma vez que é assumido que o fluido não está se movendo através das faces laterais, a transferência de calor é dada por:

$$\dot{Q}_{1,i} = -U_{1,i} A_{1,i} (T_i - T_a), \quad 1 = e, w, n, s \quad (3.12)$$

onde o subscrito  $a$  indica o elemento adjacente, e

$$U_{1,i} = \frac{k_f}{(l_{m,i} + l_{m,a})/2} \quad (3.13)$$

onde  $l_{m,i}$  e  $l_{m,a}$  são tanto o comprimento como a largura da célula, de acordo com o índice  $m = x$  ou  $y$ , se o  $i$ -ésimo ou  $a$ -ésima face lateral da célula for leste-oeste ou norte-sul, respectivamente.

Para o contato sólido-sólido, a taxa de transferência de calor é também obtida da Eq. (3.12), em que:

$$U_{1,i} = \frac{1}{\frac{l_{m,i}/2}{k_i} + \frac{l_{m,a}/2}{k_a}} \quad (3.14)$$

Quando o contato é do tipo fluido-sólido, é o caso de convecção, e a Eq. (12) é usada. O coeficiente de transferência de calor apropriado,  $h_1$ , é calculado através das Eqs. (9) – (11), e

$$U_{1,i} = \frac{1}{\frac{1}{h_1} + \frac{l_{m,c}/2}{k_c}} \quad (3.15)$$

onde o índice c indica o elemento sólido.

**c) Face superior-inferior em contato com outro elemento**

Uma vez que qualquer elemento pode ter sólido ou fluido, três tipos de interação têm de ser levadas em consideração, i.e., i) fluido-fluido; ii) fluido-sólido, e iii) sólido-sólido.

(i) fluido-fluido

Ambos os elementos contêm fluido, e o fluxo de calor é dado por

$$\dot{Q}_{l,i} = \dot{m}_{l,i} c_{p,f} (T_a - T_i), \quad l = t, b \quad (3.16)$$

onde  $\dot{m}_{l,i} = \rho_f v_i \frac{A_{l,i}}{2}$ .

Para convecção natural, a velocidade estimada do fluido cruzando a face do elemento é  $v_i = \alpha_T \left( \frac{g\beta}{\alpha_T \nu} |T_a - T_i| H \right)^{1/2}$ , que é uma escala representativa de convecção natural (BEJAN, 1993; BEJAN, 1995). É também assumido que metade da face superior-inferior do elemento é cruzada pelo fluido para cima, e metade no sentido oposto.

No caso de convecção forçada, a velocidade estimada do fluido cruzando a face do elemento,  $v_i$ , é um parâmetro conhecido a partir do projeto do sistema ou de mesma ordem de grandeza da velocidade do vento cruzando o FBR.

(ii) fluido-sólido

A taxa de transferência de calor através da face superior-inferior do elemento resulta da Eq. (3.12), com  $l = t, b$ .  $U_{l,i}$  é calculado com a Eq. (3.15), e  $l_{m,c}$  é substituído por  $l_{z,c}$ .

No caso de um FBR, calcula-se a taxa de transferência de calor por radiação através da face superior do elemento em horários de incidência solar por:

$$\dot{Q}_{rad,i} = A_i \left\{ f_{at} \alpha_j I - \epsilon_j \sigma (T_i^4 - T_{ext}^4) \right\} \quad (3.17)$$

onde se adota um fator de atenuação de irradiação solar dado por



$$f_{at} = e^{-d_i/W_{FBR}} \quad (3.18)$$

onde  $d_i = \{(H_{FBR} - z_i)^2 + x_i^2\}^{1/2}$  é a distância da extremidade superior do FBR para a face superior do elemento de volume  $i$ ,  $x_i$  e  $z_i$  são as coordenadas da face superior do EV  $i$ ,  $H_{FBR}$  e  $W_{FBR}$  são a altura e largura totais do FBR, respectivamente. Isto é feito a fim de levar em consideração o autossombreamento no interior do FBR, reduzindo a incidência da irradiação solar para os tubos mais distantes das faces externas do FBR.

(iii) sólido-sólido

Quando ambos os elementos são sólidos, a transferência de calor também resulta da Eq. (3.12), com  $l = t$ ,  $b$ .  $U_{l,i}$  é dado pela Eq. (15), e os comprimentos  $l_{m,i}$  e  $l_{m,a}$  são substituídos por  $l_{z,i}$  e  $l_{z,a}$ , respectivamente.

#### **d) Taxas de transferência de calor devido aos escoamentos através dos elementos de volume (meio de cultivo e vento exterior)**

A fim de levar em consideração os componentes diferentes do sistema integrado, 3 (três) tipos de elementos são definidos: 0) somente ar; 1) sólido ou líquido estacionário; 2) meio de cultivo escoando em um tubo de FBR.

Para os elementos tipo 1, na Eq. (3.1),  $\dot{Q}_{conv,i} = 0$ , uma vez que não há correntes escoando através deles. Para os elementos tipo 0, se houver vento exterior, há fluxo cruzado. No caso dos elementos tipo 2, o meio de cultivo escoando através do elemento. Nestes dois últimos casos, calcula-se:

$$\dot{Q}_{conv,i} = \dot{m}_i c_{p,f} (T_{in} - T_i) \quad (3.19)$$

onde  $\dot{m}_i = \rho_f v_i A_i$ ,  $c_{p,f}$  é o calor específico a pressão constante do ar ou o calor específico do meio de cultivo líquido,  $\rho_f$  é a densidade do ar ou do meio de cultivo,  $v_i$  a velocidade do vento ou do meio de cultivo que cruza a face do EV  $i$ ,  $A_i$  é a área da face lateral do EV que está sendo cruzada pelo escoamento, e  $T_{in}$  é a temperatura do fluido que entra no EV  $i$ . No

caso do primeiro EV no topo do FBR em cada ramal,  $T_{in}$  é a temperatura de saída do sistema gaseificador-degaseificador, i.e., a média aritmética das temperaturas que deixam todos os ramais do FBR e se encontram em um coletor e adentram o sistema tubular gaseificador-degaseificador, conforme um balanço de energia feito no coletor-gaseificador-degaseificador.

### 3.3.2. Crescimento de Microalgas, Produção e Consumo de Gases

As principais subreações ocorridas na fotossíntese normal em condições aeróbicas, e na ausência de enxofre em condições anaeróbicas para geração de  $H_2$  são as seguintes:

*Fotossíntese Normal (estágio aeróbico)*



Durante a fotossíntese normal a água é clivada, formando  $O_2$  que é utilizado na respiração e com liberação para o meio de  $2H^+$  que atravessam a membrana do tilacóide pela ATP sintase, obedecendo ao gradiente eletroquímico, e ainda  $2e^-$  que passam pelo sistema Z (PSII e PSI), sendo captados pela ferredoxina, que atua na redução de  $NADP^+$  a NADPH.

*Produção de  $H_2$  (estágio anaeróbico)*



Na produção de  $H_2$ , os elétrons captados pela ferredoxina ao final do sistema Z são utilizados pela enzima Fe-hidrogenase para a formação de  $H_2$  com a utilização dos  $H^+$  resultantes da quebra da molécula de água. Todo  $O_2$  produzido pelas microalgas durante esse processo deverá ser consumido pelo cultivo através da respiração celular, uma vez que o oxigênio é um forte inibidor da atividade da enzima Fe-hidrogenase.

A ausência de enxofre do meio é justificada para diminuir a atividade do fotossistema II (PSII), resultando em menor produção de  $O_2$ , entretanto, como o enxofre é constituinte fundamental de diversas proteínas essenciais, haverá depleção na biomassa. Além disso, também ocorre evolução do hidrogênio, primeiro no escuro através de fermentações endógenas, e a seguir dirigidas pelo transporte de elétrons pela luz (mediado pelo fotossistema I) para converter os carboidratos remanescentes armazenados e produtos da fermentação (e.g. acetato) para  $H_2$  (BENEMANN, 1998, 2000). As células depletadas são então reutilizadas para ciclos adicionais de fixação de  $CO_2$  e produção de  $H_2$ . Conclui-se, portanto, que o processo de geração de hidrogênio é viável apenas por curto período de tempo. Sendo assim, um modelo matemático ajustado e validado permitiria a simulação do sistema, resultando em estimativas realísticas da duração do processo, bem como quantificando a produção de  $H_2$ .

A proposta de modelagem matemática divide o sistema da Fig. 3.2 em quatro diferentes tipos de sub-sistemas, conforme mostra a Fig. 3.4: a) Tipo 1 (reservatório), Tipo 2 (feixe de tubos transparentes), Tipo 3 (bomba) e Tipo 4 (tubos opacos). Como o interesse é estudar a variação da concentração de microalgas, bem como o gás hidrogênio produzido em função do tempo, serão estudados apenas os sub-sistemas Tipo 1 (reservatório) e Tipo 2 (feixe de tubos transparentes). Nestes sub-sistemas ocorre de fato o crescimento das algas e a mistura dos fluxos que vem dos diversos tubos transparentes paralelos. O sub-sistema Tipo 3 (bomba) é responsável apenas por gerar uma diferença de pressão suficiente para haver fluxo no sistema como um todo. O tempo de passagem das microalgas pelo sub-sistema Tipo 4 (tubos opacos) é desprezível se comparado aos tempos de passagem pelos outros sub-sistemas. Assim, seus efeitos não serão considerados neste estudo.

#### *Sub-sistema Tipo 1 (reservatório)*

O reservatório será modelado como sendo apenas um único elemento de volume, como visto na Fig. 3.5. Este sub-sistema é considerado termicamente isolado, ou seja, não existem trocas térmicas entre o conteúdo e o exterior. Na prática isso pode ser obtido mediante o uso de mantas isolantes térmicas para revestir o reservatório. Desta forma, é aplicado somente o balanço de massa. Foram consideradas apenas duas espécies, isto é, as algas e os outros componentes. A saída  $\dot{m}_{mg}$  representa a vazão mássica de coleta de mistura de gases produzidos e a vazão mássica de entrada  $\dot{m}_m$  é referente ao novo meio de cultivo composto de água e nutrientes introduzido no sistema (insumos). A entrada e saída restantes são conectadas ao sistema de tubos transparentes do fotobiorreator, sub-sistema Tipo 2. O

símbolo  $\dot{m}$  representa a vazão mássica de recirculação obtida com a bomba do sub-sistema Tipo 3 e que mantém o fluído circulando em todo o reator. Assume-se que todo o volume do reservatório é preenchido pelo meio líquido. Não será calculada a variação de concentração de microalgas no reservatório, uma vez que o tempo de permanência é muito menor aqui do que no sub-sistema Tipo 2 (feixe de tubos transparentes).

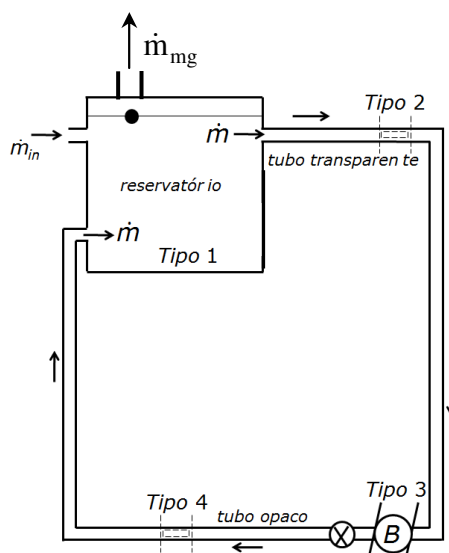


Figura 3.4. Sistema fotobiorreator e sub-sistemas ( $\dot{m}$ ,  $\dot{m}_{in}$  e  $\dot{m}_{mg}$  = vazões mássicas de circulação do meio, de entrada de insumos, e da mistura de gases produzida, respectivamente).

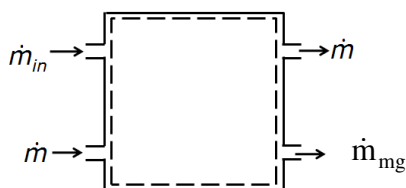


Figura 3.5. Elemento de volume do reservatório.

#### *Sub-sistema Tipo 2 (tubos transparentes)*

O sub-sistema Tipo 2 é usado para a modelagem do feixe de tubos transparentes. Neste feixe de tubos ocorre o crescimento das microalgas. Durante o dia, a luz solar alimenta o processo de fotossíntese e consequentemente se tem o aumento da biomassa. Além da radiação solar fotossinteticamente ativa (PAR), os tubos recebem calor solar via processo de radiação e também interagem termicamente com o ar atmosférico. A radiação solar

fotossinteticamente ativa (PAR) é a radiação eletromagnética contida na faixa de 400 a 700  $\mu\text{m}$  de comprimento de onda e que é diretamente responsável pelo processo da fotossíntese.

O feixe de tubos foi dividido em elementos menores criando-se um Modelo de Elementos de Volume (VEM) (VARGAS *et al.*, 2001). Cada elemento é formado pela parede do tubo e pelo conteúdo do tubo. Esta seção diz respeito à modelagem das espécies consumidas e produzidas, usando princípios de Transferência de Calor e Massa e relações empíricas a cada parte do elemento de volume genérico. O objetivo aqui é obter um sistema de equações diferenciais ordinárias tendo como variável independente o tempo, que capture o comportamento do sistema como um todo.

#### a) Lado fluido do elemento de volume (meio de cultivo)

Os tubos transparentes foram divididos em elementos de volume conforme mostra a Fig. 3.6, para a modelagem do fluido (microalga + gases absorvidos + nutrientes + água). Para cada um destes Elementos de Volume foi aplicado a Equação da Conservação de Espécies e a Equação da Conservação de Energia (conforme apresentado no início desta seção 3.3 e na seção 3.3.1).

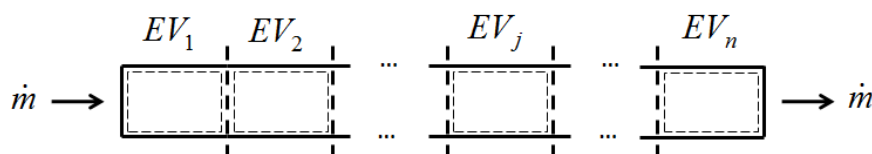


Figure 3.6. Elementos de volume referentes ao fluído que escoa pelos tubos transparentes.

Aplica-se a Lei de Conservação das Espécies no elemento de volume da Fig. 3.7. Este princípio permite quantificar o consumo ou perda de massa da espécie  $i = 1$  (microalgas); 2 ( $\text{CO}_2$ ); 3 ( $\text{O}_2$ ); 4 ( $\text{H}_2$ ) e 5 (outros). As variáveis são:  $V_e$  = volume do elemento de volume ( $\text{m}^3$ ),  $y_i$  = concentração da espécie  $i$  ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $t$  = tempo (s),  $\dot{m}$  = vazão mássica ( $\text{kg}/\text{s}$ ),  $\rho$  = massa específica ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $\mu$  = velocidade de crescimento específica ( $\text{s}^{-1}$ ) e  $\alpha$  = taxa de manutenção ( $\text{s}^{-1}$ ).

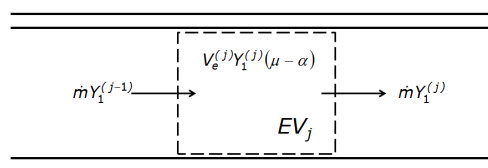


Figura 3.7. Elemento de volume j e aplicação da equação de conservação de espécies.

*Equações de Balanço de Espécies Aplicadas ao Crescimento de Algas*

A equação de balanço de espécies para qualquer componente  $i$  dentro do fotobiorreator tem a seguinte forma:

$$[\text{Taxa de acumulação/consumo}]_i = [\text{Transporte}]_i + [\text{Conversão}]_i \quad (3.24)$$

Por causa da não homogeneidade espacial da transferência de energia luminosa em uma suspensão de microrganismos, as velocidades de conversão não são invariantes, então é necessário calcular valores médios para um determinado volume de líquido. Isto condiz com a hipótese termodinâmica de propriedades uniformes em cada volume de controle (Elemento de Volume).

Cada elemento de volume do tubo transparente do fotobiorreator comporta-se como um pequeno reservatório. O conteúdo do volume de controle é considerado totalmente homogêneo, ou seja, o fluxo de entrada mistura-se perfeitamente ao conteúdo do elemento de volume como mostra a Fig. 3.7. Assim, a aplicação da Equação (3.24), considerando a espécie alga, ao volume de controle resulta na seguinte equação:

$$V^{(j)} \frac{dy_{\text{alga}}^{(j)}}{dt} = \frac{\dot{m}}{\rho} (y_{\text{alga}}^{(j-1)} - y_{\text{alga}}^{(j)}) + V^{(j)} y_{\text{alga}}^{(j)} (\mu - \alpha) \quad (3.25)$$

A Equação (3.25) é um melhoramento do equacionamento apresentado por Grima et al. (1994) para modelagem do crescimento microalgal em fotobiorreatores, e mostra que a taxa de variação da concentração de biomassa  $y_{\text{alga}}$  é a soma entre o transporte de biomassa entre os volumes de controle e o crescimento das algas. A variável  $\mu$  (constante cinética) é a velocidade de crescimento de biomassa que pode ser calculada em função da disponibilidade de energia luminosa e de nutrientes. O símbolo  $\alpha$  (constante cinética) representa a chamada taxa de manutenção que está sempre atuando no sentido de consumir a biomassa. Esta taxa é responsável pelo decréscimo da concentração de biomassa nos períodos onde não há energia luminosa disponível.

A concentração de  $\text{CO}_2$  presente no meio líquido de cultivo é representada por  $y_{\text{CO}_2}$ . Da mesma forma que a concentração de biomassa de algas, há um termo de transporte da espécie entre os volumes de controle, sendo que o termo que representa a formação ou o

consumo de  $\text{CO}_2$  é função da variação da concentração de biomassa de alga. A variação de concentração de  $\text{CO}_2$  é inversamente proporcional à variação de concentração da biomassa. Por isso observa-se o sinal negativo. A constante de proporcionalidade ou coeficiente estequiométrico é representado por  $R_{y_{\text{CO}_2}/y_{\text{alga}}}$ . Além disso, o termo  $\alpha$  resulta em aumento da concentração de  $\text{CO}_2$  no meio de produção. A equação de conservação da espécie  $\text{CO}_2$  é, portanto:

$$V^{(j)} \frac{dy_{\text{CO}_2}^{(j)}}{dt} = \frac{\dot{m}}{\rho} (y_{\text{CO}_2}^{(j-1)} - y_{\text{CO}_2}^{(j)}) - V^{(j)} y_{\text{alga}}^{(j)} R_{y_{\text{CO}_2}/y_{\text{alga}}} (\mu - \alpha) \quad (3.26)$$

Durante o processo de fotossíntese, o  $\text{CO}_2$  é consumido, e é gerado  $\text{O}_2$ . O coeficiente estequiométrico entre a geração de  $\text{O}_2$  e produção de biomassa é  $R_{y_{\text{O}_2}/y_{\text{alga}}}$ . Vale observar que a geração de  $\text{O}_2$  é diretamente proporcional à produção de biomassa, por isso o sinal de soma entre o termo de transporte e o termo de geração. Durante os períodos sem iluminação (sem fornecimento de energia luminosa),  $\text{O}_2$  é consumido, então, o termo da taxa de manutenção é negativo, demonstrando a redução da concentração de  $\text{O}_2$ . A equação de conservação da espécie  $\text{O}_2$  é, portanto:

$$V^{(j)} \frac{dy_{\text{O}_2}^{(j)}}{dt} = \frac{\dot{m}}{\rho} (y_{\text{O}_2}^{(j-1)} - y_{\text{O}_2}^{(j)}) + V^{(j)} y_{\text{alga}}^{(j)} R_{y_{\text{O}_2}/y_{\text{alga}}} (\mu - \alpha) \quad (3.27)$$

As equações seguintes calculam as taxas de variação das concentrações de  $\text{N}_2$ , P, S, e  $\text{H}_2$  no meio. Os símbolos  $y_{\text{N}_2}$ ,  $y_{\text{P}}$ ,  $y_{\text{S}}$  e  $y_{\text{H}_2}$  representam as frações mássicas de cada uma dessas espécies. Nos períodos com ou sem iluminação sempre há consumo destas substâncias e conseqüente redução de concentração no meio de produção. Assim, sempre a velocidade de crescimento  $\mu$  como a taxa de manutenção  $\alpha$  agem no mesmo sentido e por isso são somadas. Os coeficientes estequiométricos são representados respectivamente por  $R_{y_{\text{N}_2}/y_{\text{alga}}}$ ,  $R_{y_{\text{P}}/y_{\text{alga}}}$  e  $R_{y_{\text{S}}/y_{\text{alga}}}$ .

$$V^{(j)} \frac{dy_{\text{N}_2}^{(j)}}{dt} = \frac{\dot{m}}{\rho} (y_{\text{N}_2}^{(j-1)} - y_{\text{N}_2}^{(j)}) - V^{(j)} y_{\text{alga}}^{(j)} R_{y_{\text{N}_2}/y_{\text{alga}}} (\mu + \alpha) \quad (3.28)$$

$$V^{(j)} \frac{dy_P^{(j)}}{dt} = \frac{\dot{m}}{\rho} (y_P^{(j-1)} - y_P^{(j)}) - V^{(j)} y_{alg a}^{(j)} R_{y_P / y_{alg a}} (\mu + \alpha) \quad (3.29)$$

$$V^{(j)} \frac{dy_S^{(j)}}{dt} = \frac{\dot{m}}{\rho} (y_S^{(j-1)} - y_S^{(j)}) - V^{(j)} y_{alg a}^{(j)} R_{y_S / y_{alg a}} (\mu + \alpha) \quad (3.30)$$

$$V^{(j)} \frac{dy_{H_2}^{(j)}}{dt} = \frac{\dot{m}}{\rho} (y_{H_2}^{(j-1)} - y_{H_2}^{(j)}) + V^{(j)} y_{H_2}^{(j)} (\mu_{H_2} - \alpha_{H_2}) e^{-y_{O_2} / y_{O_2, sat}} \quad (3.31)$$

$$\mu_{H_2} = \frac{\mu_{max} I_{m\u00e9dio}}{I_k + I_{m\u00e9dio}} \quad (3.32)$$

onde  $\mu_{H_2}$  é a proposta de velocidade de reação do hidrogênio, seguindo o modelo de Michaelis-Menten para processos enzimáticos e resulta da cinética da reação da etapa anaeróbica do processo, i.e., da Eq. (2.2). Além disso,  $\alpha_{H_2}$  e  $e^{-y_{O_2} / y_{O_2, sat}}$  são propostos para modelar a perda para a fase gasosa e a inibição da enzima hidrogenase pela presença de oxigênio no meio, respectivamente.

Neste trabalho, por hipótese é considerado que as concentrações de  $H_2O$ , N, P e outros estão constantes no fotobiorreator, e seu valor é sempre o ótimo para o crescimento microalgal. Portanto, as Eqs. (3.28) a (3.30) não são utilizadas na implementação computacional deste modelo matemático.

Como foi mencionado anteriormente no texto, esta abordagem não garante o fechamento do balanço de massa, pois as relações estequiométricas R por si só não necessariamente englobarão todos os reagentes e produtos formados. Sabendo-se disso, se faz necessário criar uma relação complementar envolvendo todas as substâncias presentes para garantir a Lei de Conservação de Massa. O símbolo  $y_{outros}$  é a concentração de todas as demais espécies que não foram contempladas em detalhe nas equações das espécies anteriores. O resultado é a seguinte equação:

$$y_{outros} = 1 - y_{alg a} - y_{O_2} - y_{CO_2} - y_{H_2} \quad (3.33)$$

Algumas considerações sobre a limitação deste tipo de modelo devem ser feitas. O uso de um modelo estequiométrico implica em razões entre substratos e produtos constantes, i.e., independente de condições externas tais como suprimento de energia luminosa ou limitação de nutrientes. Também a fórmula elementar da biomassa é mantida constante.



Ocorrem situações em que esse tipo de modelo falha. Isso acontece em culturas de microrganismos fotossintéticos nas quais é sabido que a composição da biomassa muda fortemente em função de mudanças nas condições externas aplicadas. Nestes casos é necessário se usar um vetor de estado biótico em vez de simplesmente a concentração de biomassa. Este vetor contém proporções dos componentes que definem a biomassa e é calculado em função de várias equações estequiométricas tratadas independentemente. Neste caso, o que muda é a velocidade de síntese de cada parte do vetor biótico em função das condições externas (disponibilidade de energia luminosa e nutrientes).

No presente estudo, pela necessidade de simplificação e pela falta de dados experimentais, será considerada uma composição de biomassa constante e o resultado do modelo são as frações mássicas das substâncias analisadas.

A velocidade de crescimento microalgal é influenciada pela temperatura e pela radiação solar. Cada espécie apresenta temperaturas e taxas de irradiação apropriadas distintas. Temperaturas e iluminação inadequadas inibem o crescimento e podem inclusive, levar à morte celular. Recentemente, Sánchez *et al.* (2008) propuseram uma correlação de origem empírica buscando relacionar a velocidade de crescimento específica  $\mu$  como uma função da temperatura  $T$ , da intensidade luminosa média dentro dos tubos  $I_{\text{médio}}$  e da intensidade luminosa na superfície do meio de cultivo,  $I_0$ . Estas intensidades representam a fração fotossinteticamente ativa da radiação solar. As constantes  $A_1$  e  $A_2$  são fatores de frequência ou valor pré-exponencial ( $\text{h}^{-1}$ ),  $E_{a1}$  e  $E_{a2}$  representam a energia de ativação ( $\text{kJ/mol}$ ). Todos são características de cada espécie de alga. O símbolo  $R$  é a constante universal dos gases ( $\text{kJ/mol}$ ), e  $T$  é a temperatura absoluta do meio ( $\text{K}$ ). A correlação proposta é dada por:

$$\mu = \frac{\left( A_1 e^{\left( \frac{-E_{a1}}{RT} \right)} - A_2 e^{\left( \frac{-E_{a2}}{RT} \right)} \right) I_{\text{médio}}^n}{\left( \frac{I_{k,\text{max}} I_0}{I_k + I_0} \right)^n + I_{\text{médio}}^n} \quad (3.34)$$

onde para a alga *Scenedesmus almeriensis* (SÁNCHEZ *et al.*, 2008)  $A_1 = 3,2 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ ,  $E_{a1} = 3,75 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ ,  $A_2 = 1,44 \times 10^{12} \text{ h}^{-1}$ ,  $E_{a2} = 7,85 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ ,  $n = 2,28$ ,  $I_{k,\text{max}} = 202 \text{ } \mu\text{E m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , e  $I_{k,\text{max}} = 202 \text{ } \mu\text{E m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

### *Fluxo de fótons*

A iluminação dentro de um elemento de volume contendo cultura de algas depende da concentração de algas  $C$  ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ), da distância  $d$  (m) que o raio de luz percorre dentro do meio e de um coeficiente de extinção  $K_a$  ( $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$ ). Este coeficiente de extinção é característico para cada espécie de alga. A equação que relaciona todos esses fatores é a Lei de Lambert–Beer para um meio participante (BEJAN, 1993). Esta lei afirma que um raio de luz, de intensidade  $I_0$  ( $\mu\text{E}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ), atravessando um meio qualquer sofre um decaimento exponencial. A iluminação média,  $I_{\text{médio}}$ , ( $\mu\text{E}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ) é obtida integrando-se o campo de iluminação e dividindo-se pelo volume total do elemento  $V$  ( $\text{m}^3$ ). Os valores de  $I_0$  levam em consideração somente a fração fotossinteticamente ativa da radiação solar.

O coeficiente de extinção  $K_a$  também deve ser estimado (MOLINA GRIMA *et al.*, 1994). Outros coeficientes adimensionais  $b_0$ ,  $b_1$  e  $b_2$ , são específicos a cada alga. Os outros coeficientes,  $Y_p$  e  $Y_b$  ( $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$ ), também são específicos a cada alga. O resultado é a seguinte equação:

$$K_a = Y_p \cdot (b_0 - b_1 \cdot C + b_2 \cdot C^2) + Y_b \quad (3.35)$$

Pelas características do modelo de elementos de volume (MEV), i.e., assumindo propriedades uniformes no volume de controle, toma-se  $I_{\text{médio}}$  no ponto central do EV. Escreve-se, portanto:

$$I_{\text{médio}} = I_0 \cdot e^{-d \cdot C \cdot K_a} \quad (3.36)$$

onde  $d$  é assumido como o raio do tubo, e para a alga *Scenedesmus almeriensis* (SÁNCHEZ *et al.*, 2008)  $K_a = 375,5 \text{ m}^2 \text{kg}^{-1}$ .

### **b) Tubo opaco (gaseificador/degaseificador) e reservatório**

A literatura técnica apresenta modelos matemáticos que contemplam a dependência espacial no sistema gaseificador/degaseificador (e.g., SUGAI, 2012), portanto, formulando o problema através de equações diferenciais parciais, e que são indicados principalmente para a

análise do componente isoladamente e seu projeto detalhado. No entanto, pelas características e hipóteses simplificadoras do MEV, e no intuito de analisar o grande sistema que tem o gaseificador/degaseificador apenas como componente, neste trabalho adota-se uma modelagem matemática simplificada.

Define-se  $L_{tt}$  como comprimento total dos tubos transparentes que inicia no reservatório e vai até a bomba e  $L_{tdg}$  como comprimento total dos tubos opacos do gaseificador/degaseificador que inicia na bomba e vai até o reservatório conforme mostra a Fig. 3.4. A seguir é reconhecido que  $L_{tdg} \ll L_{tt}$  (no caso do FBR da Fig. 3.2,  $L_{tt} = 300$  m para 1 ramal, e  $L_{tdg} = 8$  m), e também, que a radiação solar não penetra no tubo opaco, não permitindo a fotossíntese no interior do tubo gaseificador/degaseificador. Por essas razões considera-se que não existe alteração no crescimento da microalga no interior dos tubos opacos. Analogamente, faz-se a mesma hipótese para o reservatório. Assim, não é necessário usar a Eq. (3.25) para o conjunto tubo gaseificador/degaseificador e reservatório, i.e., a concentração de algas que sai da parte de baixo do FBR e entra na bomba é aproximadamente a mesma que sai do reservatório e entra no FBR em sua parte superior. Uma análise semelhante pode ser feita para o caso da temperatura do meio, que apresenta, portanto o mesmo comportamento físico.

Pelas explicações apresentadas no parágrafo anterior, no conjunto tubo gaseificador/degaseificador e reservatório, toma-se a decisão neste modelo matemático de avaliar apenas a variação na concentração dos gases em análise devido à entrada de ar ( $CO_2$  e  $O_2$ ) no sistema e a saída de ar ( $CO_2$  e  $O_2$ ) e hidrogênio como produto do FBR. No caso do hidrogênio, considera-se que a passagem no conjunto não altera a concentração do  $H_2$  produzido no FBR, portanto, não se utiliza aqui também a Eq. (3.31).

Para o cálculo da evolução do hidrogênio e do oxigênio ao longo do gaseificador/degaseificador, utiliza-se uma metodologia simplificada, proposta recentemente por Martínez e Casas (2012) para remoção de  $CO_2$  produzido por motores de submarinos usando colunas de água. Portanto, neste trabalho obtém-se a fração mássica de soluto dissolvido no meio, longe das bolhas através de um balanço de massa para o gás

$$\frac{dy_i}{dt} = \frac{27v_{meio}D_iu_i}{2gr_0^4}(y_{i,sat} - y_i) \quad (3.37)$$

onde  $i$  representa tanto  $O_2$  como  $CO_2$ ;  $\nu_{\text{meio}}$  é a viscosidade do meio (água);  $D_i$  a difusividade mássica do gás no meio;  $u_i$  a velocidade de injeção do gás no sistema;  $g$  a aceleração da gravidade;  $r_0$  o raio da bolha de gás que se forma em função da geometria dos orifícios de uma membrana na entrada dos gases na injeção, e  $y_{i,\text{sat}}$  é fração mássica de saturação do gás no meio, que é calculada em função da solubilidade do gás no meio ( $S_{O_2} = 8.6 \times 10^{-6} \text{ kgO}_2 / \text{kgH}_2\text{O} / \text{bar}$  e  $S_{CO_2} = 2 \times 10^{-3} \text{ kgCO}_2 / \text{kgH}_2\text{O} / \text{bar}$  na pressão  $p_{\text{meio}}$ ), i.e.,  $y_{i,\text{sat}} = p_{\text{meio}} S_i / p_{\text{meio}}$ .

A Equação (3.37) tem uma solução analítica, integrando ao longo do tempo de dissolução da bolha no meio,  $t_d$ . Obtém-se como resultado a fração mássica de gás dissolvido no meio como se segue:

$$y_i(t_d) = y_{i,\text{sat}} (1 - e^{-K t_d}) \quad (3.38)$$

onde  $K = \frac{27 \nu_{\text{meio}} D_i u_i}{2 g r_0^4}$ ;  $t_d = \frac{L_{\text{tdg}}}{u_b}$ ;  $u_b = \frac{2 g r_0^2}{9 \nu_{\text{meio}}}$  é a velocidade de elevação da bolha no meio.

A área requerida de seção de tubo gaseificador/degaseificador é determinada por:

$$A_{\text{tdg}} = \frac{\dot{m}_{CO_2} t_d}{y_{CO_2} \rho_{\text{meio}} L_{\text{tdg}}} \quad (3.39)$$

em que é utilizado o  $CO_2$  porque é o gás que se tem interesse em absorver para o FBR.

Finalmente, o cálculo do pH do meio é realizado segundo formulação proposta por Petrucci *et al.* (2010), conforme se segue:

$$\text{pH} = -\log \left( \frac{-k_a + \sqrt{k_a^2 + 4k_a [\text{CO}_2]}}{2} \right) \quad (3.40)$$

em que  $k_a = 4,2 \times 10^{-7}$  é a constante de ionização.

### 3.3.3. Avaliação da Temperatura do Ar Exterior

A fim de levar em consideração a temperatura real do ar exterior, durante o ciclo diário, a temperatura exterior foi aproximada por uma função coseno, conforme se segue:

$$T_{\infty} = T_{\min} + \frac{\Delta T}{2} - \frac{\Delta T}{2} \cos \left[ \frac{\pi(t - t_0)}{43200} \right] \quad (3.41)$$

em que  $\Delta T = T_{\max} - T_{\min}$ ;  $t$  é o tempo de simulação, s, e  $t_0$  é o tempo inicial de simulação, s, que é calculado como a diferença entre a hora do dia em que a simulação é iniciada e a hora em que a mínima temperatura é observada na região onde o FBR está localizado. A Equação (3.41) assume a temperatura máxima 12 horas (43200 s) após a hora em que a mínima temperatura foi observada, e assim por diante.

### 3.4. Método Numérico

O sistema de equações ordinárias e algébricas produzido pelas leis de conservação de energia e de espécies pode ser integrado no tempo a partir de um conjunto de condições iniciais pré-estabelecido. As equações são representativas tanto da fase aeróbica como da fase anaeróbica, mudando apenas as condições de contorno, i.e., na fase aeróbica, o reator recebe um fluxo de ar contendo  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$ , e na fase anaeróbica, esse fluxo é interrompido. O início da fase anaeróbica se dá a partir do momento em que se deseja iniciar a produção de  $\text{H}_2$ . O final da fase anaeróbica e início de uma nova fase aeróbica deve se dar quando a produção de hidrogênio se aproximar de zero. Dessa maneira, o tempo de cada fase deverá resultar da simulação, em função dos parâmetros de projeto e de operação do fotobiorreator, bem como da espécie de alga utilizada e das condições de contorno.

A Equação (1) define um sistema de 5N equações diferenciais ordinárias tendo o tempo como variável independente, juntamente com as condições iniciais, para as incógnitas  $T$ ,  $y_{\text{alga}}$ ,  $y_{\text{CO}_2}$ ,  $y_{\text{O}_2}$  e  $y_{\text{H}_2}$ , i.e., as temperaturas e frações mássicas de cada elemento de volume. O sistema transiente de equações é integrado no tempo, a partir de condições iniciais estabelecidas, explicitamente, usando um método de Runge-Kutta-Fehlberg de 4<sup>a</sup>/5<sup>a</sup> ordem de passo adaptativo (KINCAID; CHENEY, 1991). Para a solução de temperaturas, a fim de acelerar os cálculos, reconhecendo as diferentes escalas de tempo da evolução das temperaturas e das frações mássicas, o sistema foi resolvido diretamente a cada hora para um regime *quasi* permanente, no tempo posterior, a partir da solução no tempo anterior, via diferenças retardadas, i.e., *Backward Euler*, que é incondicionalmente estável. O sistema de

equações não lineares para as temperaturas, que resulta do processo é resolvido usando o método de Newton (KINCAID; CHENEY, 1991).

A convergência dos resultados numéricos foi verificada por refinamentos sucessivos de malha (EDITORIAL, 1994) e monitorando a variação da norma Euclideana da solução numérica em todo o domínio computacional. Os resultados de uma malha menos refinada (malha 1) são comparados com os resultados de uma malha mais refinada (malha 2), e os refinamentos param quando o critério do erro relativo do refinamento de malha,  $\epsilon_{\text{malha},i}$ , for satisfeito, então a malha 1 é selecionada como a malha convergida, como se segue:

$$\epsilon_{\text{malha},i} = \frac{\left| \|\text{var}_i\|_{\text{malha1}} - \|\text{var}_i\|_{\text{malha2}} \right|}{\|\text{var}_i\|_{\text{malha1}}} \leq 0.01 \quad (3.42)$$

em que  $\text{var}_i$  representa tanto as temperaturas como as frações mássicas calculadas.

Tanto a malha como os resultados numéricos são processados para visualização gráfica em diferentes planos e superfícies. Para tanto, um aplicativo computacional de domínio público produzido pelo Lawrence Livermore National Laboratory foi utilizado (VisIt, 2008).

### 3.5. Análise de Incertezas Experimentais

Uma análise de incertezas experimentais é essencial para a adequada avaliação dos resultados obtidos. Por intermédio de medidas de contagem de número de células no cultivo de microalgas no FBR mostrado na Fig. 3.2, localizado no NPDEAS da UFPR, busca-se validar experimentalmente os resultados numéricos do presente trabalho para crescimento da microalga *Scenedesmus sp.*. Esses resultados contêm incertezas intrínsecas ao processo experimental, que devem ser quantificadas.

Todas as medidas foram tomadas em triplicata. O limite de precisão foi computado como sendo o dobro do desvio padrão das referidas medições, com grau de confiança de 95%, assumindo que a população segue uma distribuição normal. Os critérios de propagação de erros em medições experimentais seguem os padrões ASME (KIM; SIMON, 1993).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos casos analisados nesta monografia, a integração das equações ao longo do tempo requereu de 5 a 10 min para obter o resultado final, i.e., até atingir o tempo final desejado de simulação. Consequentemente, baixo tempo computacional foi obtido para obter a solução em todos os casos. O computador utilizado para realizar as simulações foi um laptop Pentium (R) Dual-Core CPU T4300 @ 2.10 GHz, 3 GB RAM, com sistema operacional de 64 bits.

Todas as simulações foram realizadas no sistema operacional LINUX. Um código em C++ foi escrito para gerar a malha tridimensional que representa o FBR como domínio computacional. Os resultados numéricos foram produzidos com um código escrito em linguagem Fortran baseado no modelo matemático descrito no capítulo 3 desta monografia. Os dados de entrada para a simulação computacional da resposta do sistema foram selecionados de acordo com a geometria, componentes, condições ambientais e de operação dos casos estudados neste trabalho e são mostrados na listagem do Anexo.

### 4.1. Malha e Solução Espacial

O FBR foi dividido em células (elementos de volume), que podem ser tanto tubos contendo meio de cultivo, como o ar exterior ao redor deles, a fim de quantificar adequadamente a interação energética do FBR com o meio exterior, uma vez que as velocidades de reação apresentam forte dependência da temperatura em que ocorrem, como foi discutido nos capítulos 2 e 3 desta monografia. O critério de construção da malha foi o de iniciar a partir de uma caixa limitante na localização do vértice esquerdo inferior visto na parede norte, uma vez que é o primeiro local de incidência solar no início do dia no hemisfério sul, conforme mostra a Fig. 4.1. Assim foi definida a origem do referencial cartesiano para a malha.

O FBR tem as dimensões (5 m × 2 m × 8 m). A geometria 3D resultante é mostrada na Fig. 4.1. A malha convergida de acordo com o critério da Eq. (3.42) teve um total de 6048 elementos.

As condições exteriores e casos considerados nas simulações realizadas neste trabalho foram:

1. Irradiação solar média: 300, 500 e 600 W m<sup>-2</sup> (paredes superior, leste, oeste, norte e sul, conforme o horário, i.e., pela manhã, norte e leste, à tarde sul e oeste, e superior o dia todo) e 0 W m<sup>-2</sup> (período noturno);
2. Vento lateral por qualquer uma das faces conforme o desejo do analista. Nas simulações aqui apresentadas foi escolhido um fluxo cruzado de leste para oeste: 5 m/s;
3. Duas condições diferentes de variação de temperatura exterior diária, i.e.: entre 283 e 303 K, e entre 293 e 313 K, e
4. Dois diferentes períodos de simulação: 15 e 17 dias, iniciando sempre às 5 AM.

A malha da Fig. 4.1 foi não uniforme, i.e., as células tiveram tamanhos variáveis para permitir a representação dos tubos e o espaço que contém ar entre eles. Para simplificação da quantificação das interações energéticas entre os tubos e o ambiente, a seção circular com diâmetro de 50 mm no FBR da Fig. 3.2 foi aproximada na malha como uma seção quadrada de área equivalente.

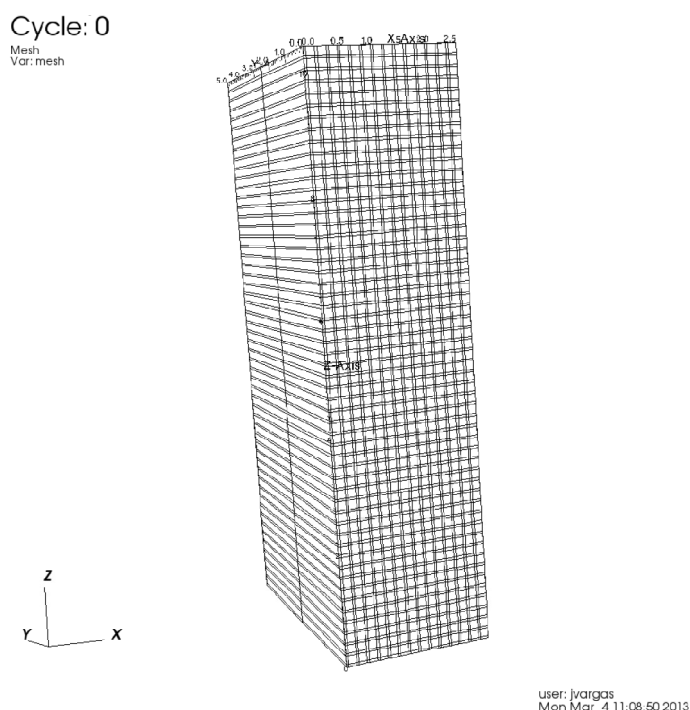


Figura 4.1. Aspecto da malha tridimensional do FBR.

A Figura 4.2 mostra o campo de temperaturas nas faces externas do FBR resultante na 1ª hora do 1º dia de simulação para a simulação realizada com  $I_0 = 600 \text{ W m}^{-2}$  para a



condição de temperatura exterior entre 293 e 313 K. A temperatura máxima observada até este momento foi de 297 K, i.e., o aquecimento do meio já é observado, sendo a distribuição espacial bastante não uniforme, conforme esperado devido às diferentes interações energéticas ocorrendo nas diferentes faces do FBR.

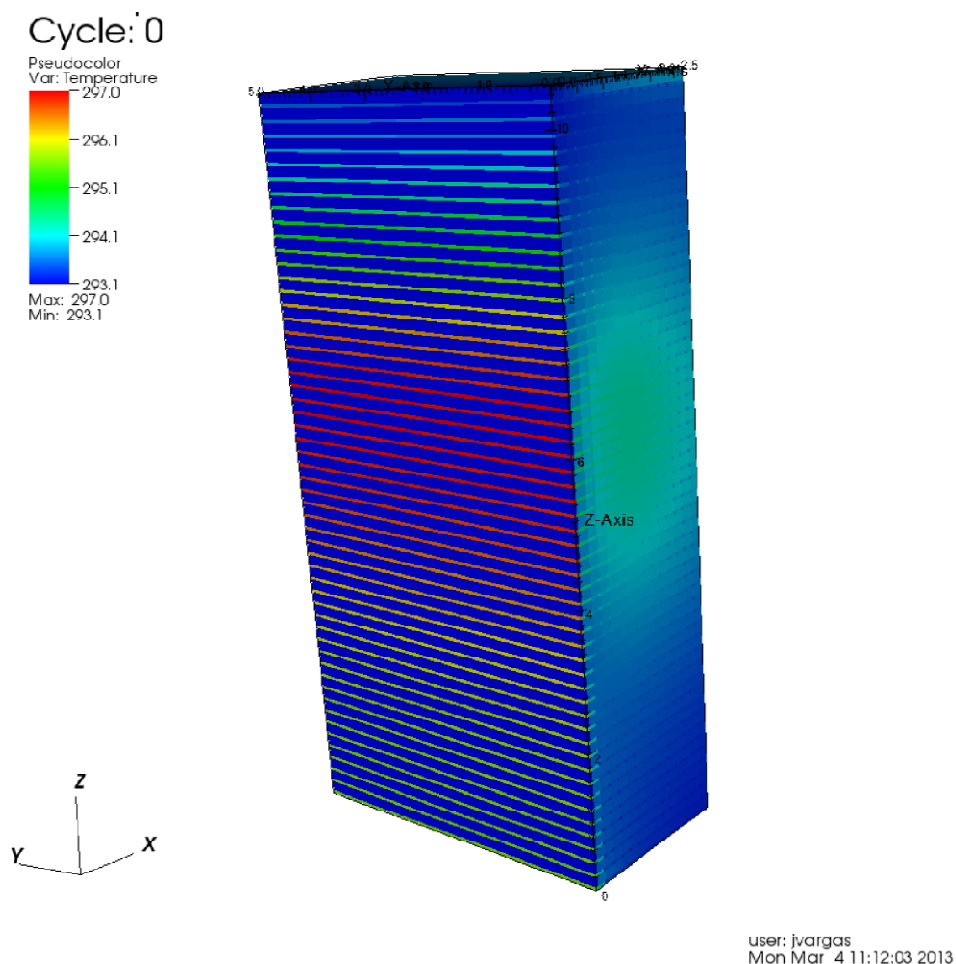


Figura 4.2. Distribuição de temperaturas no FBR na 1ª hora do 1º dia de simulação  
( $T_{\min} = 293 \text{ K}$ ;  $T_{\max} = 313 \text{ K}$ ).

A Figura 4.3 mostra o campo de temperaturas em um plano interno do FBR resultante na 1ª hora do 1º dia de simulação para a simulação realizada com  $I_0 = 600 \text{ W m}^{-2}$  para a condição de temperatura exterior entre 293 e 313 K. Observa-se que a distribuição espacial continua a ser bastante não uniforme, conforme esperado devido às diferentes interações energéticas ocorrendo nas diferentes faces do FBR.

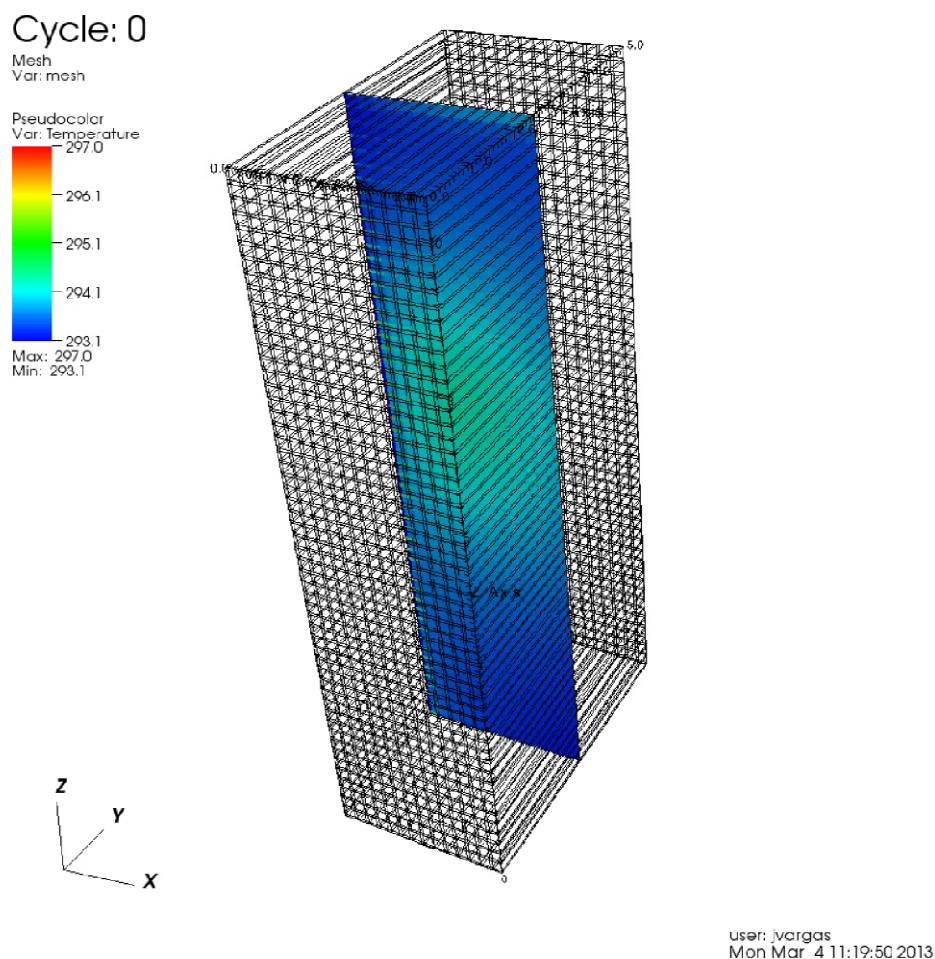


Figura 4.3. Distribuição de temperaturas em detalhe interno no FBR na 1ª hora do 1º dia de simulação ( $T_{\min} = 293 \text{ K}$ ;  $T_{\max} = 313 \text{ K}$ ).

A Figura 4.4 mostra o campo de temperaturas em um plano interno do FBR resultante na última hora do 15º dia de simulação para a simulação realizada com  $I_0 = 600 \text{ W m}^{-2}$  para a condição de temperatura exterior entre 293 e 313 K. Neste ponto da simulação, i.e., no 15º dia, verifica-se um aquecimento acentuado do FBR dentro da faixa de variação da temperatura exterior diária. Apesar do meio de cultivo estar circulando, a massa de água apresenta considerável inércia térmica, portanto, a distribuição espacial continua a ser bastante não uniforme. Destaca-se aqui, portanto, a importância de acessar essa não uniformidade do campo de temperaturas para que uma simulação de um FBR desse tipo seja realística para o crescimento de microalgas, uma vez que as velocidades de reação são fortemente dependentes da temperatura, como mostra a Eq. (3.33).

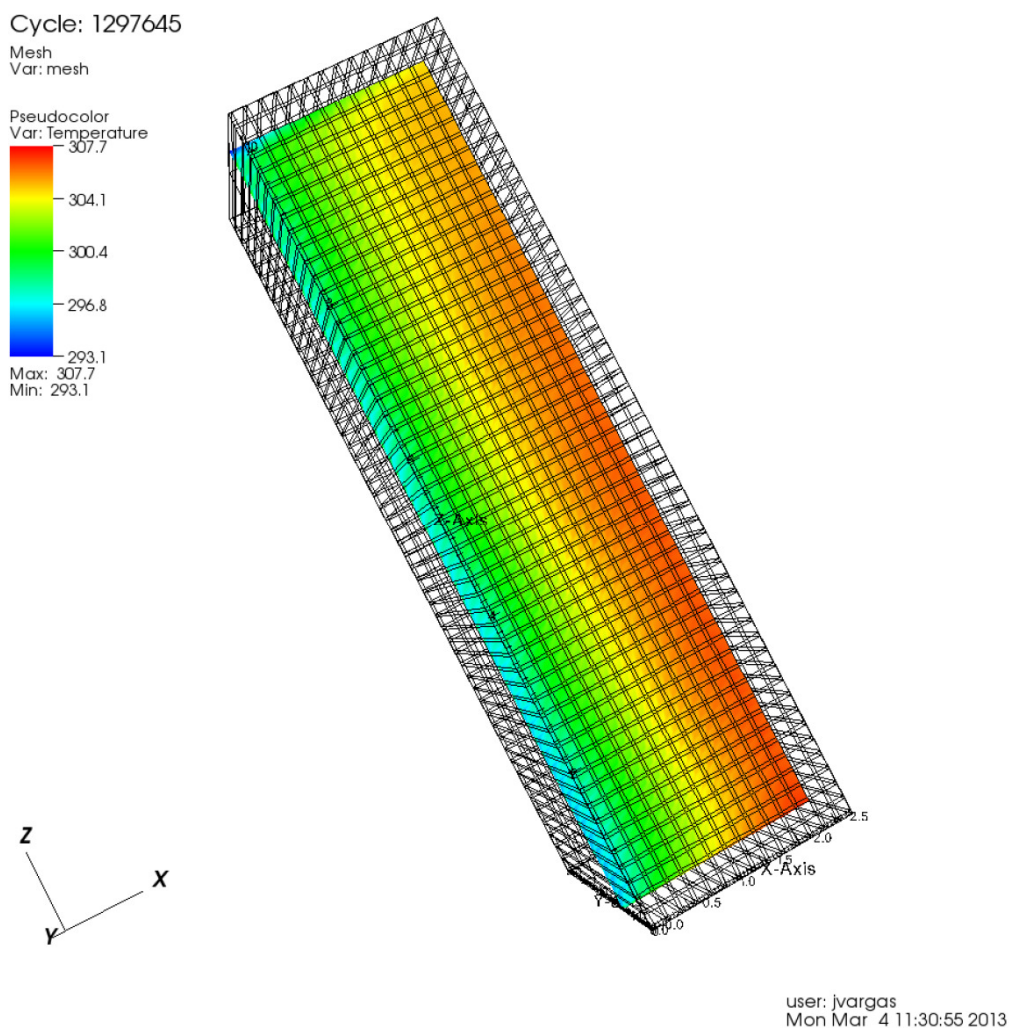


Figura 4.4. Distribuição de temperaturas em detalhe interno no FBR na última hora do último dia de simulação (dia 15) ( $T_{\min} = 293 \text{ K}$ ;  $T_{\max} = 313 \text{ K}$ ).

A Figura 4.5 mostra o campo de temperaturas nas faces externas do FBR no instante  $t = 39742 \text{ s}$ , i.e., durante a tarde do 1º dia de simulação para a simulação realizada com  $I_0 = 300 \text{ W m}^{-2}$  para a condição de temperatura exterior entre 283 e 303 K. Neste ponto da simulação, i.e., na tarde do 1º dia, verifica-se que o FBR aqueceu dentro da faixa de variação da temperatura exterior diária. Apesar do meio de cultivo estar circulando, a massa de água apresenta considerável inércia térmica, portanto, a distribuição espacial continua a ser bastante não uniforme, conforme esperado devido às diferentes interações energéticas ocorrendo nas diferentes faces do FBR.

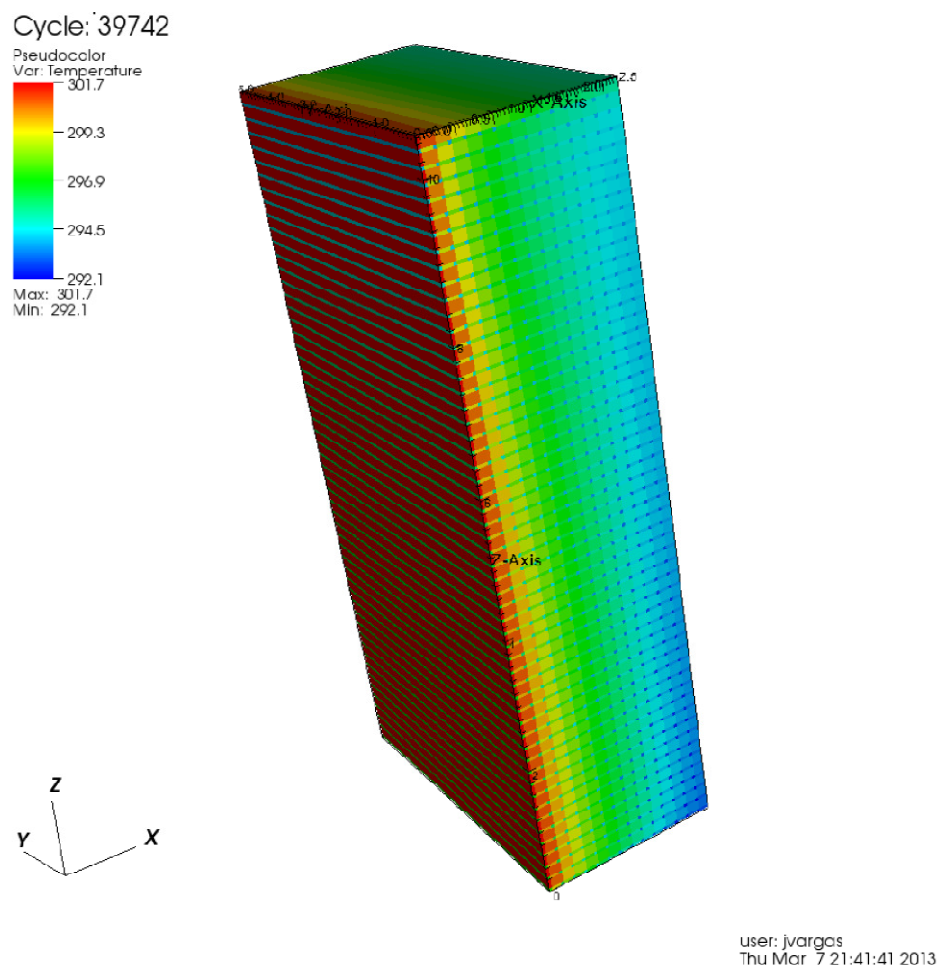


Figura 4.5. Distribuição de temperaturas no FBR no instante  $t = 39742$  s de simulação ( $T_{\min} = 283$  K;  $T_{\max} = 303$  K).

A Figura 4.6 mostra uma visão do campo de frações mássicas de microalgas a partir das faces externas do FBR no 15º dia de simulação para a simulação realizada com  $I_0 = 600 \text{ W m}^{-2}$  para a condição de temperatura exterior entre 293 e 313 K. Devido ao meio de cultivo estar circulando, no caso das substâncias no interior do BR, observa-se que a distribuição espacial é uniforme, conforme esperado devido ao crescimento microalgal ser lento. Com base nesse comportamento diferenciado entre as temperaturas e as frações mássicas no crescimento microalgal, verifica-se que os gradientes espaciais bem como temporais dessas duas grandezas são diferenciados. Este aspecto é bastante importante ao se realizar uma simulação transiente simultânea dessas grandezas interdependentes, pois o tempo computacional é uma decorrência direta de uma boa estratégia de integração, bem como a

convergência. Por esta razão, como discutido na seção 3.4 deste trabalho, integra-se temperatura e frações mássicas com diferentes métodos numéricos.

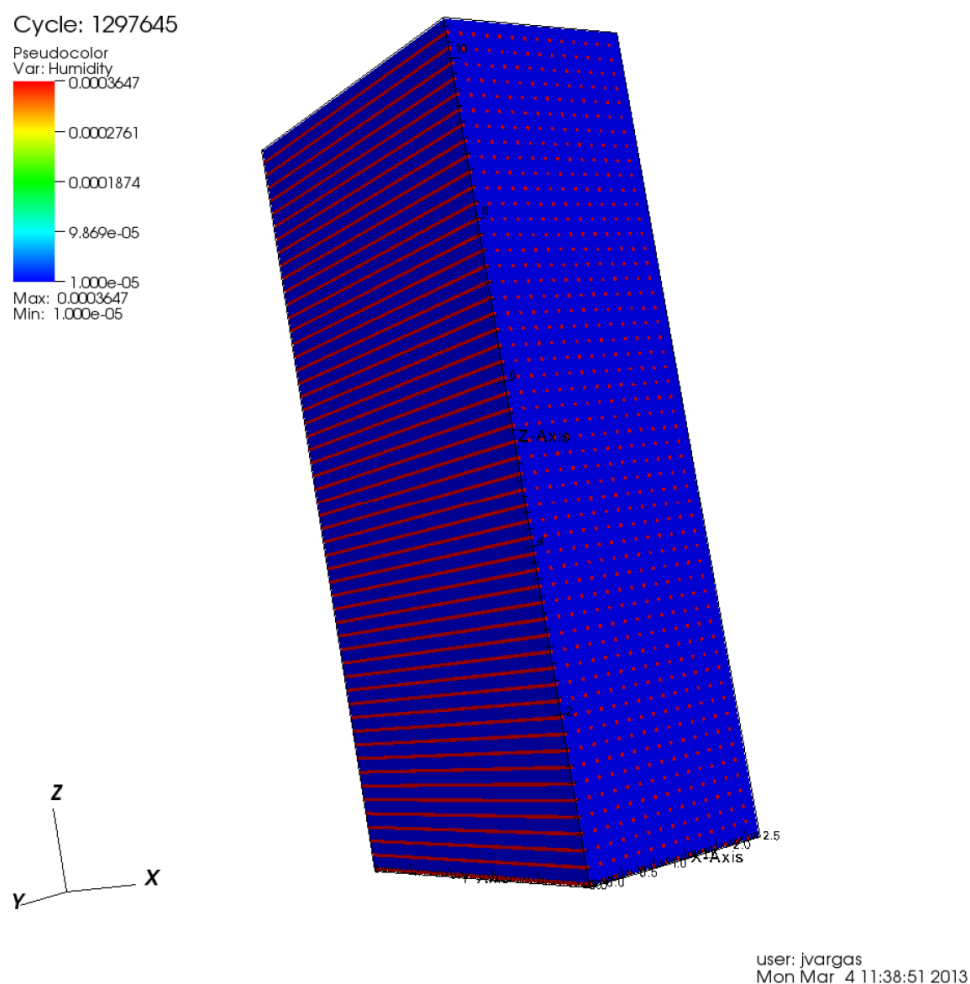


Figura 4.6. Distribuição de fração mássica de microalgas no FBR na última hora do último dia de simulação (dia 15).

#### 4.2. Comparação dos Resultados do Modelo Matemático para Crescimento de Algas com Dados Experimentais

A Figura 4.7 mostra o trabalho de correlação entre o número de células por unidade de volume em um meio de cultivo retirado do FBR da Fig. 3.2 e sua concentração em  $g L^{-1}$ . A estratégia foi a de primeiro contar as células, a seguir obter a biomassa seca e por pesagem direta relacionar as duas grandezas. O resultado permitiu a obtenção de uma reta aproximadora do comportamento observado em várias contagens, através de regressão linear,

obtendo um índice de confiabilidade  $R^2=0,9752$ , o que pode ser considerado representativo do comportamento dos pontos.

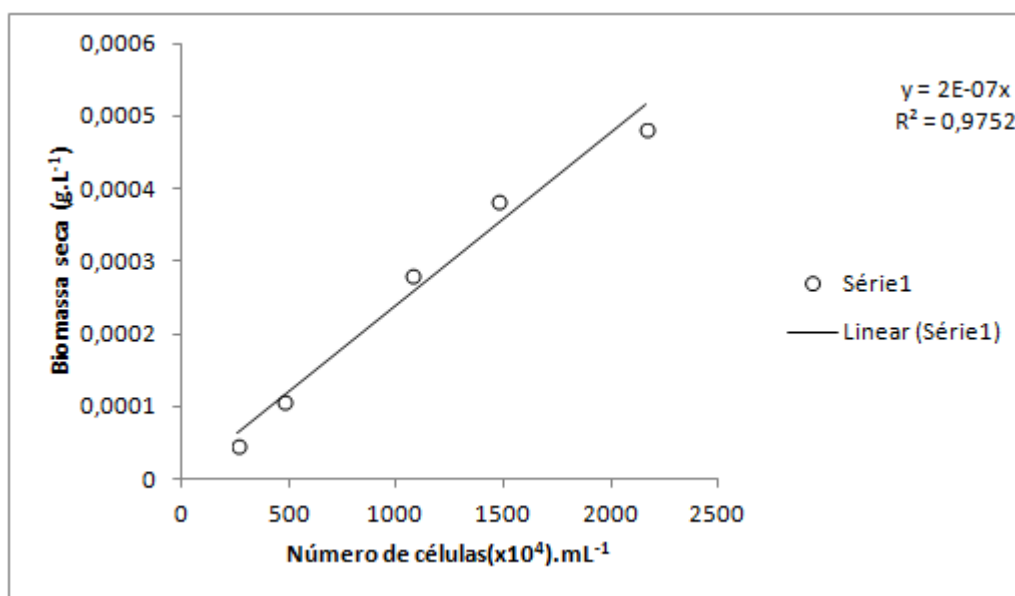


Figura 4.7. Correlação entre biomassa seca e número de células por mL obtida por meio de medições experimentais e regressão linear.

A Figura 4.8 mostra os resultados de simulação do FBR para o crescimento de microalgas obtidos com o modelo matemático apresentado no capítulo 3 para  $I_0 = 500 \text{ W m}^{-2}$  para a condição de temperatura exterior entre 283 e 303 K. Esta condição foi selecionada por se aproximar das condições da realização do crescimento das microalgas no FBR que originou os dados experimentais. Somente foram considerados dados de crescimento de algas até o 8º dia, que foi o dia em que o FBR passou por um repique, i.e., uma diluição, evento este que ainda não é contemplado pelo equacionamento matemático deste modelo, o que necessitaria a inclusão de uma taxa de diluição no termo de reação das equações de conservação de espécies. No mesmo gráfico, são mostrados os dados experimentais de crescimento de microalgas obtidos a partir da contagem de células em laboratório que foi convertida para concentração mássica ( $\text{g L}^{-1}$ ) e depois para frações mássicas (w/w). As barras de erro mostram as incertezas experimentais calculadas conforme descrito na seção 3.5 deste trabalho. A comparação direta dos resultados experimentais e numéricos permite afirmar que o modelo é capaz de capturar a resposta do FBR tanto qualitativa como quantitativamente. Desta maneira, isto pode ser considerado como uma validação experimental do modelo matemático para este

tipo de FBR. É necessário que mais comparações com experimentos sejam realizadas a fim de permitir o uso do modelo matemático para simulação, controle, projeto e otimização de FBRs de uma maneira geral.

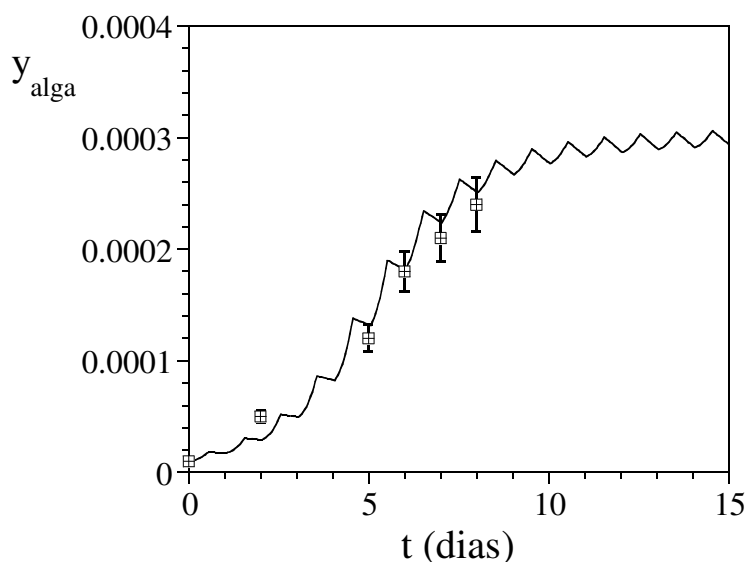


Figura 4.8. Evolução temporal da fração mássica de microalgas no FBR até o 15º dia de simulação e comparação com dados experimentais.

### 4.3. Resultados do Modelo Matemático para Crescimento de Algas e Produção de Hidrogênio

A Figura 4.9 mostra a evolução temporal da temperatura exterior do FBR assumindo temperaturas mínima e máxima igual durante todos os dias da simulação. Esta condição foi para o caso simulado para  $I_0 = 600 \text{ W m}^{-2}$  para a condição de temperatura exterior entre 293 e 313 K.

As Figuras 4.10 e 4.11 mostram as variações da temperatura do meio de cultivo no topo do FBR ao longo da simulação e da radiação solar incidente, respectivamente. Esses resultados são para o caso simulado para  $I_0 = 600 \text{ W m}^{-2}$  para a condição de temperatura exterior entre 293 e 313 K.

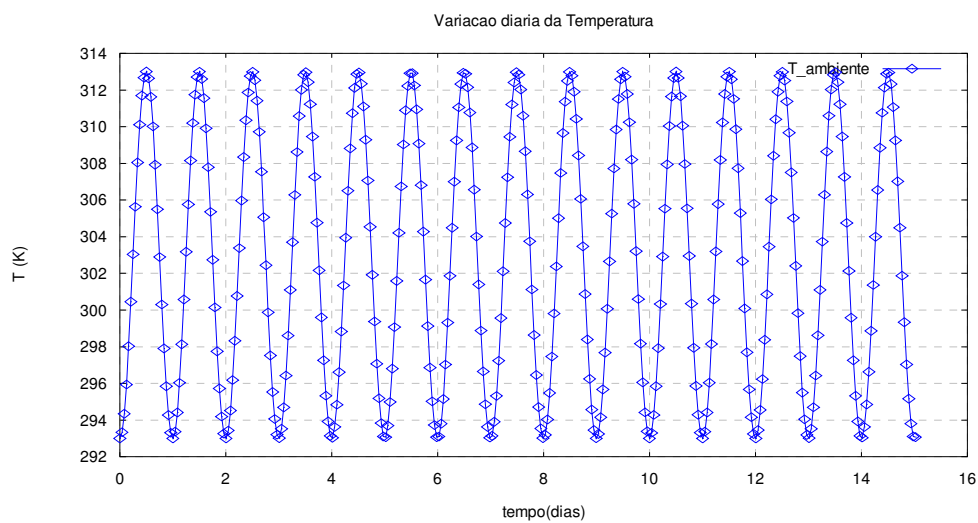


Figura 4.9. Evolução temporal da temperatura exterior FBR assumindo temperaturas mínima e máxima iguais todos os dias.

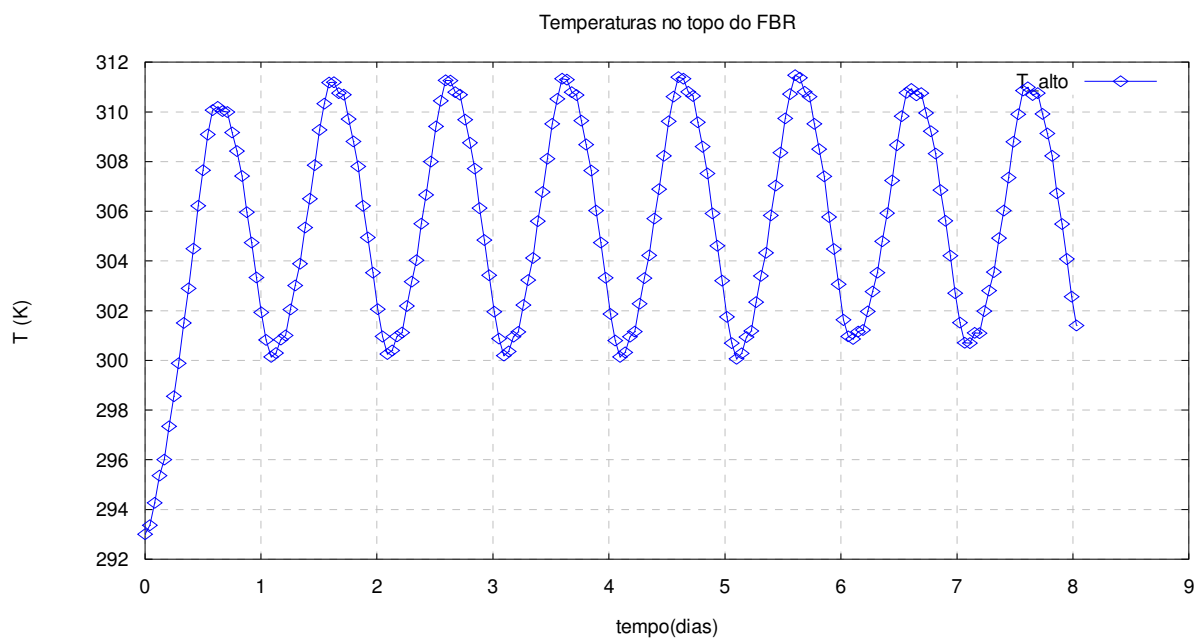


Figura 4.10. Evolução temporal da temperatura do meio de cultivo no topo do FBR.



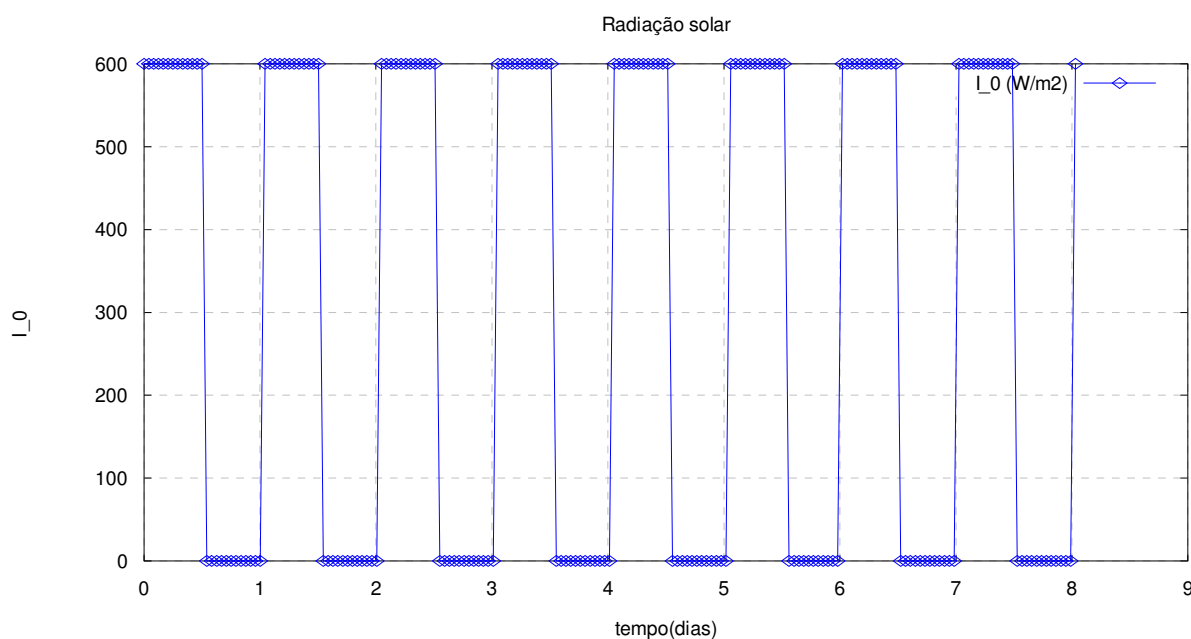


Figura 4.11. Evolução temporal da irradiação solar que incide no FBR.

A Figura 4.12 mostra a variação da fração mássica de microalgas no meio de cultivo no FBR ao longo da simulação. Esses resultados são para o caso simulado para  $I_0 = 500 \text{ W m}^{-2}$  para a condição de temperatura exterior entre 283 e 303 K. Verificam-se as tendências esperadas para o crescimento das microalgas durante o estágio aeróbico, em que ar contendo  $\text{CO}_2$  é injetado no FBR. No estágio anaeróbico, o suprimento de ar é cortado e as algas passam a realizar somente respiração mitocondrial, diminuindo assim a fração mássica.

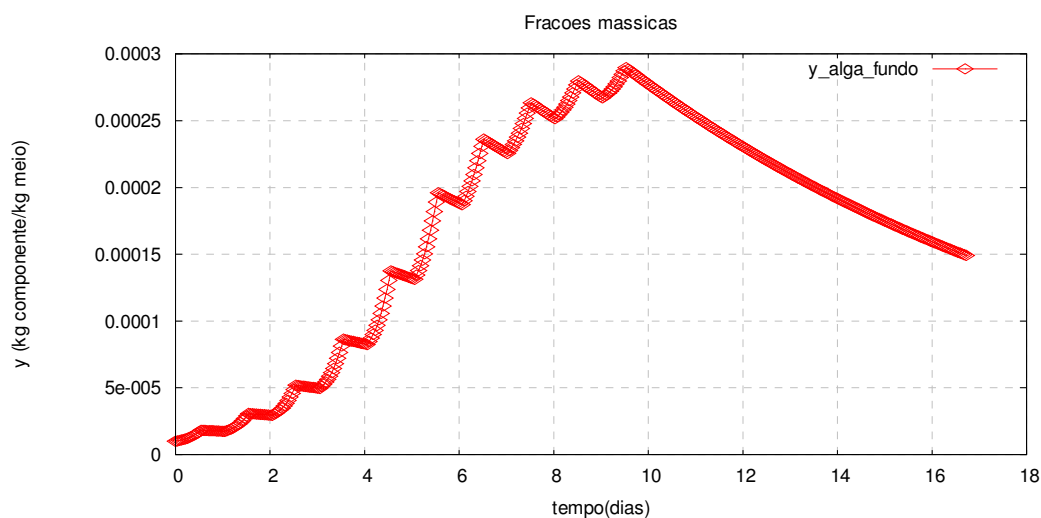


Figura 4.12. Evolução temporal da fração mássica de microalgas no FBR durante 17 dias de simulação com estágio aeróbico (10 dias) e anaeróbico (7 dias).

A Figura 4.13 mostra a variação da fração mássica de  $\text{CO}_2$  no meio de cultivo no FBR ao longo da simulação. Esses resultados são para o caso simulado para  $I_0 = 500 \text{ W m}^{-2}$  para a condição de temperatura exterior entre 283 e 303 K. Verificam-se as tendências esperadas para a evolução do  $\text{CO}_2$  durante o estágio aeróbico, em que ar contendo  $\text{CO}_2$  é injetado no FBR, i.e., o gás é consumido pela fotossíntese e por isso a concentração se mantém baixa. No estágio anaeróbico, o suprimento de ar é cortado e o  $\text{CO}_2$  passa a ser produzido pela respiração mitocondrial nas microalgas aumentando assim a fração mássica.

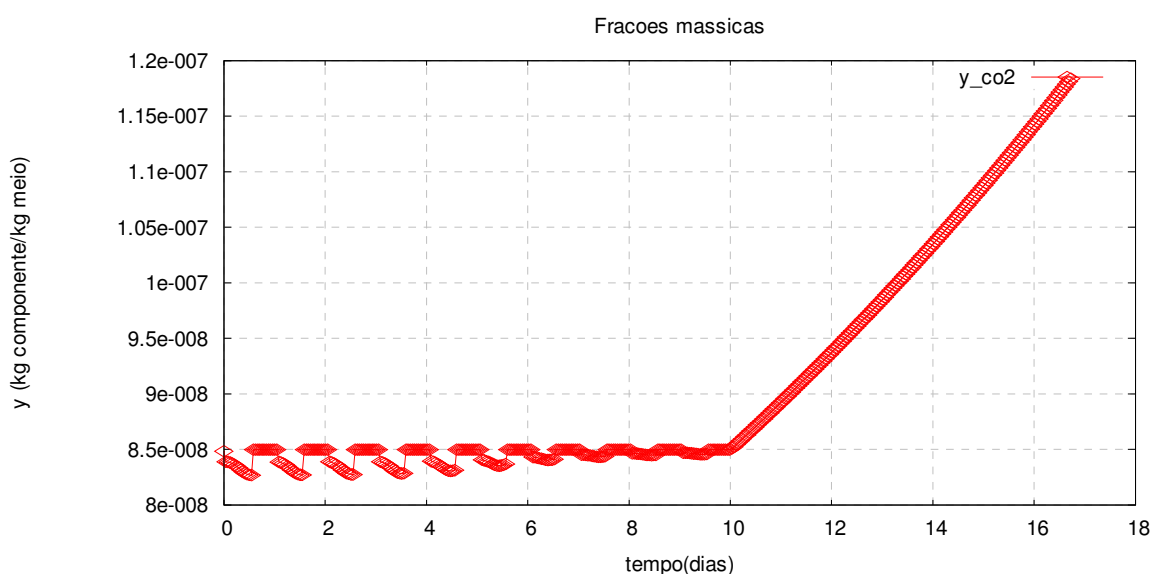


Figura 4.13. Evolução temporal da fração mássica de  $\text{CO}_2$  no FBR durante 17 dias de simulação com estágio aeróbico (10 dias) e anaeróbico (7 dias).

A Figura 4.14 mostra a variação da fração mássica de  $\text{O}_2$  no meio de cultivo no FBR ao longo da simulação. Esses resultados são para o caso simulado para  $I_0 = 500 \text{ W m}^{-2}$  para a condição de temperatura exterior entre 283 e 303 K. Verificam-se as tendências esperadas para a evolução do  $\text{O}_2$  durante o estágio aeróbico, em que ar é injetado no FBR, i.e., o gás é produzido pela fotossíntese e por isso a concentração se mantém em um nível superior ao do estágio seguinte. No estágio anaeróbico, o suprimento de ar é cortado e o  $\text{O}_2$  passa a ser consumido pela respiração mitocondrial nas microalgas diminuindo assim a fração mássica.

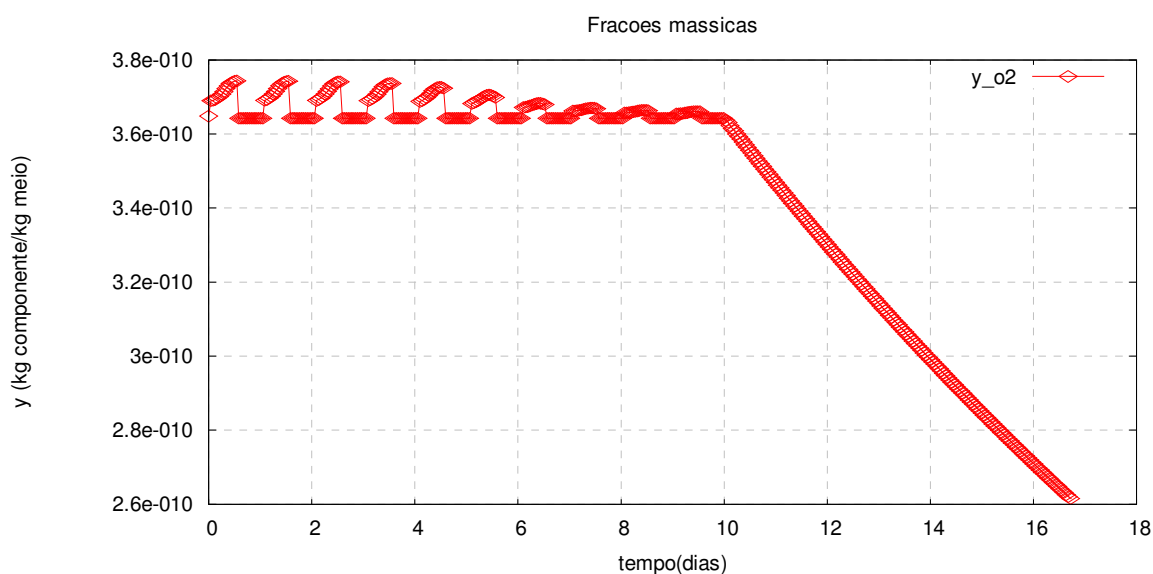


Figura 4.14. Evolução temporal da fração mássica de O<sub>2</sub> no FBR durante 17 dias de simulação com estágio aeróbico (10 dias) e anaeróbico (7 dias).

A Figura 4.15 mostra a variação da fração mássica de H<sub>2</sub> no meio de cultivo no FBR ao longo da simulação. Esses resultados são para o caso simulado para  $I_0 = 500 \text{ W m}^{-2}$  para a condição de temperatura exterior entre 283 e 303 K. Verificam-se as tendências esperadas para a evolução do H<sub>2</sub> durante o estágio aeróbico, em que ar é injetado no FBR, i.e., a produção do gás é inibida pela presença de O<sub>2</sub> no meio, que inibe a ação da enzima hidrogenase, e por isso a concentração se mantém nula. No estágio anaeróbico, o suprimento de ar é cortado e o O<sub>2</sub> passa a ser consumido pela respiração mitocondrial nas microalgas diminuindo assim a fração mássica. Com a fração mássica de O<sub>2</sub> reduzida, a enzima hidrogenase passa a atuar catalisando a reação representada pela Eq. (2.2). Em razão disso, o H<sub>2</sub> passa a ser produzido e sua fração mássica aumenta no meio. Este comportamento é um indicativo de que o modelo cinético proposto para a Eq. (2.2) parece estar qualitativamente correto. É importante destacar que isso precisa ser validado experimentalmente para se obter um acordo quantitativo entre experimentos e resultados numéricos. Como não se dispunham de resultados experimentais neste trabalho, não foi possível calibrar as constantes necessárias para a velocidade de reação de produção de hidrogênio proposta pela Eq. (3.31).

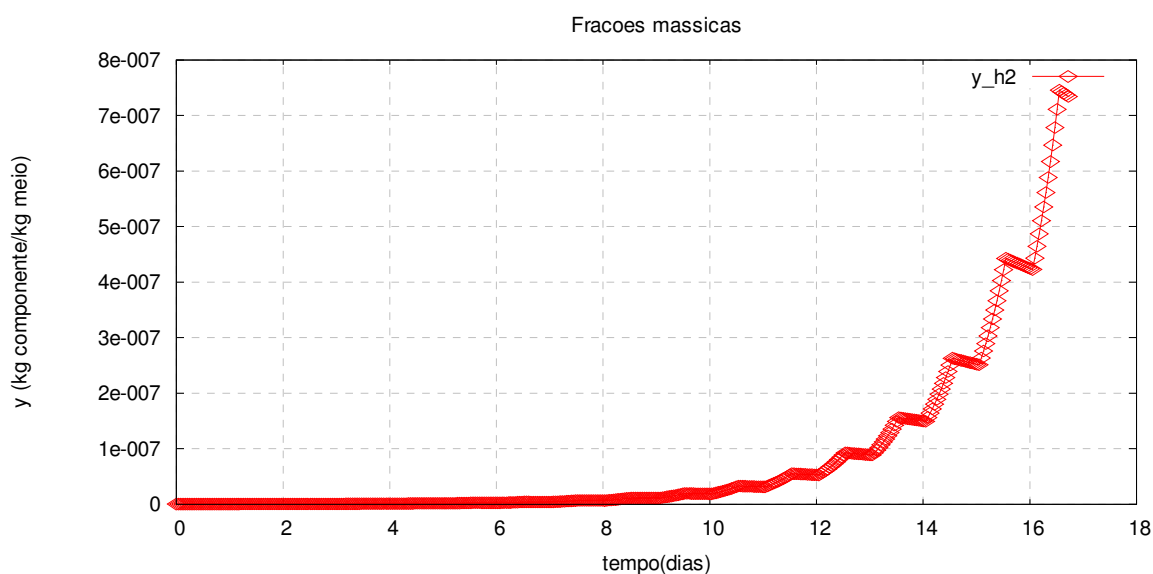


Figura 4.15. Evolução temporal da fração mássica de  $H_2$  no FBR durante 17 dias de simulação com estágio aeróbico (10 dias) e anaeróbico (7 dias).

A Figura 4.16 mostra a variação do pH do meio de cultivo no FBR ao longo da simulação. Esses resultados são para o caso simulado para  $I_0 = 500 \text{ W m}^{-2}$  para a condição de temperatura exterior entre 283 e 303 K. Verificam-se as tendências esperadas para a evolução do pH, correlata à evolução do  $CO_2$  mostrada na Fig. 4.13 durante o estágio aeróbico, em que ar contendo  $CO_2$  é injetado no FBR, i.e., o gás é consumido pela fotossíntese e por isso o pH se mantém mais alto, devido à concentração de  $CO_2$  se manter em nível abaixo do estágio seguinte. No estágio anaeróbico, o suprimento de ar é cortado e o  $CO_2$  passa a ser produzido pela respiração mitocondrial nas microalgas aumentando assim sua fração mássica e, em consequência o pH do meio aumento. Verifica-se pela simulação que o pH se manteve próximo das condições ótimas para o cultivo microalgal, conforme mostra a Fig. 2.6.

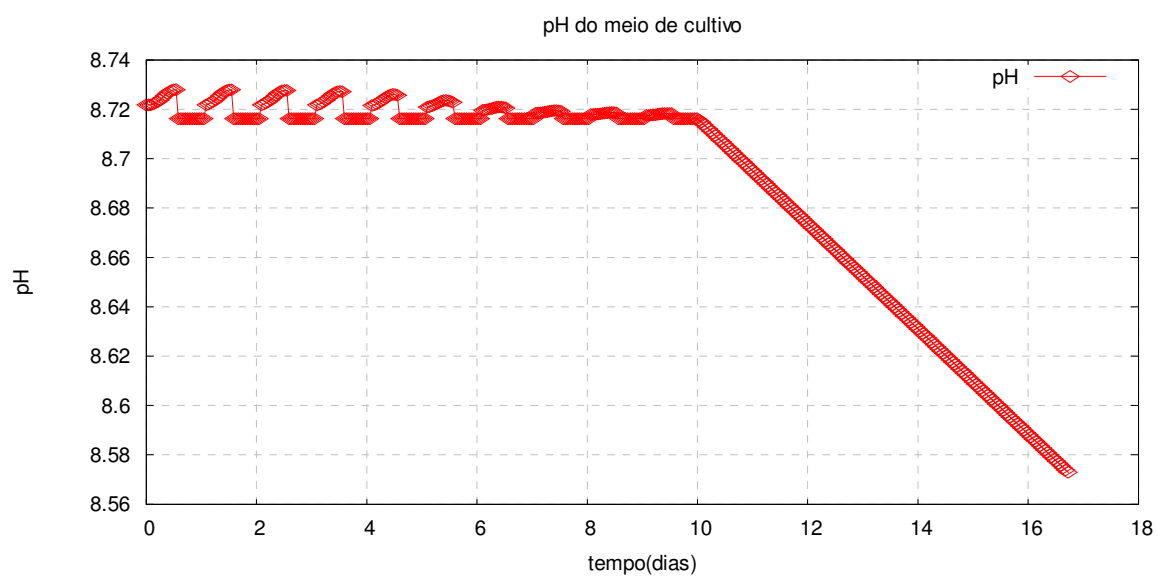


Figura 4.16. Evolução temporal do pH do meio no FBR durante 17 dias de simulação com estágio aeróbico (10 dias) e anaeróbico (7 dias).

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 5.1. Conclusões

Nesta monografia, um modelo matemático geral em regime transiente para o gerenciamento da produção de microalgas e hidrogênio, com dependência da temperatura do meio foi desenvolvido e validado experimentalmente para o crescimento microalgal. Os resultados obtidos mostram como o modelo de elementos de volume (MEV) pode ser usado de maneira eficaz para permitir a simulação computacional de sistemas complexos como o FBR analisado neste trabalho. O modelo permite o uso de uma malha esparsa e ainda assim obter resultados numéricos convergentes. Assim, espera-se que após a validação experimental para outros casos além do analisado no trabalho, bem como para a produção de hidrogênio, a aplicação aqui desenvolvida possa ser utilizada como uma ferramenta eficiente para projeto, controle e otimização de FBRs para máxima produção de  $H_2$ .

As principais conclusões desta Monografia são sumarizadas a seguir, a partir dos objetivos específicos pré-estabelecidos:

1. Um modelo matemático em regime transiente do processo de geração de hidrogênio a partir de microalgas por biofotólise indireta, para prever o desempenho do processo como função de parâmetros de operação, geométricos e transientes, foi desenvolvido;
2. Um aplicativo computacional que requer baixo tempo computacional para a obtenção de soluções para cada configuração de sistema testada foi desenvolvido;
3. Os resultados do modelo matemático para crescimento de algas foram comparados com dados experimentais para verificação de correção de valores e tendências, observando-se acordo qualitativo e quantitativo, podendo ser considerado como uma validação experimental, e
4. Uma análise paramétrica do processo de produção de  $H_2$  foi iniciada utilizando o modelo de crescimento de algas avaliado experimentalmente para crescimento de microalgas, testando a dependência das frações mássicas dos produtos do FBR à variação de condições de irradiação solar e de faixas de temperatura exterior diária. No entanto, vários outros parâmetros devem ser avaliados para detectar aqueles que influenciam majoritariamente a produção. Um exemplo é o diâmetro de bolha produzida por uma membrana na injeção do ar, que acarreta variações

significativas na absorção do CO<sub>2</sub> e em decorrência no crescimento microalgal, previstas pelo modelo matemático, mas não investigado no presente trabalho.

## **5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros**

Apresentam-se as seguintes sugestões para a continuação deste trabalho:

1. Desenvolvimento de um protótipo, aqui denominado de fotobiorreator de geração de hidrogênio (HGP – “Hydrogen Generation Photobioreactor”);
2. Estudo de diferentes espécies de algas verdes com potencial para geração de hidrogênio;
3. Caracterização completa do combustível obtido;
4. Validação experimental de resultados numéricos e ajuste de parâmetros do modelo matemático para casos selecionados, e
5. Otimização termodinâmica (numérica) do processo sob uma restrição de volume.

## REFERÊNCIAS

ABASHAR; M. E. E. Modeling and simulation of circulating fast fluidized bed reactors and circulating fast fluidized bed membrane reactors for production of hydrogen by oxidative reforming of methane. **Int J Hydrogen Energy**, v. 37, p. 7521 – 7537, 2012.

AIBA, S. Growth kinetics of photosynthetic microorganisms. **Adv. Biochem. Eng.**, v. 23, p. 85-156, 1982.

ANDRADE, M. R. **Cultivos autotróficos e mixotróficos de Spirulina platensis em diferentes escalas e condições ambientais no extremo sul do Brasil**. Dissertação apresentada para a obtenção de título de mestre em Engenharia e Ciências de Alimentos na sub-área de Bioprocessos em alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

BANERJEE, A.; SHARMA; R.; CHISTI, Y.; BANERJEE, U. C. Botryococcus braunii: a renewable source of hydrocarbons and other chemicals. **Crit Rev Biotechnol**, v. 22, p. 245–279, 2002.

BANNISTER, T. T. Quantitative description of steady state, nutrient-saturated algal growth, including adaptation. **Limnol. Oceanogr.**, v. 24, n.1, p. 76-96, 1979.

BEJAN, A. **Advanced Engineering Thermodynamics**. New York: Wiley, 1988.

BEJAN, A. **Heat transfer**. New York: Wiley, 1993.

BEJAN, A. **Convection heat transfer**. 2<sup>a</sup> Ed. New York: Wiley, 1995.

BENEMANN, J. R. Processes Analysis and Economics of Biophotolysis of Water. A Preliminary Assessment. **Report to the International Energy Agency Hydrogen Program**, Annex 10, Photoproduction of Hydrogen IEA/H2/10/TR-2-98, 1998.

BENEMANN, J. R.. Hydrogen production by microalgae. **Journal of Applied Phycology**, v. 12, p. 291–300, 2000.



BERENGUEL, M.; RODRIGUEZ, F.; ACIÉN, F. G.; GARCIA, J. L. Model predictive control of pH in tubular photobioreactors. **Journal of Process Control**, v.14, p. 377-387, 2004.

BOROWITZKA, M. A. Commercial production of microalgae: ponds, tanks, tubes and fermenters. **Journal of Biotechnology**, v.70, p.313-321, 1999.

BOYADJIEV, C.; MERCHUK, J. C. On the modeling of an airlift photobioreactor. **Journal of Engineering Thermophysics**, v. 17, n. 2, p. 134-141, 2008.

CANTONI, U., Alternative fuels utilization in fuel cells for transportation, Society of Automotive Engineers, **SAE**, Paper 931816, 1993.

CHISTI, Y. Microalgae: our marine forests. In: RICHMOND, A. (ed.). **Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and applied phycology**. Oxford: Blackwell Science, 2004.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. **Biotechnology Advances**, v. 25, p. 294-306, 2007.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae beats bioethanol. **Trends in Biotechnology**, v. 26, n. 3, p. 126-131, 2008.

Churchill, S. W.; Chu, H. H. S. Correlating equations for laminar and turbulent free convection from a vertical plate. **Int. J. Heat Mass Transfer**, v. 18, p. 1323–1329, 1975.

CONTRERAS, A.; GARCIA, F.; MOLINA GRIMA, E.; MERCHUK, J. C. Influence of sparger on energy dissipation, shear rate, and mass transfer to sea water in a concentric-tube airlift bioreactor. **Enzyme and Microbial Technology**, v.25, p. 820-830, 1999.

CORNET, J. F.; DUSSAP, C. G.; GROS, J. B. Kinetics and energetics of photosynthetic micro-organisms in photobioreactors. **Advances in Biochemical Engineering Biotechnology**, v. 59, p. 155-224, 1998.

COZZA, K. L. **Spirulina platensis em Meios Naturais e Sintéticos: Fatores Nutricionais em Custos Experimentais**. Rio Grande. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, 1999.

DAS, D.; VEZIROĞLU, T. N. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. **Int J Hydrogen Energy**, v. 26, p. 13–28, 2001

DAS, D.; KHANNA, N.; VEZIROĞLU, T. N. Recent developments in biological hydrogen production processes. **Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly**, v. 14, n. 2, p. 57–67, 2008.

DAS, D.; KHANNA, N.; VEZIROĞLU, T. N. Advances in biological hydrogen production processes. **Int J Hydrogen Energy**, v. 33, p. 6046 – 6057, 2008.

DAUTA, A.; DEVAUX, J.; PIQUEMAL, F.; LANTHIER, B. Growth rate of four freshwater algae in relation to light and temperature. **Hydrobiologia**, v. 207, p. 221-226, 1990.

DERNER, R. B.; OHSE, S.; VILLELA, M.; CARVALHO, S. M.; FETT, R. Microalgas, produtos e aplicações. **Ciência Rural**, v. 36, n. 6, p. 1959-1967, 2006.

DITZIG, J.; LIU, H.; LOGAN, B. E. Production of hydrogen from domestic wastewater using a bioelectrochemically assisted microbial reactor (BEAMR). **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 32, n. 13, p. 2296-2304, 2007.

DUFFIE, J. A.; BECKMAN, A. A. **Solar energy thermal processes**. New York: Wiley: p. 34–37; 1974.

EDITORIAL. Journal of heat transfer editorial policy statement on numerical accuracy. **ASME J. Heat Transfer**, v. 116, p. 797–798, 1994.

FAINTUCH, B. L. **Análise Comparativa da Produção de Biomassa a Partir de Três Cianobactérias empregando Distintas Fontes Nitrogenadas**. São Paulo. Dissertação de Mestrado da Pós-Graduação em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica, USP, 1989.

FALKOWSKI, P. G.; RAVEN, J. A. **Aquatic Photosynthesis**. Oxford. Blackwell Scientific Publishers, p. 374, 1997.

FAN, L. H.; ZHANG, Y. T.; ZHANG, L.; CHEN, H. L. Evaluation of a membrane-sparged helical tubular photobioreactor for carbon dioxide biofixation by *Chlorella vulgaris*. **Journal of Membrane Sciences**, v. 325, p. 336-345, 2008.

FLETCHER, C. A. J. **Computational techniques for fluid dynamics**. Vol. 1. Springer-Verlag, Berlin, 1991.

GAVRILESCU, M.; CHISTI, Y. Biotechnology—a sustainable alternative for chemical industry. **Biotechnol Adv**, v. 23, p. 471–499, 2005.

GÖKSAN, T.; DUMAZ, Y.; GOKPINAR, S. Effect of light paths lengths and initial culture density on the cultivation of *Chaetoceros muelleri*. **Aquaculture**, v.217, p.431-436, 2003.

GOLDMAN, J. C.; RYTHER, J. H. Temperature-influenced species competition in mass cultures of marine phytoplankton. **Biotechnology and Bioengineering**, v.18, p. 1125-1144, 1976.

GREENBAUM, E.; BLANKINSHIP, S. L.; LEE, J. W.; FORD, R. M. Solar Photobiochemistry: Simultaneous Photoproduction of Hydrogen and Oxygen in a Confined Bioreactor. **J. Phys. Chem. B**, v. 105, p. 3605-3609, 2001.

HALLENBECK, P. C.; BENEMANN, J. R. Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, p. 1185–1193, 2002.

HOEK, C.; MANN, D. G.; JAHNS, H. M. **Algae: an introduction to phycology**. Cambridge: Cambridge University, p.623, 1995.

HOWARD, P. F.; GREENHILL, C. J. Ballard PEM fuel cell powered ZEV bus. **Society of Automotive Engineers, SAE**, Paper 931817, 1993.

ISHIKAWA, M.; YAMAMURA, S.; TAMKAMURA, Y.; SODE, K.; TAMIYA, E.; TOMIYAMA, M. Development of a compact high-density microbial hydrogen reactor for portable bio-fuel cell system. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 31, n. 11, p. 1484-1489, 2006.

KIM, J. H.; SIMON, T. W. Journal of heat transfer policy on reporting uncertainties in experimental measurements and results [editorial]. **Journal of Heat Transfer**. v. 115, n. 5, Feveiro, 1993.

KINCAID, D; CHENEY, W. **Numerical analysis**. Belmont, CA: Wadsworth, 1991.

KITAYA, Y.; AZUMA, H.; KIYOTA, M. Effects of temperature, CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> concentrations and light intensity on cellular multiplication of microalgae, *Euglena gracilis*. **Advances in Space Research**, v.35, p. 1584-1588, 2005.

KRUSE, O.; RUPPRECHT, J.; MUSSGUNG, J. H. DISMUKESC, G. C., HANKAMER, B. Photosynthesis: a blueprint for solar energy capture and biohydrogen production technologies. **Photochem. Photobiol. Sci.**, v. 4, p. 957-969, 2005.

KUNJAPUR, A.; ELDRIDGE, R. Photobioreactor design for commercial biofuel production from microalgae. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.49, p. 3516–3526, 2010.

KURANO, N.; IKEMOTO, H.; MIYASHITA, H.; HASEGAWA, T.; HATA, H.; SMIYACHI, S. Fixation and utilization of carbon dioxide by microalgal photosynthesis. **Energy Convers. Mgmt.**, v. 36, n. 6-9, p. 689-692, 1995.

LALLI, C.; PARSONS, T. **Biological Oceanography: an Introduction**. Oxford, Butterworth & Heinemann Ltd., p.301, 1993.

LIMA, M. A.; LIGO, M. A. V.; CABRAL, M. R.; BOEIRA, R. C.; PESSOA, M. C. P. Y.; NEVES, M. C. **Emissão de gases de efeito estufa provenientes da queima de resíduos agrícolas no Brasil**. EMBRAPA Meio Ambiente, Jaguariúna, 1999.

LINDEN, D. **Handbook of Batteries and Fuel Cells**, McGraw-Hill, New York, 1984.

LIU, H.; GOT, S.; LOGAN, B. E. Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate. **Environ. Sci. Technol.**, v. 39, n.11, p. 4317-4320, 2005.

LOPES, E. J. **Sequestro de dióxido de carbono em fotobiorreatores**. Tese de doutorado apresentada a Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, 2007.

LOURENÇO, S. O.; MARQUES JUNIOR, A. N. Produção primária marinha. In: PEREIRA, R.G.; SOARES-GOMES, A. (eds.). **Biologia Marinha**. Rio de Janeiro: Interciência, p. 195-227, 2002.

LOURENÇO, S. O. **Cultivo de Microalgas Marinhas**– princípios e aplicações. 1ª ed. São Carlos: RiMa, 2006.

LUO, H.; KEMOUN, A., AL-DAHMAN, M. H.; SEVILLA, J. M. F.; SÁNCHEZ, J. L. G.; CAMACHO, F. G.; MOLINA GRIMA, E. Analysis of photobioreactors for culturing high-value microalgae and cyanobacteria via an advanced diagnostic technique: CARPT. **Chemical Engineering Science**, v.58, p. 2519-2527, 2003.

Madigan, M. T.; Martinko, J. M.; Parker, J. **Brock biology of microorganisms**. 10<sup>a</sup> ed., Pearson Education, Inc., Old Tappan, NJ, p. 103-114, 2003

Martínez, I.; Casas, P. A. Simple model for CO<sub>2</sub> absorption in a bubbling water column. **Braz J Chemical Eng**, v. 29, n. 01, p. 107 - 111, 2012.

MASOJIDEK, J.; KOBLIZEK, M. E TORZILLO, G. Photosynthesis in microalgae. In: RICHMOND, A. (ed.). **Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and applied phyecology**. Oxford: Blackwell Science, p. 3-19, 2004.

MATA, T.; MARTINS, A.; CAETANO, N. Microalgae for biodiesel production and other applications: a review. **Renew. Sust. Energ. Rev.**, v. 14, p. 217–232, 2010.

MAYO, A. W.; NOIKE, T. Effect of glucose loading on the growth behavior of *Chlorella vulgaris* and heterotrophic bacteria in mixed culture. In: **Water Research**, v. 28, p. 1001-1008, 1994.

MELIS, A.; ZHANG, L.; FORESTIER, M.; GHIRARDI, M. L.; SEIBERT, M. Sustained photobiological hydrogen gas production upon reversible inactivation of oxygen evolution in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. **Plant Physiol**, v. 122, p. 127–136, 2000.

MELIS, A.; HAPPE, T. Hydrogen production. Green Algae as a source of energy. **Plant Physiology**, v. 127, p. 740-748, 2001.

MELIS A.; MATTHEW R. M. Integrated biological hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 1563-1573, 2006.

MENCH, M. M.; WANG, C.; THYNELL, S. T. An introduction to fuel cells and related transport phenomena. **Int. J. Trans. Phenomena**, v. 3, n. 3, p. 151-176, 2001.

MITSUHASHI, S.; FUJIMOTO, M.; MURAMATSU, H. Effect of simple shear flow on photosynthesis rate and morphology of microalgae. **Acta Astronautica**, v. 33, p. 179-187, 1994.

MOLINA GRIMA, E.; GARCÍA CAMACHO, F.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A.; FERNÁNDEZ SEVILLA, J.; ACIÉN FERNÁNDEZ, F. G.; CONTRERAS GÓMEZ, A. A mathematical model of microalgal growth in light limited chemostat cultures. **Journal Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 61, p. 167-173, 1994.

MOLINA GRIMA, E.; FERNANDEZ SEVILLA, J. M.; SANCHEZ PÉREZ, J. A.; GARCIA CAMACHO, F. A study on simultaneous photolimitation and photoinhibition in dense microalgal cultures taking into account incident and averaged irradiances. **Journal of Biotechnology**, v. 45, p. 59-69, 1996.

MOLINA GRIMA, E.; ACIÉN FERNÁNDEZ, F. G.; GARCÍA CAMACHO, F.; CHISTI, Y. Photobioreactors: light regime, mass transfer, and scaleup. **Journal of Biotechnology**, v. 70, p. 231-247, 1999.

MOMIRLAN M; VEZIROGLU T. N. Current status of hydrogen energy. **Renew Sustain Energy Rev**, v. 6, p. 141–179, 2002.

MORWEISER, M.; KRUSE, O.; HANKAMER, B.; POSTEN, C. Developments and perspectives of photobioreactors for biofuel production. **Appl. Microbiol. Biotechnol.** v. 87, p. 291–1301, 2010.

MUÑOZ, R. T.; KÖLLNER, C.; GUIEYSSE, B. e MATTIASSON, B. Photosynthetically oxygenated salicylate biodegradation in a continuous stirred tank photobioreactor. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 87, p. 797-803, 2004.

NANDI, R; SENGUPTA, S. Microbial production of hydrogen: an overview. **Crit Rev Microbiol**, v. 24, p. 61–84, 1998.

NATH, K; DAS, D. Hydrogen from biomass. **Curr Sci**, v. 85, p. 265–271, 2003.

ONO, E.; CUELLO, J. L. Carbon dioxide mitigation using thermophilic cyanobacteria. **Biosystems Engineering**, v. 96, p. 129-134, 2007.

OSWALD, W. J. Micro-algae and wastewater treatment. In: BOROWITZKA, M. e BOROWITZKA, L. (eds). **Micro-algal Biotechnology**, 2<sup>a</sup> Ed., Sidney, p. 477, 1988.

PAPÁCEK, S.; RÁLEK, P.; HOKR, M.; KOPECKÝ, J.; MASOJÍDEK, J.; STYS, D.; PETERA, K. Methodology for algal photobioreactor design: mathematical modelling of hydrodynamic mixing and prediction of light regime parameters. In: THE 2ND

INTERNATIONAL WORKSHOP ON SIMULATION, MODELLING, AND NUMERICAL ANALYSIS. Liberec (CZ), 2003.

PÉREZ, B. E.; PINA, C. I.; RODRIGUEZ, L. P. Kinetic model for growth of *Phaeodactylum tricornutum* in intensive culture photobioreactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 40, n. 3, p. 520-525 2008.

PETRUCCI, R. H; GEOFFREY HERRING, F.; MADURA, J. D.; BISSONNETTE, C. **General Chemistry: Principles and Modern Applications**. 10<sup>a</sup> edição, Prentice Hall, 2010.

PRINCE, R. C.; KHESHGI, H. S., The photobiological production of hydrogen: potential efficiency and effectiveness as a renewable fuel, **Critical Reviews in Microbiology**, v. 31, p. 19–31, 2005.

PULZ, O.; SCHEINBENBOGEN, K. Photobioreactors: design and performance with respect to light energy input. **Advances Biochemical Engineering and Biotechnology**, v. 59, p. 123-152, 1998.

PULZ, O. Photobioreactors: production systems for phototrophic microorganisms. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 57, p. 287-293, 2001.

PULZ, O.; GROSS, W. Valuable products from biotechnology of microalgae. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 65, p. 635-648, 2004.

RADMANN E.; SANTOS, G. C.; CALHEIROS M. N.; CERQUEIRA U. S. **Produção e extração de ácidos graxos a partir de microalgas**. Projeto apresentado como parte dos requisitos para a obtenção do título de Engenheiro de Alimentos. Fundação Universidade Federal do Rio Grande, 2004.

RAVEN, P. R.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Biologia vegetal**. Ed. 5, Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1996.

REBOLLOSO FUENTES, M. M.; GÁRCIA SANCHEZ, J. L.; FERNANDEZ SEVILLA, J. M.; ANCIEN FERNANDEZ, F. G.; SANCHEZ PEREZ, J. A.; MOLINA GRIMA, E. Outdoor continuous culture of *Porphyridium cruentum* in a tubular photobioreactor: quantitative analysis of the daily cyclic variation of culture parameters. **Journal of Biotechnology**, v.70, p. 271-288, 1999.

REINEHR, C. O. **Cultivo da microalga *Spirulina platensis* em modo semicontínuo**. Rio Grande. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos, FURG, 2003.

REVEN, J. A. Limits to growth. In: BOROWITZKA, M. A., BOROWITZKA, L. J. (Eds.). **Microalgal Biotechnology**. Cambridge: Cambridge University, p. 331-356, 1988.

RICHMOND, A. Principles for attaining maximal microalgal productivity in photobioreactors: an overview. **Hydrobiologia**, p. 33–37, 2004.

ROELS, J. A. **Energetics and kinetics in biotechnology**. Elsevier, New York, 1983.

Roessler, P. G.; Brown, L. M.; Dunahay, T. G.; Heacox, D. A.; Jarvis, E. E.; Schneider, J. C. Genetic-engineering approaches for enhanced production of biodiesel fuel from microalgae, **ACS Symp**, v. 566, p. 255–270, 1994.

RORRER, G.; CHENEY, D. Bioprocess engineering of cell and tissue cultures for marine seaweeds. **Aquacultural Engineering**, v. 32, p. 11-41, 2004.

RUBIO, F. C.; GARCIA, J. L.; MOLINA-GRIMA, E.; CHISTI, Y. Steady-state axial profiles of dissolved oxygen in tall bubble column bioreactors for algal culture. **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 1711-1723, 1999.

RYU, H. J.; OH, K. K. Optimization of the influential factors for the improvement of CO<sub>2</sub> utilization efficiency and CO<sub>2</sub> mass transfer rate. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 15, p. 471-475, 2009.

SÁNCHEZ, J. F.; FERNÁNDEZ-SEVILLA, J. M.; ACIÉN, F. G.; CERÓN, M. C.; PÉREZ-PARRA, J.; MOLINA GRIMA, E. Biomass and lutein productivity of *Scenedesmus almeriensis*: influence of irradiance, dilution rate and temperature. **Biotechnological Products and Process Eng. Appl Microbiol Biotechnol**, v.79, p. 719-729, 2008.

SATYANARAYANA, K. G.; MARIANO, A. B.; VARGAS, J. V. C. A review on microalgae, a versatile source for sustainable energy and materials. **Int. J. of Energy Res.**, v. 35, n. 4, p. 291–311, 2010.

SAWAYAMA, S.; INOUE, S.; DOTE, Y.; YOKOYAMA, S. Y. CO<sub>2</sub> fixation and oil production through microalga. **Energy Convers Manag**, v. 36, p. 729–731, 1995.

SCHOTZ, F.; SCHRODER, U. Bacterial batteries. **Nature Biotechnol.**, v. 21, p. 1151-1152, 2003.



SERENOTTI, F. **Contribuição à modelagem e simulação da produção de Spirulina máxima em fotobiorreatores**. Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado em Ciências em Engenharia Química. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2004.

SHELEF, G.; SOEDER, C. J. **Algae Biomass: production and use**. Amsterdam: Elsevier/North Holland Biomedical, p.852, 1980.

SPOLAORE, P.; JOANNIS-CASSAN, C.; DURAN, E.; ISAMBERT, A. Commercial Applications of Microalgae. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 101, n. 2, p. 87-96, 2006.

STEELE, J. H. **Microbial kinetics and dynamics in chemical reactor theory**. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, p.405-483, 1977.

SUBRAMANIAN, G.; THAJUDDIN, N. Cyanobacterial biodiversity and potential applications in biotechnology. **Current Science**, v. 89, n.1, p. 47-57, 2005.

SUGAI, M. H. **Modelagem matemática de coluna de gaseificação de fotobiorreatores tubulares para cultivo de microalgas**. Curitiba. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Química. Universidade Federal do Paraná, 2012.

SUZUKI Y. On hydrogen as fuel gas. **Int J Hydrogen Energy**, v. 7, p. 227–230, 1982.

TAMIYA, H.; HASE, E.; SHIBATA, K.; MITUYA, A.; IWAMURA, T.; NIHEI, T.; SASA, T. Kinetics of growth of *Chlorella*, with special reference to its dependence on quality of available light and on temperature. In: BURLEW, J. S. (Ed.). **Algal Culture from Laboratory to Pilot Plant**. Carnegie Institution of Washington. Washington, DC, p. 204-232, 1953.

TOMASELLI, L. The microalgal cell. In: RICHMOND, A. (ed.). **Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and applied phycology**. Oxford: Blackwell Science, p. 3-19, 2004.

TREDICI, M. R. Mass production of microalgae: photobioreactors. In: RICHMOND, A. (ed.). **Handbook of Microalgal Culture: biotechnology and applied phycology**. Oxford: Blackwell Science, p.178-214, 2004.

VALIENTE, E. F.; LEGANES, F. Regulatory effect of pH and incident irradiance on the levels of nitrogenase activity in cyanobacterium. **J. Plant Physiol.**, v.135, p. 623-627, 1989.

VAN OORSHOT, J. L. P. Conversion of light energy in algal cultures. **Med van Lund. Wang.**, v. 55, p. 225-277, 1955.

VARGAS, J. V. C.; STANESCU, G.; FLOREA, R.; CAMPOS, M. C. A numerical model to predict the thermal and psychrometric response of electronic packages. **Journal of Electronic Packaging**, v. 123, n. 3, p. 200-210, 2001.

VARGAS, J. V. C., Projeto CNPq 552867/2007-1 - Ed 39/2007 Etanol/Biodiesel - Núcleo de pesquisa e desenvolvimento de energia auto-sustentável a partir do biodiesel e outras fontes.

VARGAS, J. V. C., Projeto CNPq 574759/2008-5 - Desenvolvimento e otimização de fotobiorreatores compactos para aquíicultura de microalgas para núcleo de pesquisa e desenvolvimento de energia auto-sustentável (NPDEAS) a partir do biodiesel.

VARGAS, J. V. C., Projeto 558835/2010-4 - Edital MCT/CNPq/FNDCT Nr 03/2010 - Análise de ciclo de vida, impacto e remediação ambiental da produção de biodiesel e energia auto-sustentável a partir de microalgas e outras fontes.

VARGAS, J. V. C., Contrato 140/2012-UFPR-NILKO – Desenvolvimento de fotobiorreatores compactos para cultivo de microalgas para produção de biodiesel.

VARGAS, J. V. C.; BALMANT, W.; STALL, A.; MARIANO, A. B.; ORDONEZ, J. C. ; HOVSAPIAN, R.; DILAY, E. Patent Number(s): US2012088296-A1 ; WO2012050608-A1 - Photo-bioreactor for growing algae e.g. microalgae within nutrient medium, comprises support frame, horizontal bioreactor tubes, gassing/degassing housings, pH sensor, temperature sensor, and pump for circulating nutrient medium. 2012, Estados Unidos.

VisIt 1.11.1 Manual. Lawrence Livermore National Laboratory. Livermore, CA, USA; 2008.

WOODS, R. L.; LAWRENCE, K. L., **Modeling and Simulation of Dynamic Systems**, Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ, 1997.

WYKOFF, D. D.; DAVIES, J. P.; MELIS, A.; GROSSMAN, A. R., The regulation of photosynthetic electron-transport during nutrient deprivation in *Chlamydomonas reinhardtii*. **Plant Physiol**, v. 117, n. 129–139, 1998.

XU, H.; MIAO, X.; WU, Q. High quality biodiesel production from a microalga *Chlorella protothecoides* by heterotrophic growth in fermenters. **Journal of Biotechnology**, v. 126, p. 499–507, 2006.

YOKOI, H.; MORI, S.; HIROSE, J.; HAYASHI, S.; TAKASAKI, Y. **Biotechnol. Lett.**, v. 20, p. 890, 1998.

## ANEXO

### Arquivo 1 de entrada de dados:

#### GENERAL SETTINGS-----

```

0      ! isteady = (0-transient; 1-"steady-state")
0      ! irst = restart flag (0-off; 1-on). Should exist a "rest*.dat" file in the "./input"
directory
0      ! flag_realtime = flat for real time simulation (0-off 1-on)
0      ! flag_cooling = flat for real cooling system (0-off 1-on)
0.03   ! thick = espessura do isolamento entre as paredes [m]
500    ! riavg = intensidade de radiacao solar no local [W/m^2]
0      ! esp = espessura das paredes [m]
1      ! iwe = sol na parede leste? (0 - nao; 1 - sim)
0      ! iww = sol na parede oeste? (0 - nao; 1 - sim)
1      ! iwn = sol na parede norte? (0 - nao; 1 - sim)
0      ! iws = sol na parede sul? (0 - nao; 1 - sim)
1      ! ct = fator de conveccao natural 1 (valor recomendado = 1)
1      ! cq = fator de conveccao natural 2 (valor recomendado = 1)
1      ! cvelo = coeficiente de conveccao forcada (valor recomendado = 1)
1      ! iflagfc = 1 (correlation); 0 (fixed value)

```

#### ENVIRONMENT VARIABLES-----

```

5      ! vair = external air velocity [m/s]
5      ! vwater = sea water velocity [m/s]
288    ! tground = temperatura do solo [K]
283    ! tpair = temperatura do ar externo [K]
288    ! tpwater = temperatura da água [K]

```

#### INITIAL CONDITIONS-----

```

283    ! tp0 = temperatura inicial K
0.8    ! hum0 = umidade relativa inicial

```

#### SHIP GEOMETRY-----

```

5      ! a = ship or PBR length [m]
2      ! b = ship or PBR width [m]
8      ! c = each deck typical height or PBR total height [m]
0      ! hwater = ship portion below water tight [m]

```

#### PHYSICAL PROPERTIES-----

```

1.165  ! rhoair = densidade do ar [kg/m^3]
9.07e+07 ! gban = combinacao de propriedades do ar para conveccao natural (nao
modificar)
700    ! cvair = calor especifico a volume constante do ar [J/kg.K]
1000   ! cpair = calor especifico a pressao constante do ar [J/kg.K]
0.026  ! rkair = condutividade termica do ar [W/m.K]

```

54 ! rkwall = condutividade termica das paredes [W/m.K]  
 2.23176e-05 ! alfa = difusividade termica do ar [m<sup>2</sup>/s]  
 0.72 ! pr = Nr de Prandtl do ar (viscosidade/difusividade)  
 0.9 ! alf = absortividade da parede (entre 0 e 1)  
 0.9 ! epsi = emissividade da parede (entre 0 e 1)  
 5.669e-08 ! sig = constante de Stefan-Boltzman [W/(m<sup>2</sup>.K<sup>4</sup>)]  
 7850 ! rhoal = densidade do material da parede [kg/m<sup>3</sup>]  
 430 ! cal = calor especifico das paredes [J/kg.K]  
 1.4e-07 ! alfaw = water thermal diffusivity [m<sup>2</sup>/s]  
 7 ! prwater = water Prandtl number  
 0.58 ! rkwater = water thermal conductivity [W/m K]

#### SOLVER SETTINGS-----

400 ! ntime = numero maximo de passos no tempo  
 600 ! ht2 = estimativa para o passo de tempo (caso transiente)  
 1e-20 ! ht3 = zero numerico (caso transiente)  
 1e-04 ! tol = tolerancia para a integracao no tempo (caso transiente)  
 1e-04 ! tol1 = tolerancia para convergencia da solucao transiente  
 3600 ! htime = passo externo de tempo [s]  
 20 ! maxit = Nr maximo de iteracoes para convergir para a solucao  
 0.001 ! tol2 = primeira tolerancia para a solucao "steady-state"  
 0.001 ! tol3 = segunda tolerancia para a solucao "steady-state"  
 1e-05 ! epsilon = infinitesimo para o calculo da derivada numerica do Jacobeano  
 3 ! iflag = 0 (RK adaptativo); 1 (RK passo fixo); 2 (forward Euler); 3 (Emerson RK adaptive)  
 20 ! Mnn = parametro usado no dimensionamento dos vetores na subroutine solver

#### Arquivo 2 de entrada de dados:

1 ! ipbr = 0 (ship); 1 (photobioreactor)  
 0.1 ! v\_medium = medium velocity [m/s]  
 4180. ! cmedium = medium specific heat [J/(kg.K)]  
 0.00001 ! y\_alga\_0 = algae initial mass fraction (innoculum)  
 88.89d2 ! a1 = first microalgae growth rate constant [1/s]  
 3.75d4 ! ea1 = first activation energy [J/mol]  
 400.d6 ! a2 = second microalgae growth rate constant [1/s]  
 7.85d4 ! ea2 = second activation energy [J/mol]  
 8.314d0 ! rr = universal gas constant [J/mol/K]  
 2.28d0 ! rnn = irradiance exponent  
 101.d0 ! rik\_max = maximum irradiance constant [W/m<sup>2</sup>]  
 363.d0 ! rikprime = irradiance constant [W/m<sup>2</sup>]  
 1 ! iperiod = 0 - simulates up to steady state; 1 - simulates up to specified tfinal  
 1728000. ! tfinal - end of transient simulation [s]  
 283. ! tmin - min day temperature [K]  
 303. ! tmax - min day temperature [K]  
 0.534 ! rco2 - constante estequiometrica R\_ycO2/yalga

2.1d-9 ! dco2 - difusividade do co2 em agua [m2/s]  
8. ! rl\_dgs - gasser/degasser length [m]  
1.d-10 ! y\_h2o = h2 initial mass fraction  
2.d-3 ! y\_co2\_sat = CO2 saturation mass fraction in water  
1.d-6 ! nu\_water = water kinematic viscosity [m2/s]  
1.d-3 ! r\_0 = bubble diameter [m]  
9.81 ! gg = gravity [m/s2]  
4.d-3 ! u\_g = CO2 and O2 injection speed [m/s]  
4.2d-7 ! cka1 = CO2 ionization constant  
8.6d-6 ! y\_o2\_sat = O2 saturation mass fraction in water  
864000. ! tcycle = time to cut air supply [s]