

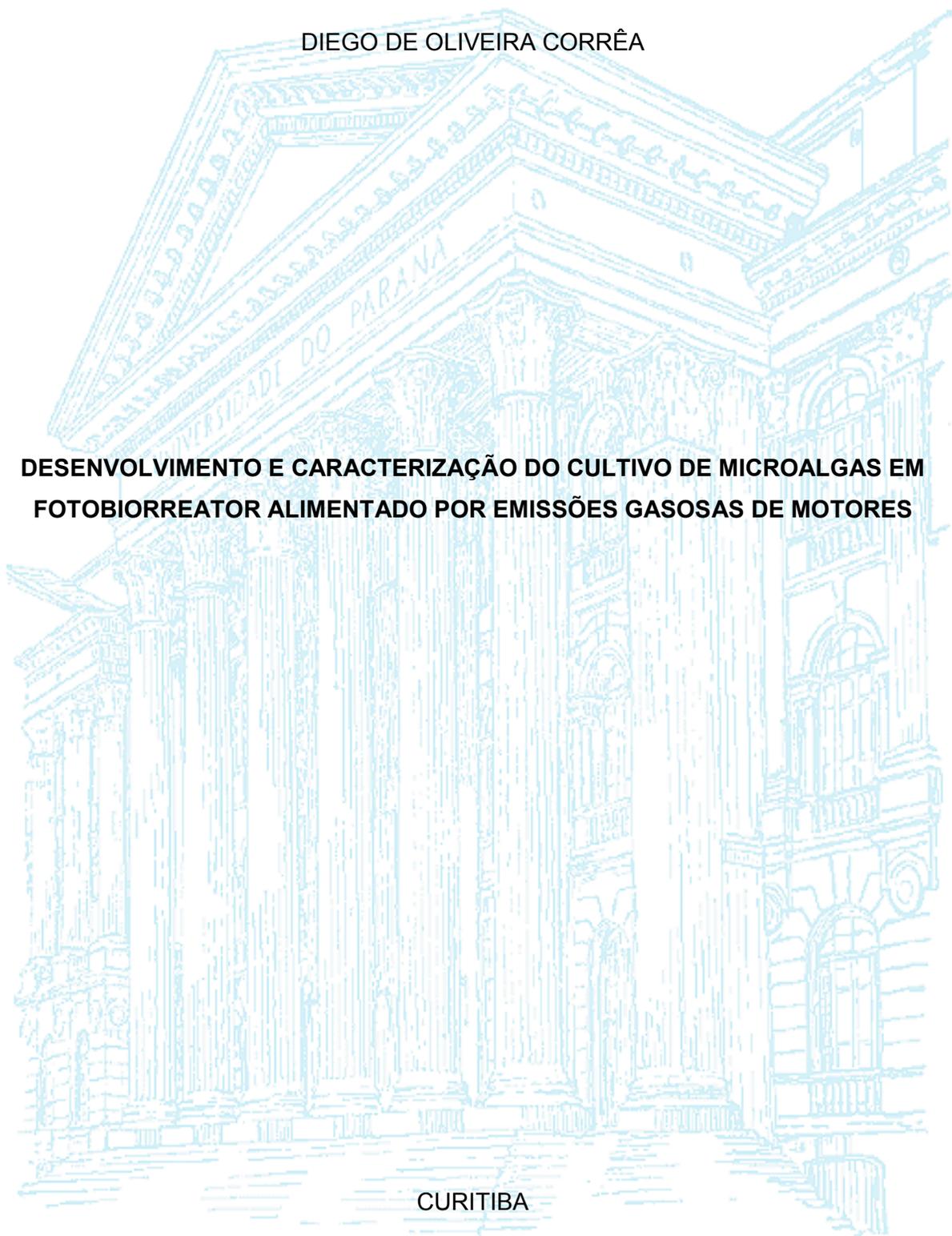
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DIEGO DE OLIVEIRA CORRÊA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO CULTIVO DE MICROALGAS EM
FOTOBIORREATOR ALIMENTADO POR EMISSÕES GASOSAS DE MOTORES**

CURITIBA

2015



DIEGO DE OLIVEIRA CORRÊA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO CULTIVO DE MICROALGAS EM
FOTOBIORREATOR ALIMENTADO POR EMISSÕES GASOSAS DE MOTORES**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. José Viriato Coelho Vargas

Co-orientador: Prof. Dr. André Bellin Mariano

Co-orientador: Dr. Wellington Balmant

CURITIBA

2015

C824d

Corrêa, Diego de Oliveira
Desenvolvimento e caracterização do cultivo de microalgas em
fotobiorreator alimentado por emissões gasosas de motores/ Diego de
Oliveira Corrêa. – Curitiba, 2015.
100 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,
Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2015.

Orientador: José Viriato Coelho Vargas – Co-orientador: André Bellin
Mariano – Co-orientador: Wellington Balmant.
Bibliografia: p. 96-100.

1. Microalgas - Cultivo. 2. Gases de combustão. 3. Modelos matemáticos.
I. Universidade Federal do Paraná. II. Vargas, José Viriato Coelho. III.
Mariano, André Bellin . IV. Balmant, Wellington. V. Título.

CDD: 579.8

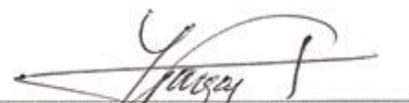


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

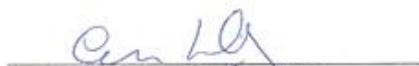
RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

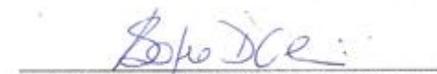
Aos vinte e três dias do mês de abril de 2015, no Salão nobre de Tecnologia - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.^a Dr.^a Ana Sofia C. M. de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima nonagésima nona defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof. Dr. José Viriato Coelho Vargas (UFPR), Marilda Munaro (UFPR), Emerson Dilay (UP). Às 09:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **DIEGO DE OLIVEIRA CORRÊA** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO CULTIVO DE MICROALGAS EM FOTOBIOREATOR ALIMENTADO POR EMISSÕES GASOSAS DE MOTORES**”. O referido trabalho teve a co-orientação do Prof. Dr. André Bellin Mariano e Dr. Wellington Balmant. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 23 de abril de 2015.


Prof. Dr. José Viriato Coelho Vargas
Orientador


Prof.ª Dr.ª Marilda Munaro
Examinador


Prof. Dr. Emerson Dilay
Examinador


Prof.ª Dr.ª Ana Sofia C. M. de Oliveira
Coordenadora do PIPE

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a meus familiares e amigos pelo apoio e estímulo durante essa jornada, em especial a minha mãe pelo apoio incondicional, mesmo nos momentos de dúvida e crise.

Agradeço especialmente a Beatriz Santos, por jamais ter faltado nos momentos difíceis, pelo seu companheirismo, sua dedicação, seu amor incomparável e principalmente seus bolos de milho aos sábados...

A todos os membros do NPDEAS agradeço pelo auxílio, pelo intercâmbio de ideias e pelos momentos de descontração que fizeram as dificuldades serem reduzidas a meros contratemplos. Depois de quatro anos fazendo parte dessa equipe tenho certeza de que fiz grandes amigos que levarei para vida toda, em especial os escaladores de fotobiorreator, os carregadores de dejetos, os mergulhadores de biodigestor e os membros da lendária “Equipe Nilko”.

Ao Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUT), na figura do professor Carlos Itsuo Yamamoto, pelo auxílio técnico prestado durante a realização da parte experimental deste trabalho.

Aos meus co-orientadores, André Bellin Mariano e Wellington Balmant, pelas contribuições na realização do trabalho experimental e, sobretudo na construção desse documento.

Ao meu orientador e caríssimo amigo José Viriato Coelho Vargas, por acreditar em minhas competências, pela confiança depositada, por sua amizade e pelos vários ensinamentos ao longo de todos esses anos.

Citando Carl Sagan: “Diante da vastidão do tempo e da imensidão do universo, é um enorme prazer poder dividir este planeta e esta época com todos vocês”.

Muito obrigado a todos...

“O verdadeiro valor de um homem não se vê na forma como ele se comporta em momentos de conforto e conveniência, mas como se mantém em tempos de dificuldades e desafios.”

Martin Luther King

RESUMO

Os cultivos de microalgas têm ganhado cada vez mais atenção dos setores industriais e de pesquisa em função da ampla variedade de aplicações para a biomassa gerada, dentre as quais é possível apontar a geração de biocombustíveis e a extração de moléculas de alto valor econômico. Aliada a estas vantagens produtivas, o cultivo de microalgas possui potencial como ferramenta no tratamento de emissões diversas, realizando a redução dos teores dos gases presentes, sobretudo o CO₂. Com base nessas questões, este trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de cultivos de microalgas utilizando gases de exaustão originados da combustão em motor diesel. A fim de caracterizar os cultivos foram realizadas comparações entre experimentos simultâneos utilizando injeção de ar comprimido e gases de combustão, utilizando diferentes vazões de entrada de gases. Os resultados obtidos indicam que houve aumento na produção de biomassa de até 2,8 vezes quando comparada a melhor produção com emissões e a biomassa gerada no cultivo com ar comprimido, da mesma maneira, os resultados de densidade celular se mostraram superiores nos cultivos que utilizaram gases de exaustão como fonte de CO₂. Além das análises de crescimento, foi caracterizado o potencial de tratamento dos gases injetados nos sistemas, havendo redução dos teores de CO₂ superiores a 20 g.dia⁻¹ e redução diária de NO_x de até 87%. Além das análises experimentais foi desenvolvido um modelo matemático para descrever o crescimento das microalgas em cultivos realizados em fotobiorreatores com suplementação de CO₂.

Palavras-chave: microalgas; gases de exaustão; modelagem matemática.

ABSTRACT

The increasing researches on microalgae cultivations from the academic and industrial sectors are due to the wide variety of applications for its produced biomass, in which highlight the biofuels generation and the molecules extraction of high economic value. In addition to these productivity advantages, the microalgae has potential to reduce the level of several gases emission, especially CO₂. Therefore, this study aims to cultivate microalgae using exhaust gases from combustion of diesel engines. In order to characterize the cultures, simultaneous experiments were developed using compressed air and using exhaust gases injected in different flow rates. The results indicate that the increase of biomass production can be 2.8 times higher in the best flue gas production when compared to the biomass generated with compressed air; in the same way, the results show a superior cell density in the cultures using smoke as CO₂ source. In addition to the growth analysis, the potential of treatment of gases injected into the system resulted in reduction of CO₂ levels better than 20 g.day⁻¹ and NO_x reduction in the order of 87% per day. Apart from the experimental results, a mathematical model was also developed to describe the microalgae growth cultured in photobioreactors with CO₂ supplementation.

Key words: microalgae; exhaust gases; mathematical modeling.

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – MACRONUTRIENTES E FUNÇÕES BIOLÓGICAS.....	26
TABELA 5.1 – PARÂMETROS E VALORES INICIAIS DA SIMULAÇÃO	71
TABELA 6.1 – DADOS DE DENSIDADE CELULAR.....	76
TABELA 6.2 – VALORES DE BIOMASSA EM CADA FBR.....	79
TABELA 6.3 – MASSA CELULAR DAS MICROALGAS EM CULTIVO.....	82
TABELA 6.4 – VALORES DE BIOMASSA E LIPÍDEOS TOTAIS NOS FBRs.....	86
TABELA 6.5 – COMPOSIÇÃO DOS GASES INJETADOS NOS CULTIVOS	87
TABELA 6.6 – FIXAÇÃO DE CO ₂ E PRODUÇÃO DE O ₂ NOS CULTIVOS	89

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – SISTEMAS ABERTOS PARA CULTIVO DE MICROALGAS.....	22
FIGURA 2.2 – FOTOBIOREACTORES PARA CULTIVO DE MICROALGAS	23
FIGURA 2.3 - FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO NPDEAS	32
FIGURA 4.1 – FLUXOGRAMA GERAL DAS ESTRATÉGIAS DE TRABALHO	35
FIGURA 5.1 – FOTOBIOREACTORES MODELO <i>AIRLIFT</i>	37
FIGURA 5.2 – SISTEMA GERADOR.....	38
FIGURA 5.3 - TROCADOR DE CALOR.....	38
FIGURA 5.4 – MICROALGA DO GÊNERO <i>Scenedesmus</i> (400x).....	39
FIGURA 5.5 – ELEMENTOS DE VOLUME DO FOTOBIOREATOR.....	50
FIGURA 5.6 – TROCAS GASOSAS NOS EV COM FASE MEIO LÍQUIDO	57
FIGURA 5.7 – TROCAS GASOSAS NO EV 38	70
FIGURA 6.1 – VARIAÇÃO DA DENSIDADE CELULAR	75
FIGURA 6.2 – AJUSTE LOGÍSTICO DA DENSIDADE CELULAR	77
FIGURA 6.3 – VARIAÇÃO DA BIOMASSA.....	79
FIGURA 6.4 – AJUSTE LOGÍSTICO DA BIOMASSA	81
FIGURA 6.5 – VARIAÇÃO DO pH NOS CULTIVOS.....	84
FIGURA 6.6 – EXTRATOS LIPÍDICOS DA BIOMASSA	85
FIGURA 6.7 – ROTAS METABÓLICAS DE FIXAÇÃO DE CO ₂	88
FIGURA 6.8 – REDUÇÃO DE NO _x NOS CULTIVOS COM GASES	90
FIGURA 6.9 – ROTAS METABÓLICAS DE ABSORÇÃO DE NO _x	91
FIGURA 6.10 – RESULTADOS DA MODELAGEM E DADOS EXPERIMENTAIS ...	92

LISTA DE SIGLAS

FBR - Fotobiorreator

NPDEAS - Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável

UFPR - Universidade Federal do Paraná

CHONP - Composição elementar da biomassa

EV - Elemento de volume

ATP - Trifosfato de adenosina

PSII - Fotossistema II

NADP⁺ - Nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato

NADPH - Nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato - reduzida

GLP - Gás liquefeito de petróleo

GSN - Gasolina

PVC - Policloreto de vinil

LISTA DE SÍMBOLOS

$\%G_{ent}$ - porcentagem dos gases na entrada do EV 1

$(1 - \varepsilon)_{(i)}$ - fração líquida do EV

CO_2 - dióxido de carbono

H_2O - água

N_{tot} - nitrogênio total

O_2 - oxigênio

P_{tot} - fósforo total

μ_{max} - taxa de crescimento máximo (h^{-1})

$[CO_2]$ - concentração de CO_2 ($g.L^{-1}$)

b - biomassa seca utilizada para extração (g)

B_S - biomassa seca ($g.L^{-1}$)

F_{gas} - fluxo molar total de gases da fase líquida para a fase gasosa

$G_{(i)}$ - concentração dos gases no EV ($mol.L^{-1}$)

$G_{(i-1)}$ - concentração dos gases na fase gasosa no EV anterior ($mol.L^{-1}$)

$G_{(n-i)}$ - concentração dos gases na fase gasosa no EV 37 ($mol.L^{-1}$)

G_2 - tempo de geração (dias)

\dot{Q}_{gas} - vazão volumétrica de gases na entrada ($L.h^{-1}$)

H_G - constante de Henry dos gases na fase gasosa ($L.atm.mol^{-1}$)

H_j - constante de Henry dos gases da mistura ($L.atm.mol^{-1}$)

H_S - constante de Henry dos gases solubilizados ($L.atm.mol^{-1}$)

I_0 - intensidade luminosa ($W.m^{-2}$)

j - gases componentes da mistura (CO_2 , O_2 e N_2)

k_{CO_2} - constante de saturação do CO_2

k_{I_0} - constante de saturação da luz

ki_{CO_2} - constante de inibição por excesso de CO_2 no meio

ki_{I_0} - constante de fotoinibição

kla_b - taxa de transferência de massa gás/líquido das bolhas para o meio aquoso

kla_s - taxa de transferência de massa gás/líquido na interface do EV 1 e 22

$k_{N_{tot}}$ - constante de saturação do nitrogênio

$k_{P_{tot}}$ - constante de saturação do fósforo

$L_{(i)}$ - comprimento do EV (m)

L_t - lipídeos totais (%)

M_1 - massa da membrana seca (g)

M_2 - massa da membrana com biomassa filtrada (g)

M_G - massa molecular dos gases ($g \cdot mol^{-1}$)

M_j - massa molecular dos gases da mistura ($g \cdot mol^{-1}$)

M_s - massa molecular dos gases solubilizados ($g \cdot mol^{-1}$)

N - densidade celular ($cel \cdot mL^{-1}$)

n - número de amostras

N_0 - densidade celular inicial ($cel \cdot mL^{-1}$)

N_{max} - densidade celular máxima ($cel \cdot mL^{-1}$)

$P_{gas_{ent}}$ - pressão total de gases na entrada do EV 1 (atm)

$P_{G_{ent}}$ - pressão dos gases na entrada do EV 1 (atm)

$P_{j_{ent}}$ - pressão dos gases da mistura na entrada do EV 1 (atm)

$P_{S(n)}$ - pressão dos gases no EV 38 (atm)

$P_{S_{ent}}$ - pressão dos gases na entrada do EV 1 (atm)

R - constante universal dos gases perfeitos ($atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

S - desvio padrão

$S_{(i)}$ - concentração de gases solubilizados no EV (g.L^{-1})

$S_{(i-1)}$ - concentração de gases solubilizados no EV anterior (g.L^{-1})

$S_{(n-1)}$ - concentração de gases solubilizados no EV 37 (g.L^{-1})

t - tempo (h)

$V_{(i)}$ - volume do EV (L)

V_1 - massa do vial vazio (g)

V_2 - massa do vial com óleo (g)

V_f - volume filtrado (L)

V_{gas} - volume de gás no EV (L)

V_{liq} - volume de líquido no EV (L)

v_{liq_1} - velocidade do fluido entre os EV 1-8 e EV 21-22 (m.h^{-1})

v_{liq_2} - velocidade do fluido entre os EV 23-37 (m.h^{-1})

v_{liq_3} - velocidade do fluido entre os EV 9-20 (m.h^{-1})

V_{tot} - volume total do EV (L)

x - média aritmética dos valores das amostras

$X_{(i)}$ - concentração de biomassa no EV (g.L^{-1})

$X_{(i-1)}$ - concentração de biomassa no EV anterior (g.L^{-1})

$X_{(n-1)}$ - concentração de biomassa EV 37 (g.L^{-1})

x_i - valor individual das amostras

$\frac{Y_S}{X}$ - coeficiente de rendimento gases/biomassa ($\text{g S.g biomassa}^{-1}$)

$\frac{Y_Z}{X}$ - coeficiente de rendimento substrato/biomassa ($\text{g Z.g biomassa}^{-1}$)

$Z_{(i)}$ - concentração de nutrientes no EV (g.L^{-1})

$Z_{(i-1)}$ - concentração de nutrientes no EV anterior (g.L^{-1})

$Z_{(n-1)}$ - concentração de nutrientes EV 37 (g.L^{-1})

$\varepsilon_{(i)}$ - porosidade do EV

$\varepsilon_{(i-1)}$ - porosidade no EV anterior

$\varepsilon_{(n-1)}$ - porosidade no EV 37

ρ_j - densidade dos gases da mistura (g.L^{-1})

μ - taxa específica de crescimento (dia^{-1})

$\mu(P_{tot})$ - dependência da concentração de fósforo

$\mu(CO_2)$ - dependência da concentração de CO_2

$\mu(I_0)$ - dependência da luminosidade

$\mu(N_{tot})$ - dependência da concentração de nitrogênio

$\mu(T)$ - dependência da temperatura

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 ESTRUTURA DO DOCUMENTO.....	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 MICROALGAS	20
2.2 CULTIVO DE MICROALGAS	21
2.2.1 Sistemas abertos.....	22
2.2.2 Sistemas fechados	23
2.3 FATORES QUE INFLUENCIAM A PRODUÇÃO DE BIOMASSA.....	24
2.3.1 Influência da luminosidade	24
2.3.2 Efeitos da temperatura no cultivo de microalgas.....	25
2.3.3 Necessidades nutricionais.....	26
2.3.4 Efeitos do pH.....	26
2.3.5 Influência da aeração e fontes de CO ₂ nos cultivos de microalgas.....	27
2.4 BIOCOMBUSTÍVEIS DE MICROALGAS	29
2.5 MODELAGEM MATEMÁTICA DO CRESCIMENTO DE MICROALGAS	30
2.6 PRODUÇÃO DE BIOMASSA NO NPDEAS	31
3 JUSTIFICATIVA	33
4 OBJETIVOS	34
4.1 OBJETIVO GERAL	34
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	34
5 MATERIAIS E MÉTODOS	36
5.1 CRESCIMENTO DOS CULTIVOS E PRODUÇÃO DE BIOMASSA.....	36
5.1.1 Fotobiorreatores modelo <i>airlift</i>	36

5.1.2 Sistema gerador	37
5.1.3 Trocador de calor	38
5.1.4 Compressor.....	39
5.1.5 Microalga utilizada.....	39
5.1.6 Condições de cultivo	40
5.1.7 Determinação da concentração celular	40
5.1.8 Determinação da biomassa seca	41
5.1.9 Cinética de crescimento das microalgas	42
5.1.10 Determinação das variações de pH	43
5.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE LIPÍDEOS TOTAIS.....	43
5.3 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO DOS GASES DE COMBUSTÃO.....	44
5.4 MODELAGEM MATEMÁTICA.....	45
5.4.1 Balanço de massa para a biomassa gerada	51
5.4.2 Balanço de massa dos nutrientes (N_{tot} e P_{tot}).....	54
5.4.3 Balanço de massa dos gases na fase líquida (CO_2 ; O_2 e N_2)	57
5.4.4 Porosidade da fase líquida (volume de bolhas).....	61
5.4.5 Balanço de massa dos gases na fase gasosa (CO_2 ; O_2 e N_2).....	65
5.4.6 Balanço de massa dos gases no <i>headspace</i> (CO_2 ; O_2 e N_2)	69
5.4.7 Simulação matemática do crescimento de microalgas.....	71
5.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DAS AMOSTRAS.....	73
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
6.1 CRESCIMENTO DOS CULTIVOS UTILIZANDO GASES DE COMBUSTÃO.....	74
6.1.1 Densidade celular.....	74
6.1.2 Produção de biomassa.....	78
6.1.3 Variação do pH durante injeção dos gases de combustão	83
6.2 TEOR DE LIPÍDEOS TOTAIS	84

6.3 VARIAÇÃO DOS GASES DE COMBUSTÃO.....	86
6.3.1 Composição dos gases de combustão e ar comprimido	87
6.3.2 Variação dos gases nos cultivos de microalgas.....	88
6.4 COMPARAÇÃO ENTRE DADOS EXPERIMENTAIS E SIMULAÇÃO	91
7 CONCLUSÃO	94
8 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	95
REFERÊNCIAS.....	96

1 INTRODUÇÃO

O interesse em novas tecnologias que viabilizem a produção de biomassa de microalgas tem ganhado espaço no meio acadêmico e industrial na última década, sobretudo devido às inúmeras possibilidades de exploração dessa matéria-prima, quer seja para geração de biocombustíveis como o biodiesel, o etanol ou mesmo o hidrogênio, ou ainda pela composição da biomassa rica em proteínas, pigmentos e moléculas de interesse para as áreas de nutrição humana e suplementação animal.

O reflexo da crescente atenção direcionada às microalgas é o surgimento de um novo nicho tecnológico que tem, como uma das maiores potencialidades a ser explorada, a possibilidade de integração entre sistemas de cultivo para produção de biomassa e o tratamento de emissões diversas, com a principal vantagem de aumentar a produtividade dos sistemas, aliada ao aspecto ambiental da redução de poluentes na atmosfera, como o dióxido de carbono (CO_2) e os óxidos de nitrogênio (NO_x). Como seres fotossintetizantes, as microalgas possuem a capacidade de converter biologicamente o CO_2 presente em emissões diversas em biomassa, apresentando como resultado desse processo a produção de O_2 .

O Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável (NPDEAS) possui como objetivo a demonstração do conceito de geração de energia distribuída, através da construção de uma planta industrial em escala piloto de geração de biodiesel derivado da biomassa de microalgas. Para tanto, conta atualmente com quatro fotobiorreatores para cultivo de microalgas com volume operacional de aproximadamente 10 m^3 cada e capazes de produzir cerca de 40 kg de biomassa seca de microalgas por mês. Conceitualmente, o biodiesel gerado a partir da biomassa produzida abasteceria um sistema gerador de eletricidade, que por sua vez seria responsável pelo fornecimento de energia para todo o complexo.

A motivação para o desenvolvimento desse trabalho reside na possibilidade de reduzir as emissões geradas pela combustão do biodiesel no sistema gerador através da fixação biológica do CO_2 pelas microalgas em cultivo nos fotobiorreatores, proporcionando o tratamento dos gases produzidos para geração

de eletricidade concomitante ao aumento da produtividade de biomassa em cultivo. Dessa maneira, seria possível fechar o ciclo produtivo no complexo, reduzindo as emissões provenientes do processo.

1.1 ESTRUTURA DO DOCUMENTO

Este documento será apresentado dividido em oito seções, como segue.

- A seção 1 apresenta a introdução ao tema de pesquisa e a estruturação do documento;
- Na seção 2 é apresentada a revisão bibliográfica dos principais temas abordados por esse trabalho, a fim de inteirar o leitor dos aspectos de maior relevância no processo de geração de biomassa de microalgas em fotobiorreatores;
- Os argumentos que justificam a realização deste trabalho estão expostos na seção 3;
- Na seção 4 estão apresentados o objetivo geral e os objetivos específicos da execução da pesquisa;
- Na seção 5 são expostos os materiais e as metodologias empregadas para atingir os objetivos estabelecidos na seção anterior;
- A seção 6 descreve os resultados obtidos na etapa experimental do trabalho, bem como os resultados da validação do modelo matemático proposto, seguido da discussão desses dados;
- Na seção 7 são apresentadas as principais conclusões deste trabalho;
- Por fim, na seção 8 são apresentadas sugestões para realização de trabalhos futuros, a fim de potencializar os resultados obtidos com a realização de novas etapas experimentais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção será apresentada uma revisão bibliográfica dos principais temas abordados nesse trabalho, a fim de esclarecer o leitor sobre os conceitos mais pertinentes da área de pesquisa, bem como realizar um levantamento do estado da arte da produção acadêmica sobre os assuntos trabalhados.

Primeiramente serão apresentados os conceitos básicos sobre a taxonomia e biologia das algas, assim como as tecnologias mais empregadas para o cultivo e geração de biomassa. Após uma visão geral serão explorados os principais fatores responsáveis pela geração de biomassa em cultivos, tais como a dependência da luminosidade e da temperatura; as necessidades nutricionais das algas; a influência da variação de pH no meio; bem como a importância dos sistemas de aeração e fontes para suprimento de CO₂ em cultivos autotróficos. Ao final será abordada a utilização de modelos matemáticos como ferramenta para descrever o crescimento das microalgas em cultivo, seguida de uma visão geral da produção de biomassa no NPDEAS.

2.1 MICROALGAS

Microalga é um termo utilizado para designar organismos fotossintetizantes unicelulares ou coloniais presentes em ambientes aquáticos ou úmidos, e que, de modo geral, não constituem um grupo monofilético, sendo que essa nomenclatura define um grupo artificial e heterogêneo.

Segundo Lourenço (2006), as algas são seres muito diversos, fotossintetizantes em sua maioria, e que apresentam estrutura vegetativa conhecida como talo, cuja diferenciação celular é pequena ou nula. O termo alga é completamente desprovido de valor taxonômico, pois define organismos muito distintos entre si quanto sua origem. Dentre as algas, diferenciam-se as macroalgas (algas com dimensões macroscópicas) e as microalgas (algas de dimensão microscópicas).

Um dos maiores grupos de algas conhecido é o das algas verdes, que apresentam estrutura vegetativa dotada de uma variedade muito grande de níveis de organização, desde indivíduos unicelulares, flagelados ou não, até talos morfologicamente complexos (REVIERS, 2006).

Coletivamente, as algas constituem um grupo de extrema importância ecológica uma vez que, em sistemas aquáticos, são as maiores responsáveis pela produção primária, contribuindo dessa maneira para a manutenção dos ciclos biogeoquímicos e sustentação da cadeia trófica.

2.2 CULTIVO DE MICROALGAS

Os cultivos de microalgas constituem-se em ferramentas fundamentais para a elucidação de inúmeros processos ecológicos, fisiológicos, bioquímicos e comportamentais, dentre outros. Além de sua utilização para obtenção de informação básica, também apresentam muitas outras aplicações com importância econômica, como por exemplo, a geração de biomassa para alimentação humana e animal, junto com a produção de substâncias de interesse industrial (LOURENÇO, 2006).

Uma característica importante dos sistemas de cultivo de microalgas é sua versatilidade, tornando possível relacionar aplicações diversas no mesmo processo, como o tratamento de águas residuais, a produção de suplementos alimentícios, rações, fármacos e produtos químicos. Outra característica atrativa do uso de microalgas, em comparação ao uso de outros micro-organismos, é sua capacidade fotossintética de converter energia solar em biomassa com composição química atraente do ponto de vista energético (DE LA NOUE; DE PAUW, 1988).

Em larga escala os cultivos de microalgas são comumente realizados de duas maneiras: Sistemas abertos, tais como lagos ou lagoas, ou ainda em sistemas fechados como fotobiorreatores.

2.2.1 Sistemas abertos

Os sistemas de cultivo de microalgas mais empregados atualmente são do tipo tanque de corrida, que consistem de um lago artificial de baixa profundidade, com o objetivo de oportunizar maior área de exposição à luz solar, e de um sistema de pás, que é responsável pela agitação e homogeneização do meio em cultivo.

Apesar de serem amplamente difundidos na produção em larga escala, o modelo de lagoas apresenta algumas deficiências, como o baixo controle sobre as condições de cultivo, a maior probabilidade de contaminação com agentes externos e, sobretudo, a necessidade de uma grande área para sua construção e operação. O aspecto positivo de sua utilização reside no baixo custo de construção e operação quando comparados aos sistemas fechados de cultivo.

A Figura 2.1 ilustra, em linhas gerais, o aspecto de um sistema de cultivo aberto para produção de biomassa de microalgas.



FIGURA 2.1 – SISTEMAS ABERTOS PARA CULTIVO DE MICROALGAS

FONTE: Cyanotech, (2014).

O gasto para construção de sistemas abertos é relativamente baixo, consistindo de numa vala rasa escavada no chão e revestida com plástico, com agitação realizada por longas pás. Uma das desvantagens está relacionada ao nível da água que deve estar entre 15 cm e 50 cm, o que pode prejudicar o escoamento do fluido e diminuir a turbulência, prejudicando as trocas gasosas. Nesse tipo de tanque o baixo nível de água requer grandes áreas para realização dos cultivos, apresentando concentração celular que não ultrapassa $0,60 \text{ g.L}^{-1}$, facilitando contaminações e aumentando o custo de coleta da biomassa. Outro problema é a

perda excessiva por evaporação, o que é agravado em dias quentes e secos (TREDICI, 2004).

2.2.2 Sistemas fechados

Diante das características dos cultivos abertos, a utilização de fotobiorreatores para o cultivo de microalgas possui algumas vantagens, dentre as quais é possível destacar o maior controle das condições, uma vez que o sistema é fechado e não há contato com o ambiente externo, reduzindo a probabilidade de contaminação por organismos diferentes dos cultivados. Um fotobiorreator é um reator em que organismos fotossintetizantes são cultivados ou utilizados para realizar uma reação biológica (MATA; MARTINS; CAETANO, 2010).

A utilização de fotobiorreatores possui ainda a vantagem de ocupar uma área muito menor do que a dos sistemas abertos e, portanto, não há competição pelo uso de áreas agriculturáveis que poderiam ser utilizadas para produção de alimentos. Fotobiorreatores possuem ainda elevada eficiência na produção de biomassa quando utilizada injeção de CO₂ no meio, potencializando o crescimento das microalgas (SUALI; SARBATLY, 2012). A Figura 2.2 apresenta diferentes modelos de fotobiorreatores (FBR).



FIGURA 2.2 – FOTOBIORREACTORES PARA CULTIVO DE MICROALGAS

FONTE: NPDEAS (2012).

Os elementos principais de um FBR consistem em um coletor solar (superfície transparente) por onde a luz entra e as algas podem absorvê-la, uma coluna para troca de gases, onde ocorre a fixação de CO_2 e liberação de O_2 , um sistema de bombas para circulação de meio (dispensável para sistemas com circulação por ar/gases), um sistema de aeração e um sistema para entrada de meio e coleta da produção. A Figura 2.2 (A) ilustra cultivos realizados em frascos Erlenmeyers, que são FBRs em pequena escala; a Figura 2.2 (B) apresenta um fotobiorreator de placa plana utilizado para fixar os gases emitidos por uma churrasqueira na cidade de Curitiba; e a Figura 2.2 (C) apresenta o fotobiorreator utilizado pelo NPDEAS para produção de biomassa de microalgas.

2.3 FATORES QUE INFLUENCIAM A PRODUÇÃO DE BIOMASSA

A interação entre fatores físicos, químicos e biológicos influencia diretamente no cultivo de microalgas, podendo promover ou inibir seu crescimento. Os fatores biológicos estão associados ao metabolismo celular e à presença de contaminantes no sistema, enquanto que os fatores físicos e químicos estão relacionados aos efeitos provocados pela luz, temperatura, pH e disponibilidade de fontes de carbono e nutrientes (RAVEN, 1990; RICHMOND, 2004; TAIZ; ZEIGER, 2006; DERNER, 2006). A seguir serão apresentados os principais fatores que influenciam os cultivos e os efeitos causados sobre o crescimento das microalgas.

2.3.1 Influência da luminosidade

A intensidade luminosa está diretamente relacionada à etapa fotoquímica da fotossíntese, quando ocorre a absorção da luz através das moléculas de clorofila, síntese de trifosfato de adenosina (ATP) e a fotólise da água. Em termos gerais, a fotossíntese pode ser definida pelo processo pelo qual a energia luminosa possibilita a síntese de carboidratos e oxigênio a partir de dióxido de carbono e água.

Segundo Lourenço (2006) a iluminação é um dos pilares do cultivo de microalgas e requer especial atenção. Derner *et al.* (2006) ressaltam que a quantidade de luz recebida pelas células em cultivo está diretamente relacionada ao carbono que será fixado pelas microalgas e assim influenciará na taxa de crescimento das culturas.

Quando há excesso de luz pode ocorrer o fenômeno de fotoinibição, definido pela alteração e eventual inativação do fotossistema II (PSII), afetando o transporte de elétrons na cadeia de reações de redução NADP^+ a NADPH. Segundo Taiz e Zeiger (2006), a fotoinibição é um complexo conjunto de processos moleculares, definidos como a inibição da fotossíntese pelo excesso de luz, que pode ser classificado como moderado ou intenso, o que determina se a fotoinibição é dinâmica ou crônica.

2.3.2 Efeitos da temperatura no cultivo de microalgas

Assim como todos os seres vivos as algas apresentam taxa máxima de crescimento relacionada a uma determinada faixa de temperatura, variando de acordo com a espécie e suas adaptações fisiológicas ao meio no qual vive. De maneira geral, abaixo ou acima destes valores ocorre redução na velocidade de crescimento, alterações metabólicas e fisiológicas e/ou morte celular.

A temperatura ideal para os cultivos de microalgas, de modo geral, está entre 20 e 24 °C, embora possa variar em função da espécie utilizada. Para algumas espécies a elevação da temperatura pode diminuir a quantidade de ácidos graxos insaturados e aumentar a quantidade de ácidos graxos saturados (THOMPSON; GUO; RENAUD *et al.*, 2004;). Este fator pode contribuir para a produção de biodiesel de melhor qualidade, elevando o número de cetano e aumentando a estabilidade oxidativa do combustível.

2.3.3 Necessidades nutricionais

Apesar de haver muitos elementos químicos presentes nos ambientes aquáticos, sua distribuição não é homogênea. Dessa forma, enquanto alguns componentes ocorrem em elevadas concentrações, outros podem apresentar pouca disponibilidade. A Tabela 2.1 relaciona os principais macronutrientes dos meios de cultivos para microalgas e suas funções biológicas.

TABELA 2.1 – MACRONUTRIENTES E FUNÇÕES BIOLÓGICAS

Componente	Função biológica
Carbono	Componente estrutural de macromoléculas
Nitrogênio	Componente estrutural de macromoléculas
Fósforo	Realização de processos de troca energética (ATP)
Potássio	Regulação osmótica
Magnésio	Constituinte da molécula de clorofila
Enxofre	Estruturação de proteínas, como cisteína e metionina
Ferro	Participação da via de biossíntese da clorofila

FONTE: Adaptado de Grobbelaar (2004).

Enquanto nos ambientes naturais a concentração dos nutrientes não é uniforme em função das variáveis ambientais, nos meios de cultivo estes são oferecidos de forma controlada, a fim de fornecer as melhores condições de crescimento das microalgas, sendo que os macronutrientes correspondem a cerca de 80% da massa dos seus componentes.

2.3.4 Efeitos do pH

O pH afeta diretamente a disponibilidade de vários elementos químicos presentes no meio. Estes podem cristalizar e precipitar dependendo do pH do cultivo. Assim, o pH deve ser mantido próximo à neutralidade para que os componentes do meio possam ser efetivamente absorvidos pelas microalgas (SCHMIDT, 2007; LOURENÇO, 2006).

O crescimento das microalgas envolve o consumo do CO₂ dissolvido no meio, acarretando a elevação do pH (comumente > 10). De maneira inversa, o aumento da concentração de CO₂ solubilizado no meio aquoso pode reduzir o pH (<5) e conseqüentemente inibir o crescimento de algumas espécies de microalgas (PIRES *et al.*, 2012). Apesar de permitirem uma variação discreta no pH dos cultivos, a utilização de soluções tampão pode inviabilizar os custos em sistemas de produção de microalgas em grande escala. Outra maneira de regular as variações de pH é a aeração dos cultivos, com bombeamento de ar atmosférico (0,03% de CO₂) ou com ar enriquecido de CO₂, em concentração ideal para a espécie cultivada (LOURENÇO, 2006). Em sistemas de cultivo de larga escala o uso de soluções tampão e/ou suplementação de CO₂ pode tornar os custos de produção proibitivos, em função do baixo aproveitamento pelas microalgas.

2.3.5 Influência da aeração e fontes de CO₂ nos cultivos de microalgas

Em cultivos densos ou em grandes volumes é necessário o emprego de sistemas de aeração, o que ocasiona o borbulhamento de ar/gases no interior dos cultivos. Esse processo de mistura do meio possibilita às células melhor aproveitamento da luz, ocasiona a homogeneização de nutrientes e favorece a troca gasosa, como consequência acaba por aumentar a produtividade de biomassa. Um fator que possui fundamental importância para o crescimento das microalgas em cultivo é a concentração de CO₂ injetado nos sistemas, sendo comumente empregado o uso de fontes diversas para aumentar a produção de biomassa.

O trabalho realizado por Jiang *et al.* (2012) teve como objetivo determinar a influência da adição de CO₂ no crescimento da microalga *Scenedesmus dimorphus* em cultivo autotrófico, utilizando fotobiorreator com volume operacional de 200 mL. Os autores realizaram cultivos com concentrações de 0,038% (concentração do ar atmosférico), 2%, 10% e 20% de CO₂. Os resultados de produção de biomassa para a concentração de 0,038% foram significativamente menores quando comparados com as concentrações de 2 a 20%, indicando que a adição de CO₂ aos cultivos possibilita o aumento da produtividade, sendo que o melhor resultado obtido é

referente à concentração de 2%, com produção de biomassa seca de aproximadamente 5 g.L⁻¹ de cultivo.

O trabalho realizado por Tastan *et al.* (2013) demonstrou os efeitos dos gases originários da queima de gás liquefeito de petróleo (GLP) e gasolina (GSN) no crescimento de duas espécies de microalgas. Para *Phormidium* sp. foram encontrados valores de biomassa seca de 1,16 g.L⁻¹ para tratamento com GLP e 1,33 g.L⁻¹ para tratamento com GSN, enquanto que a produtividade de *Chlorella* sp. foi de 1,478 g.L⁻¹ utilizando GLP e 1,636 g.L⁻¹ utilizando GSN.

Praveenkumar *et al.* (2014) realizaram cultivos com a microalga *Chlorella* sp. em frascos de 500 mL durante 5 dias e adição de gases provenientes da combustão do carvão, com concentração de CO₂ média igual a 13,3%. Ao final do período os autores encontraram dados de produção de biomassa da ordem de 1,7 g.L⁻¹. Embora os resultados tenham sido promissores, a realização dos experimentos em pequeno volume acaba por restringir os resultados a sistemas de igual porte.

Experimentos relatados por CHUI *et al.* (2011) demonstraram o crescimento de cepas selvagens e mutantes da microalga *Chlorella* sp. cultivadas em FBR de 800 mL durante 6 dias com adição de emissões de um forno de coque, com concentração de CO₂ igual a 25%. O melhor resultado obtido para o cultivo utilizando a cepa selvagem foi de 1,5 g.L⁻¹, enquanto que para a cepa mutante o melhor resultado foi de 2,5 g.L⁻¹. Os autores ressaltam que apesar de ser esperado um efeito inibitório em função da presença de NO_x na composição dos gases, esse efeito não foi observado, sendo que esse fato pode ser atribuído à conversão em NO₂ e NO₃ e absorvidos como fonte de nitrogênio pelas microalgas. A utilização de uma cepa mutante pode não ser interessante para a produção em escala industrial, sob ponto de vista ambiental, uma vez que pode vir a contaminar o ambiente e comprometer a dinâmica ecológica natural.

Dentre os trabalhos desenvolvidos no NPDEAS, Telles (2011) realizou o crescimento de uma microalga do gênero *Scenedesmus* em diferentes sistemas de cultivo com a injeção de gases de combustão de motor diesel, entretanto não foram considerados parâmetros como a densidade celular, produção de biomassa e caracterização dos gases no cultivo.

Embora a utilização de gases que possuem CO₂ na sua composição apresente influencia positiva sobre o crescimento das algas em cultivo, o uso de fontes de CO₂ deve ser avaliado com cautela, a fim de evitar a utilização de CO₂ puro e possibilitar a utilização de emissões diversas, reforçando assim o viés ambiental da fixação biológica do dióxido de carbono.

2.4 BIOCOMBUSTÍVEIS DE MICROALGAS

É cada vez mais evidente que o uso continuado de recursos energéticos oriundos de fontes não renováveis é insustentável devido às emissões de gases causadores do efeito estufa associados à sua utilização. Por essa razão, é crescente o número de pesquisas voltadas para o desenvolvimento de combustíveis renováveis, bem como de tecnologias capazes de reduzir os efeitos ambientais decorrentes da crescente emissão de gases danosos ao ambiente. Nesse cenário, as microalgas se apresentam como alternativa promissora na geração de biocombustíveis, sobretudo na forma de biodiesel, uma vez que os óleos vegetais são uma fonte renovável e potencialmente inesgotável para a produção de biodiesel, por outro lado, seu uso pode agravar o panorama da fome em países em desenvolvimento, uma vez que pode haver competição pela utilização de áreas disponíveis para a produção de alimentos (DEMIRBAS, 2011).

As microalgas podem sintetizar diversos tipos de lipídeos, dependendo das condições de cultivo. Sob condições ótimas, os tipos de lipídeos mais abundantes são os ácidos graxos presentes na membrana celular, entretanto, sob estresse há um estímulo para que as células passem a sintetizar triacilglicerídeos. Essas adversidades que levam ao estresse do cultivo podem ser físicas (luz e temperatura) ou químicas (privação de nutrientes, salinidade e pH) (HU *et al*, 2008).

Ainda que a literatura científica aponte o potencial das microalgas em relação à produção de lipídeos e conseqüentemente a geração de biodiesel, o processo de extração do óleo da biomassa ainda se apresenta como um dos maiores desafios para viabilizar a tecnologia de produção de biodiesel de microalgas, bem como as dificuldades relacionadas à geração de biomassa.

2.5 MODELAGEM MATEMÁTICA DO CRESCIMENTO DE MICROALGAS

A modelagem matemática pode ser definida como a descrição de um evento, processo ou elemento do universo, seja ele vivo ou não, utilizando ferramentas matemáticas. A modelagem permite fazer novas deduções, ou chegar a novas conclusões, e testar sua validade pela comparação dos resultados obtidos de maneira experimental com aqueles fornecidos a partir do modelo em análise. Nesse contexto, o uso de modelos matemáticos tem sido aplicado nas mais variadas áreas de desenvolvimento tecnológico, como por exemplo, na concepção de sistemas para cultivo de microalgas, tornando possível prever o comportamento dos cultivos e sua capacidade de geração e biomassa, antes mesmo de o sistema ter sido construído (MORAIS, 2011).

Vários modelos propostos na literatura contemplam as particularidades do cultivo de microalgas de maneira individualizada, ou seja, não abordam o processo como um todo. O trabalho de Grima *et al.* (1994), por exemplo, apresenta um modelo para cinética de crescimento de microalgas em fotobiorreatores tubulares, mas não considera as taxas de transferência das espécies gasosas no meio. Em contrapartida, Sugai (2012) descreve um modelo que considera as transferências de massa das espécies presentes na fase gasosa para a fase líquida, mas não descreve a cinética de crescimento, produção de biomassa e consumo de nutrientes.

No âmbito do NPDEAS existem diversos trabalhos realizados com a finalidade de desenvolver modelos matemáticos que descrevam a produção de biomassa e o funcionamento dos fotobiorreatores. O trabalho de Dilay (2013) apresenta um modelo simplificado do crescimento de microalgas nos fotobiorreatores desenvolvidos pelo NPDEAS, com atenção especial aos padrões de variação de temperatura do cultivo e da tubulação, bem como à conformação estrutural do fotobiorreator. Ribeiro *et al.* (2008) também desenvolveram um modelo baseado nos fotobiorreatores do NPDEAS, com atenção direcionada à radiação incidente nos tubos do sistema coletor de luz solar. Vargas (2013) apresenta um modelo matemático para produção de biomassa de microalgas e geração de hidrogênio, enquanto Balmant *et al.* (2011) realizaram a simulação do crescimento

de microalgas considerando a solubilização dos gases no meio através de coeficientes de transferência de massa de maneira simplificada.

Considerando estes fatores, é de fundamental importância o desenvolvimento de um modelo matemático que apresenta de maneira mais complexa as interações entre os diversos fatores responsáveis pelo crescimento de microalgas em cultivo, para que seja possível prever de maneira mais precisa o comportamento da produção de biomassa em sistemas de cultivo fechado, como os fotobiorreatores desenvolvidos pelo grupo.

2.6 PRODUÇÃO DE BIOMASSA NO NPDEAS

O Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável busca sua sustentabilidade energética a partir da produção de biodiesel gerado com lipídeos provenientes da biomassa de microalgas.

O processo produtivo idealizado inicia-se com a produção de microalgas em um fotobiorreator tubular compacto. Após o período de cultivo seguem as etapas de colheita, com retirada de volumes específicos de meio; processamento da biomassa por coagulação/floculação; redução da umidade através de centrifugação; secagem em estufa; e extração de lipídios que são utilizados para a produção do biodiesel. Ao final do ciclo de produção de biomassa e geração de biodiesel, o combustível é utilizado para abastecer um sistema gerador de eletricidade responsável por suprir a demanda energética de todo o complexo.

A Figura 2.3 ilustra de maneira esquemática o processo de produção de biodiesel derivado de microalgas no NPDEAS, com destaque para as operações relacionadas ao desenvolvimento deste trabalho, ou seja, a utilização dos gases originários da queima do biodiesel.

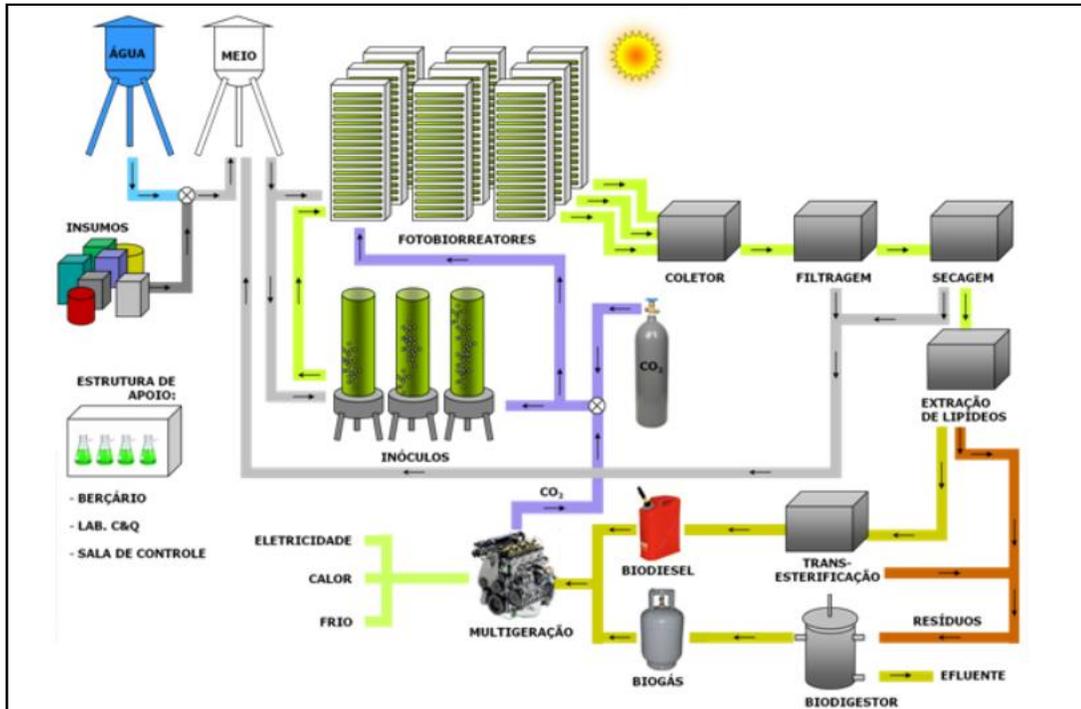


FIGURA 2.3 - FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO NPDEAS

FONTE: NPDEAS (2013).

Como consequência da combustão do biodiesel no sistema de geração de energia há a emissão dos gases de exaustão. Desta maneira, é de fundamental importância a utilização desses gases para potencializar o crescimento de microalgas e a produção de biomassa, bem como reduzir as emissões geradas pelo processo.

3 JUSTIFICATIVA

Com base no exposto até aqui e baseado nas perspectivas de utilização das microalgas, faz-se necessária a investigação científica e o desenvolvimento do seu cultivo utilizando os gases de combustão originários de um sistema motogerador instalado nas dependências do Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável.

Dentre os principais desafios científicos relacionados à realização deste trabalho é possível destacar a compreensão dos fenômenos biológicos envolvidos no crescimento e geração de biomassa de microalgas nos cultivos suplementados com injeção dos gases de combustão; a avaliação do crescimento dos cultivos e caracterização da produção obtida, bem como a caracterização da biomassa produzida. Em um contexto mais teórico, o maior desafio reside no desenvolvimento de um modelo matemático capaz de descrever de maneira complexa a produção de biomassa de microalgas em cultivos realizados em fotobiorreatores.

Cabe ressaltar que apesar de existirem diversos trabalhos evidenciando a possibilidade de utilizar sistemas de cultivo de microalgas para promover a fixação do CO₂ presente em gases de emissões industriais diversas, e dessa maneira potencializar a produção de biomassa de microalgas, poucos são os trabalhos que apresentam resultados experimentais confirmando a aplicação teórica dessa metodologia.

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

Tendo em vista o potencial de utilização das microalgas na produção de biocombustíveis e a possibilidade de maximizar seu crescimento utilizando gases de combustão, o objetivo geral deste projeto consiste no desenvolvimento e caracterização do cultivo de microalgas em fotobiorreatores compactos em escala piloto, alimentados por emissões de motores ciclo diesel.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral estabelecido, foram determinados os seguintes objetivos específicos a serem alcançados durante a realização do trabalho:

- Comparar o crescimento de microalgas em cultivos utilizando ar ambiente e CO₂ proveniente de emissões de motor diesel;
- Analisar a composição da biomassa produzida quanto a seu potencial para geração de biocombustíveis;
- Determinar o potencial do sistema de cultivo no tratamento dos gases de combustão originários de um sistema motogerador;
- Desenvolver um modelo matemático do crescimento das microalgas e da geração de biomassa utilizando gases de combustão como fonte de CO₂.

Um fluxograma dos objetivos específicos e as correspondentes estratégias estabelecidas para alcançá-los é apresentado na Figura 4.1.

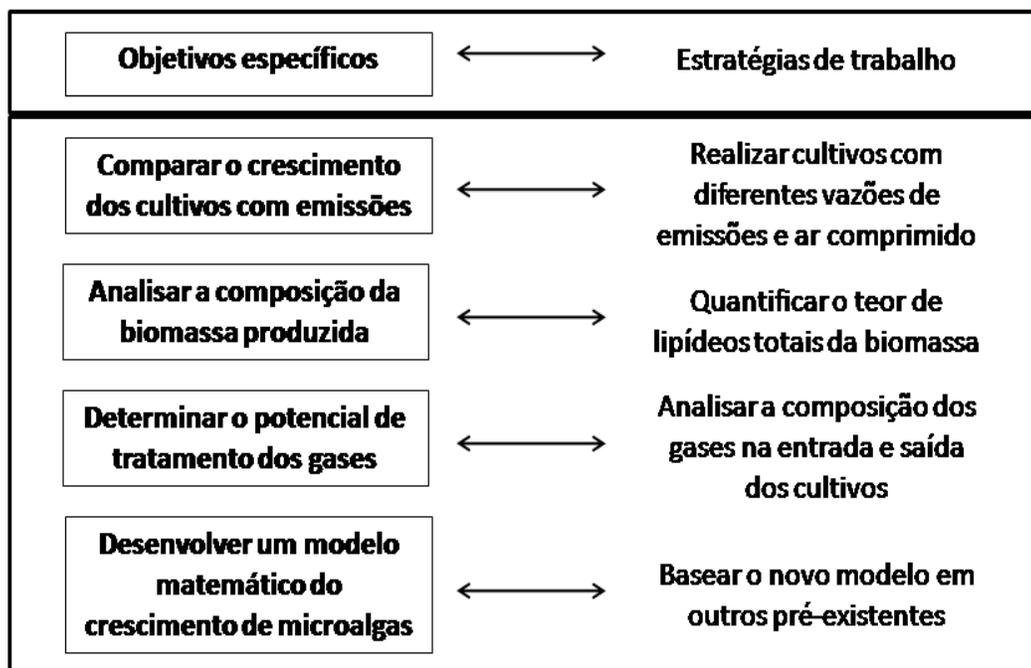


FIGURA 4.1 – FLUXOGRAMA GERAL DAS ESTRATÉGIAS DE TRABALHO

FONTE: O Autor (2015).

A principal contribuição desse trabalho deverá ser o desenvolvimento de um sistema de cultivo de microalgas integrado à geração de emissões gasosas e o tratamento desses gases, possibilitando a obtenção de biomassa para geração de biocombustíveis, bem como a redução do teor poluente dessas emissões.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

A fim de atingir os objetivos citados na seção anterior foram estabelecidas as metodologias empregadas na realização deste trabalho que serão descritas a seguir.

5.1 CRESCIMENTO DOS CULTIVOS E PRODUÇÃO DE BIOMASSA

Os fotobiorreatores usados para o cultivo das microalgas nesse trabalho possuem configuração tipo *airlift* de circulação externa e foram utilizados para coleta de dados que permitiram uma análise da influência dos gases de combustão na produção de biomassa e o desenvolvimento de um modelo matemático que descreva o crescimento dos cultivos. Na sequência serão apresentadas as particularidades das metodologias utilizadas.

5.1.1 Fotobiorreatores modelo *airlift*

Os fotobiorreatores são construídos por tubulações de policloreto de vinil (PVC) transparente, possuem volume operacional aproximado de 11 L e apresentam duas colunas verticais, uma com fluxo de circulação ascendente, proporcionado pela injeção de ar/gases na porção inferior, e uma coluna de circulação descendente, fechando a circulação no interior do reator. A porção inferior contém um dispositivo responsável pela redução do diâmetro das bolhas de ar/gases, com o objetivo de aumentar a solubilização dos gases e maximizar as trocas gasosas.

O modelo de fotobiorreator utilizado nesse estudo foi desenvolvido pelo NPDEAS como resultado do trabalho conjunto da equipe de alunos e pesquisadores, e como fruto desse trabalho é possível destacar o depósito da patente denominada “Fotobiorreator tubular para tratamento integrado de efluentes líquidos e emissões”

(BR 10 2013 026395 8). A Figura 5.1 apresenta os fotobiorreatores modelo *airlift* utilizados para a realização desse trabalho.

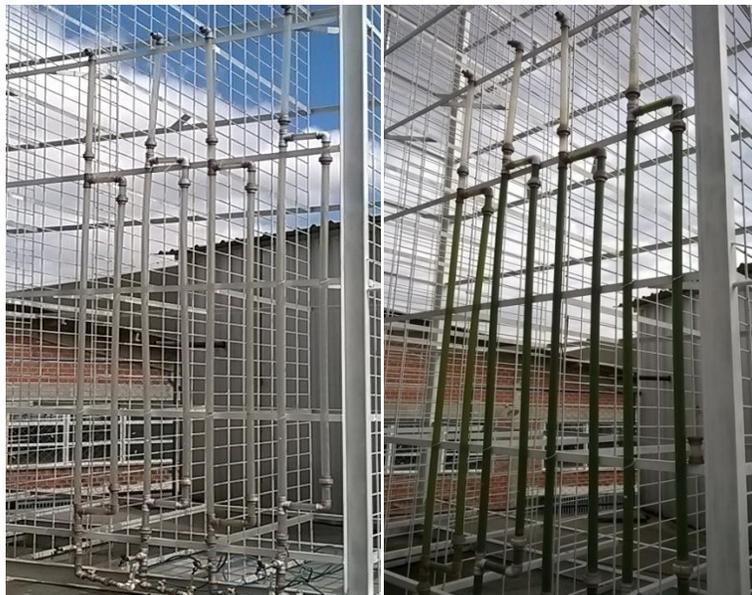


FIGURA 5.1 – FOTOBIORREACTORES MODELO *AIRLIFT*

FONTE: O Autor (2014).

O modelo de fotobiorreator apresentado acima pode ser construído com variações em sua configuração básica, resultando em reatores com diferentes volumes, ou ainda com modificações no sistema de circulação. A configuração adotada para realização dos experimentos deste trabalho foi escolhida em função das características de operação, priorizando o tratamento dos gases e produção de biomassa em uma escala piloto.

5.1.2 Sistema gerador

A Figura 5.2 apresenta o sistema gerador que foi instalado na casa de máquinas do NPDEAS pela empresa Battistella/Maquigeral. O motor a diesel foi adaptado para utilização de diesel e biodiesel em qualquer proporção e um quadro de transferência automática foi acrescentado para acionar o sistema em caso de interrupção do fornecimento de energia elétrica.



FIGURA 5.2 – SISTEMA GERADOR
FONTE: NPDEAS (2014).

5.1.3 Trocador de calor

Com a finalidade de promover o resfriamento dos gases foi utilizado um trocador de calor do tipo casco e tubo de passe único, instalado entre o motor e o compressor. O sistema funciona transferindo calor por condução entre os gases quentes da saída do motor para a água de circulação com temperatura mais baixa, através das paredes das tubulações em seu interior. A Figura 5.3 apresenta o aspecto do trocador de calor da marca Apema, modelo TST 175-5-1-A.



FIGURA 5.3 - TROCADOR DE CALOR
FONTE: NPDEAS (2014).

5.1.4 Compressor

O fornecimento dos gases de combustão para os reatores foi realizado por um compressor da marca Schulz modelo MSV40, responsável pela compressão e armazenamento dos gases em seu cilindro para posterior utilização. A regulação do suprimento de emissões é realizada por intermédio de uma válvula reguladora de pressão, com a finalidade de manter constante a pressão de entrada nos reatores e assim permitir uma vazão de saída constante no compressor.

5.1.5 Microalga utilizada

Para a realização desse projeto foi utilizada uma espécie de microalga do gênero *Scenedesmus* (ainda não identificada), que foi isolada pelo NPDEAS da rede de abastecimento de água de Curitiba (FIGURA 5.4). Após a construção de um dos fotobiorreatores do grupo, os tubos foram cheios somente com água da rede de abastecimento para a realização de testes de estanqueidade. Passadas algumas semanas, foi constatado o aparecimento de um líquido espesso e com coloração esverdeada nas torneiras de coleta do sistema, após análise foi constatada a presença da microalga em questão.

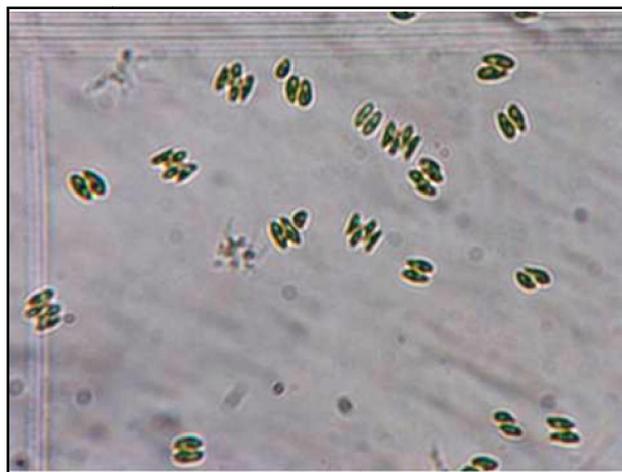


FIGURA 5.4 – MICROALGA DO GÊNERO *Scenedesmus* (400x)

FONTE: O Autor (2014).

Com base nas características apresentadas, é possível apontar como vantagem de sua utilização a pré-adaptação às condições de cultivo em ambiente externo, aliada ao baixo risco de geração de impacto ambiental em caso de vazamento, uma vez que se trata de uma espécie natural da região.

5.1.6 Condições de cultivo

Os cultivos realizados em fotobiorreator *airlift* foram realizados simultaneamente utilizando meio de cultivo sintético (CHU, 1942), tiveram duração de 14 dias e foram conduzidos em um total de quatro reatores para comparação do crescimento e produção de biomassa: 1) injeção de ar ambiente e vazão de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ – “ar comp”; 2) injeção de gases de combustão e vazão de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ – “emissão 1”; 3) injeção de gases de combustão e vazão de $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ – “emissão 2”; e 4) injeção de gases de combustão e vazão de $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ – “emissão 3”. Os cultivos denominados como “emissão 1”, “emissão 2” e “emissão 3” apresentam a mesma constituição de gases injetados, diferindo apenas quanto à vazão de entrada adotada.

A injeção dos gases de combustão se deu por um período de 8 horas diárias, visando melhor aproveitamento do período com luz solar, maximizando a fixação de CO_2 através da fotossíntese e evitando assim a excessiva redução do pH do meio. Nas demais 16 horas do dia, incluindo período noturno, os cultivos foram alimentados com ar ambiente comprimido.

Uma vez que os cultivos foram realizados em ambiente externo, condições como a luminosidade, fotoperíodo e temperatura não foram controladas, cabendo apenas o seu monitoramento diário.

5.1.7 Determinação da concentração celular

A variação da concentração celular foi determinada pela contagem direta em microscópio óptico da marca Bioval com magnificação de 400x. Para tanto, as

amostras dos cultivos foram coletadas e preparadas em câmaras de Neubauer, com as quais foram realizadas contagens em triplicata conforme metodologia descrita por Lourenço (2006).

5.1.8 Determinação da biomassa seca

A metodologia para determinação de biomassa seca de microalgas consiste na filtração de amostras com volume definido e quantificação da biomassa retida na membrana de filtração. Para tanto, são utilizadas membranas de microfibras de vidro conforme descrição a seguir:

- Secagem das membranas em triplicata em estufa a 60 °C por 24 h para retirada de umidade. Após a secagem, as membranas são mantidas em dessecador com sílica gel;
- As membranas secas são então pesadas em balança analítica da marca Gehaka modelo AG200, para obtenção do seu peso seco;
- Filtração das amostras de cultivo com 25 mL utilizando as membranas secas com sistema de bomba a vácuo;
- Nova secagem das membranas em estufa a 60 °C por 24 h e manutenção em dessecador com sílica para retirada da umidade;
- Após a secagem, as membranas foram pesadas para quantificar a biomassa retida.

A determinação da biomassa seca é dada pela razão entre a variação dos valores das membranas com biomassa filtrada e o volume utilizado na análise, conforme a equação a seguir.

$$B_s = \frac{M_2 - M_1}{V_f} \quad (5.1)$$

Onde:

B_s = biomassa seca (g.L^{-1});

M_1 = massa da membrana seca (g);

M_2 = massa da membrana com biomassa filtrada (g);

V_f = volume filtrado (L).

5.1.9 Cinética de crescimento das microalgas

A fim de melhor descrever o perfil de crescimento registrado experimentalmente foram comparadas as curvas produzidas com os dados experimentais com as curvas produzidas com a equação logística de crescimento. Assim, as equações foram ajustadas aos dados (densidade celular e biomassa seca) por regressão não linear, utilizando o software TK Solver 5.0. A equação logística de crescimento é dada pela equação a seguir.

$$N = \frac{N_{\max}}{\left[1 + \left(\frac{N_{\max}}{N_0 - 1} \right) \cdot e^{-\mu \cdot t} \right]} \quad (5.2)$$

Onde:

N = densidade celular (cel.mL^{-1});

N_0 = densidade celular inicial (cel.mL^{-1});

N_{\max} = densidade celular máxima (cel.mL^{-1});

μ = velocidade específica de crescimento;

t = tempo de cultivo (dias).

5.1.10 Determinação das variações de pH

Assim como as demais análises, a determinação do pH dos cultivos foi realizada diariamente, utilizando pHmetro da marca Tecnal, modelo TE-058. As medições foram realizadas em intervalos de 2 horas, com a finalidade de capturar o efeito da adição dos gases de combustão na redução do pH dos cultivos.

5.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE LIPÍDEOS TOTAIS

Para determinar o potencial da microalga utilizada na produção de biodiesel, foi realizada a quantificação do teor de lipídeos totais presentes na biomassa seca produzida ao final dos cultivos. Para tanto, foi empregada a metodologia de Bligh-Dyer, adaptada de Soares (2010), que consistiu das seguintes etapas:

- Pesar 50 mg de biomassa seca em tubo de polipropileno de 12 mL (tubo 1);
- Adicionar de 3 mL de uma mistura clorofórmio:metanol (2:1, v:v) e 10 μ L de uma solução de BHT (1% em metanol);
- Tratar com ultrassom por três ciclos de 15 minutos cada;
- Incubar dos tubos embrulhados em papel alumínio por 24 horas a 4°C;
- Tratar com ultrassom novamente por três ciclos de 15 minutos cada;
- Centrifugar a 5000 rpm por 5 minutos a 5 °C, recuperar o sobrenadante com pipeta de Pasteur e reservar em outro tubo (tubo 2);
- Adicionar 1,5 mL da mistura clorofórmio:metanol (2:1, v:v) à biomassa sedimentada e centrifugar novamente nas mesmas condições;
- Recuperar o sobrenadante e transferir para o tubo 2;
- Adicionar 2 mL de água destilada e 1 mL de clorofórmio ao tubo 2, em seguida agitar e centrifugar novamente;
- Recuperar da fase inferior com pipeta de Pasteur e reservar (tubo 3);
- Lavar a fase aquosa (tubo 2) com 1 mL de clorofórmio, agitar e centrifugar novamente, recuperando a fase inferior e transferindo para o tubo 3;
- Em uma campana de extração, secar a fase clorofórmio:lipídeos (tubo 3) com nitrogênio gasoso e determinar o teor de lipídeos por método gravimétrico.

O cálculo dos lipídeos totais foi realizado pela razão entre a variação dos valores obtidos na extração e a biomassa seca utilizada no procedimento, de acordo com a seguinte equação.

$$L_t = \frac{(V_2 - V_1)}{b} \cdot 100 \quad (5.3)$$

Onde:

L_t = lipídeos totais (%);

V_1 = massa do vial vazio (g);

V_2 = massa do vial com óleo (g);

b = biomassa seca utilizada para extração (g).

5.3 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO DOS GASES DE COMBUSTÃO

Os gases de combustão originários do sistema gerador foram analisados na entrada e na saída dos cultivos com a finalidade de determinar sua composição inicial e final, bem como o potencial de remoção dos gases através da biomassa das microalgas. Para tanto, foi utilizado um analisador de gases da marca LANDCOM modelo LAND III gentilmente cedido pelo Laboratório de análises de combustíveis automotivos (LACAUT).

Os gases analisados consistem em monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO₂), oxigênio (O₂), dióxido de nitrogênio (NO₂), óxido nítrico (NO), hidrocarbonetos não queimados (C_xH_y), sulfeto de hidrogênio (H₂S), dióxido de carbono (CO₂) e óxidos de nitrogênio (NO_x). Para padronização do erro associado às análises foram realizadas leituras em triplicata para cálculo da média e do desvio padrão. O princípio de funcionamento está baseado na utilização de sensor de infravermelho para leitura de dióxido de carbono e sensores eletroquímicos para análise e quantificação dos demais gases.

Para determinar a produção/fixação de gases foram assumidas condições normais de temperatura e pressão, assim foi determinado o número de mols de cada componente analisado presente nas emissões para calcular a massa do gás em análise. Para quantificar a massa total fixada ou produzida no período os dados foram normalizados pela vazão de entrada em cada reator.

5.4 MODELAGEM MATEMÁTICA

Foi desenvolvido um modelo matemático para descrever o crescimento das microalgas em cultivo e a geração de biomassa nos fotobiorreatores com injeção dos gases de combustão. Para tanto, foram considerados como parâmetros capazes de influenciar o crescimento as concentrações dos nutrientes nitrogênio e fósforo totais, além da concentração de CO₂ presente na mistura de gases utilizada, bem como a temperatura e intensidade luminosa no período.

Como seres fotoautotróficos, as microalgas possuem a capacidade de converter dióxido de carbono e água em matéria orgânica através do processo de fotossíntese na presença de luz. A equação abaixo é uma simplificação daquela proposta por Pruvost *et al.* (2009) e ilustra, em termos gerais, a reação geral da fotossíntese.



Onde:

CO₂ = dióxido de carbono;

N_{tot} = nitrogênio total;

P_{tot} = fósforo total;

CHONP = composição geral da biomassa;

O₂ = oxigênio.

A fim de descrever o crescimento das microalgas e a produção de biomassa no sistema foram definidas as variáveis mais importantes na composição da taxa de crescimento específico global das algas em cultivo (BALMANT *et al.*, 2011), como apresentado na equação a seguir. O termo à esquerda do sinal de igualdade representa a taxa de crescimento global das microalgas em cultivo; já o primeiro termo do lado direito do sinal de igualdade é relativo à taxa de crescimento máximo das microalgas; seguido do termo que representa a dependência da temperatura na taxa de crescimento das algas; o terceiro termo é relativo a contribuição da luz no crescimento; enquanto que o quarto, quinto e sexto termos são referentes à contribuição do dióxido de carbono, do nitrogênio e fósforo totais, respectivamente, para a composição da taxa de crescimento das microalgas em cultivo.

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \mu(T) \cdot \mu(I_0) \cdot \mu(CO_2) \cdot \mu(N_{tot}) \cdot \mu(P_{tot}) \quad (5.5)$$

Onde:

μ = taxa de crescimento específico (h^{-1});

μ_{\max} = taxa de crescimento máximo (h^{-1});

$\mu(T)$ = dependência da temperatura;

$\mu(I_0)$ = dependência da luminosidade;

$\mu(CO_2)$ = dependência da concentração de CO_2 ;

$\mu(N_{tot})$ = dependência da concentração de nitrogênio;

$\mu(P_{tot})$ = dependência da concentração de fósforo.

Todos os seres vivos possuem características de adaptação ao meio ao qual estão inseridos. Assim, é esperado que o crescimento de diferentes espécies de microalgas seja maximizado em faixas específicas de temperatura, sendo que abaixo e acima destes limites o crescimento seja inibido ou mesmo interrompido em função de mudanças bioquímicas e metabólicas experimentadas pelos organismos.

A equação a seguir apresenta, em linhas gerais, o efeito da temperatura na taxa de crescimento específico das microalgas em cultivo, descrevendo uma equação quadrática, onde há uma faixa ótima de temperatura para crescimento.

$$\mu(T) = a + bT - cT^2 \quad (5.6)$$

A Eq. (5.6) descreve um padrão geral de crescimento em função de uma faixa de temperatura, sendo necessário um correto ajuste dos valores em função da espécie utilizada para o estudo, a fim de obter um resultado que melhor descreva a realidade de cada ensaio.

Outro fator fundamental para a ocorrência da fotossíntese é a presença de luz, por esta razão é de fundamental importância considerar o efeito da intensidade luminosa no crescimento das algas em cultivo. A equação abaixo, descrita por Aiba (1982), apresenta os efeitos positivos e negativos da intensidade luminosa na reação da fotossíntese, onde o termo à esquerda representa a influência da luminosidade na taxa de crescimento; enquanto que o dividendo à direita da igualdade refere-se à intensidade luminosa; e o divisor é composto por um termo relativo à constante de saturação da luz e de um termo de fotoinibição.

$$\mu(I_0) = \frac{I_0}{k_{I_0} + I_0 + \frac{I_0^2}{ki_{I_0}}} \quad (5.7)$$

Onde:

I_0 = intensidade luminosa;

k_{I_0} = constante de saturação da luz;

ki_{I_0} = constante de fotoinibição.

Para calcular o efeito da intensidade luminosa no crescimento das microalgas é necessário considerar os valores de intensidade registrados, das constantes de saturação e de fotoinibição. Apesar de fundamental para a ocorrência da fotossíntese, o excesso de luminosidade pode conduzir a um fenômeno denominado de fotoinibição, onde ocorre degradação das moléculas de clorofila, acabando por inibir a captação de elétrons e prejudicar o processo de crescimento das algas, como apresentado na Eq. (5.7).

Além da presença de luz, o dióxido de carbono é de fundamental importância para os seres fotossintetizantes. A equação a seguir descreve a influência do CO_2 no crescimento das microalgas e seu efeito inibidor quando em excesso no meio (ANDREWS, 1968). À esquerda da igualdade está indicada a dependência da temperatura na taxa de crescimento; enquanto que a direita do sinal de igualdade é composta por um dividendo relativo à concentração de dióxido de carbono; já o divisor é formado por uma constante de saturação e uma constante de inibição de dióxido de carbono, o que é traduzido em um efeito inibitório do excesso de CO_2 presente no meio.

$$\mu(CO_2) = \frac{[CO_2]}{k_{CO_2} + [CO_2] + \frac{[CO_2]^2}{ki_{CO_2}}} \quad (5.8)$$

Onde:

$[CO_2]$ = concentração de CO_2 ($g.L^{-1}$);

k_{CO_2} = constante de saturação do CO_2 ;

ki_{CO_2} = constante de inibição por excesso de CO_2 no meio.

O efeito inibitório apresentado na Eq. (5.8) ocorre quando há excesso de CO_2 presente no meio, ocasionando a formação de ácido carbônico e consequente redução dos valores de pH, o que pode ser danoso ao crescimento de diversas espécies de microalgas.

Somados aos efeitos da intensidade luminosa e da concentração de CO₂ presente nos gases está a influência das concentrações de nitrogênio e fósforo presentes no meio de cultivo e disponíveis para assimilação pelas algas, como descrito nas equações a seguir (ARAÚJO *et al.*, 2009). Em linhas gerais, os termos à esquerda dos sinais de igualdade referem-se à contribuição de nitrogênio e fósforo na composição da taxa de crescimento das microalgas; enquanto que os termos à direita são compostos pelos dividendos relativos às concentrações de nitrogênio e fósforo; e pelos divisores compostos pelas constantes de saturação desses nutrientes.

$$\mu(N_{tot}) = \frac{[N_{tot}]}{k_{N_{tot}} + [N_{tot}]} \quad (5.9)$$

$$\mu(P_{tot}) = \frac{[P_{tot}]}{k_{P_{tot}} + [P_{tot}]} \quad (5.10)$$

Onde:

$[N_{tot}]$ = concentração de nitrogênio no meio (g.L⁻¹);

$[P_{tot}]$ = concentração de fósforo no meio (g.L⁻¹);

$k_{N_{tot}}$ = constante de saturação do nitrogênio;

$k_{P_{tot}}$ = constante de saturação do fósforo.

Diferente do observado nas Eqs. (5.7) e (5.8) não há inibição do crescimento causada pelo excesso de nitrogênio e fósforo presentes no meio de cultivo, sendo considerado apenas o efeito promotor no crescimento das algas.

A modelagem matemática do crescimento de microalgas utilizando os gases de combustão como fonte de CO₂ utilizou a metodologia de elementos de volume proposta por Vargas *et al.* (2001) e consiste do emprego de um sistema de equações diferenciais ordinárias que apresentam o tempo como variável

independente, com o objetivo de obter uma aplicação com baixo tempo computacional. O modelo propõe a divisão do sistema em 38 elementos de volume, como apresentado na Figura 5.5.

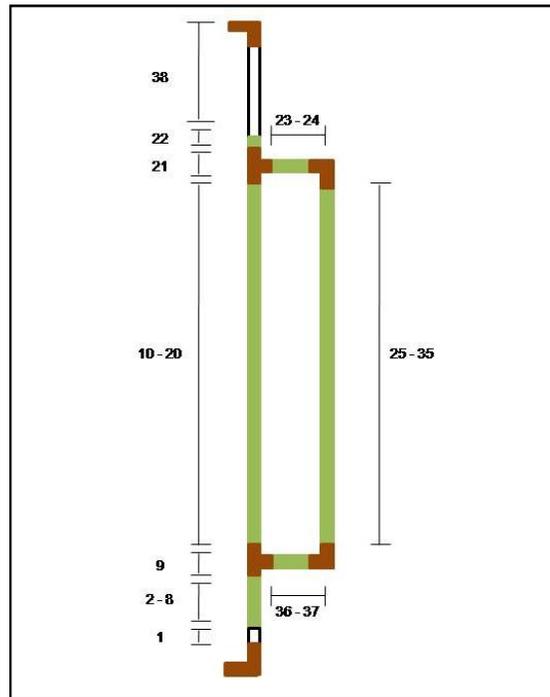


FIGURA 5.5 – ELEMENTOS DE VOLUME DO FOTOBIORREATOR

FONTE: O Autor (2015).

Da base ao topo o fotobiorreator possui 300 cm de comprimento e apresenta diâmetro da tubulação igual a 5 cm. Esquemáticamente o reator pode ser dividido em 4 subsistemas diferentes: i) EV 1 e EV 22 com entrada e saída de gases no sistema, respectivamente; ii) EV 2-8, EV 10-20 e EV 23-37 com fluxo de massa unidirecional, com entrada pelo EV anterior e saída para o EV seguinte; iii) EV 9 e EV 21 com bifurcações e com duas entradas e duas saídas, respectivamente, para fechar a circulação no interior do fotobiorreator; e iv) EV 38 com presença de fase exclusivamente gasosa.

Foram consideradas ainda diferenças nas velocidades de escoamento do fluido no interior do sistema, com três cenários distintos: i) v_{liq1} nos EV 1-8 e EV 21-22 ii) v_{liq2} nos EV 23-37 e iii) v_{liq3} nos EV 9-20.

Com as equações que descrevem a cinética de crescimento das microalgas é possível deduzir os balanços de massa das espécies presentes na fase aquosa e gasosa nos diferentes volumes de controle no interior do fotobiorreator.

5.4.1 Balanço de massa para a biomassa gerada

De maneira geral, o balanço de massa para a biomassa de microalgas pode ser descrita pela diferença entre o fluxo de biomassa nos elementos de volume, acrescida da biomassa produzida no interior do EV em análise. O termo de produção considera a concentração de biomassa no elemento de volume e a taxa de crescimento específico. Cabe lembrar que foram consideradas diferentes velocidades de escoamento do meio, em função da geometria do reator. O balanço de massa para a produção de biomassa no interior do fotobiorreator é dado pelas equações baseadas no modelo proposto por Balmant *et al.* (2011) e serão apresentadas a seguir.

EV 1 (entrada de gases)

Para o elemento de volume 1, o termo do lado esquerdo do sinal de igualdade é referente ao acúmulo de biomassa no elemento de volume; da mesma forma que no lado direito da igualdade o primeiro termo é relativo ao fluxo de biomassa que sai do EV1 em função da circulação do meio, enquanto que o segundo termo refere-se à geração de biomassa no elemento de volume.

$$\frac{dX_{(i)}}{dt} = \frac{X_{(i)} \cdot v_{liq1}}{L_{(i)}} + \mu \cdot X_{(i)} \quad (5.11)$$

Onde:

$X_{(i)}$ = concentração de biomassa no EV (g.L^{-1});

$X_{(i-1)}$ = concentração de biomassa no EV anterior (g.L^{-1});

$X_{(n-1)}$ = concentração de biomassa EV 37 (g.L^{-1});

v_{liq1} = velocidade do fluido entre os EV 1-8 e EV 21-22 (m.h^{-1});

v_{liq2} = velocidade do fluido entre os EV 23-37 (m.h^{-1});

v_{liq3} = velocidade do fluido entre os EV 9-20 (m.h^{-1});

$L_{(i)}$ = comprimento do EV (m);

t = tempo (h).

EV 2-8 (fluxo de massa unidirecional)

Nos elementos de volume 2 a 8 o primeiro termo do lado esquerdo é o termo de acúmulo de biomassa; enquanto que do lado direito os dois primeiros termos referem-se à entrada e saída de biomassa no EV pela circulação do meio; enquanto a geração de biomassa está representada pelo terceiro termo.

$$\frac{dX_{(i)}}{dt} = \frac{X_{(i-1)} \cdot v_{liq1}}{L_{(i)}} - \frac{X_{(i)} \cdot v_{liq1}}{L_{(i)}} + \mu \cdot X_{(i)} \quad (5.12)$$

EV 10-20 (fluxo de massa unidirecional)

Nos elementos de volume 10 a 20 a dinâmica é semelhante, com um termo de acúmulo de biomassa do lado esquerdo do sinal de igualdade; dois termos de entrada e saída de biomassa nos EVs do lado direito da equação e um termo de geração de biomassa.

$$\frac{dX_{(i)}}{dt} = \frac{X_{(i-1)} \cdot v_{liq3}}{L_{(i)}} - \frac{X_{(i)} \cdot v_{liq3}}{L_{(i)}} + \mu \cdot X_{(i)} \quad (5.13)$$

EV 23-37 (fluxo de massa unidirecional)

A variação de biomassa nos elementos de volume 23 a 37 obedece a mesma lógica dos elementos de volume anteriores; havendo entrada e saída de biomassa pela circulação do meio e geração de biomassa no interior dos EVs.

$$\frac{dX_{(i)}}{dt} = \frac{X_{(i-1)} \cdot v_{liq2}}{L_{(i)}} - \frac{X_{(i)} \cdot v_{liq2}}{L_{(i)}} + \mu \cdot X_{(i)} \quad (5.14)$$

EV 9 (bifurcação inferior)

O elemento de volume 9 está localizado em um ponto de junção dos tubos, fechando a circulação no reator, por essa razão apresenta do lado direito da igualdade dois termos de entrada de biomassa no EV e apenas um termo de saída, bem como o termo de geração de biomassa.

$$\frac{dX_{(i)}}{dt} = \frac{X_{(i-1)} \cdot v_{liq1}}{L_{(i)}} + \frac{X_{(n-1)} \cdot v_{liq2}}{L_{(i)}} - \frac{X_{(i)} \cdot v_{liq3}}{L_{(i)}} + \mu \cdot X_{(i)} \quad (5.15)$$

EV 21 (bifurcação superior)

Assim como o elemento de volume 9, o elemento de volume 21 está localizado em ponto de junção dos tubos e apresenta do lado direito da equação um termo de entrada e dois de saída de biomassa do EV, bem como o termo de geração de biomassa.

$$\frac{dX_{(i)}}{dt} = \frac{X_{(i-1)} \cdot v_{liq3}}{L_{(i)}} - \frac{X_{(i)} \cdot v_{liq1}}{L_{(i)}} - \frac{X_{(i)} \cdot v_{liq2}}{L_{(i)}} + \mu \cdot X_{(i)} \quad (5.16)$$

EV 22 (saída de gases)

O elemento de volume 22 apresenta, do lado direito da equação, um termo de saída e um de entrada de biomassa por circulação e o termo de geração de

biomassa. Para efeitos de simplificação das análises o EV 22 considera um termo de recirculação de biomassa para o EV anterior, a fim de reduzir os efeitos do acúmulo de biomassa na porção superior do reator.

$$\frac{dX_{(i)}}{dt} = \frac{X_{(i-1)} \cdot v_{liq1}}{L_{(i)}} - \frac{X_{(i)} \cdot v_{liq1}}{L_{(i)}} + \mu \cdot X_{(i)} \quad (5.17)$$

5.4.2 Balanço de massa dos nutrientes (N_{tot} e P_{tot})

Para fins de simplificação será considerada uma equação geral que descreve o comportamento de ambos os elementos solúveis em meio aquoso ($N_{tot}; P_{tot} = Z$). O balanço de massa é dado pelas equações a seguir e são baseadas no trabalho de Balmant *et al.* (2011).

EV 1 (entrada de gases)

No elemento de volume 1, o termo ao lado esquerdo do sinal de igualdade representa a variação dos nutrientes nitrogênio e fósforo no EV; enquanto que o primeiro termo do lado direito da equação refere-se ao fluxo de massa dos nutrientes para o próximo EV, seguido de um termo de consumo de nutrientes relacionado à geração de biomassa.

$$\frac{dZ_{(i)}}{dt} = \frac{Z_{(i)} \cdot v_{liq1}}{L_{(i)}} - \frac{Y_Z}{X} \mu \cdot X_{(i)} \quad (5.18)$$

Onde:

$Z_{(i)}$ = concentração de nutrientes N_{tot} ou P_{tot} no EV ($g.L^{-1}$);

$Z_{(i-1)}$ = concentração de nutrientes N_{tot} ou P_{tot} no EV anterior ($g.L^{-1}$);

$Z_{(n-1)}$ = concentração de nutrientes N_{tot} ou P_{tot} EV 37 ($g.L^{-1}$);

$Y_{Z/X}$ = coeficiente de rendimento substrato/biomassa (g Z.g biomassa⁻¹).

EV 2-8 (fluxo de massa unidirecional)

Nos elementos de volume 2 a 8 o primeiro termo do lado esquerdo é a variação dos nutrientes nos EVs; enquanto que do lado direito os dois primeiros termos referem-se ao fluxo de massa de nitrogênio e fósforo nos EVs; enquanto que o consumo de nutrientes está representado pelo terceiro termo.

$$\frac{dZ_{(i)}}{dt} = \frac{Z_{(i-1)} \cdot V_{liq1}}{L_{(i)}} - \frac{Z_{(i)} \cdot V_{liq1}}{L_{(i)}} - \frac{Y_Z}{X} \mu \cdot X_{(i)} \quad (5.19)$$

EV 10-20 (fluxo de massa unidirecional)

Nos elementos de volume 10 a 20 há do lado direito da equação dois termos de entrada e saída de nutrientes nos EVs por circulação do meio e um termo de consumo de nitrogênio e fósforo.

$$\frac{dZ_{(i)}}{dt} = \frac{Z_{(i-1)} \cdot V_{liq3}}{L_{(i)}} - \frac{Z_{(i)} \cdot V_{liq3}}{L_{(i)}} - \frac{Y_Z}{X} \mu \cdot X_{(i)} \quad (5.20)$$

EV 23-37 (fluxo de massa unidirecional)

De modo análogo aos elementos de volume anteriores, nos EV 23 a 37 existem dois termos relativos ao fluxo de massa de nutrientes nos EVs por circulação do meio do lado direito da equação, bem como um termo de consumo de nitrogênio e fósforo em função da biomassa produzida.

$$\frac{dZ_{(i)}}{dt} = \frac{Z_{(i-1)} \cdot V_{liq2}}{L_{(i)}} - \frac{Z_{(i)} \cdot V_{liq2}}{L_{(i)}} - \frac{Y_Z}{X} \mu \cdot X_{(i)} \quad (5.21)$$

EV 9 (bifurcação inferior)

Uma vez que o elemento de volume 9 está localizado na junção dos tubos fechando a circulação do reator, apresenta dois termos de entrada e apenas um termo de saída de nutrientes no EV, assim como um termo de consumo de nitrogênio e fósforo para produção de biomassa.

$$\frac{dZ_{(i)}}{dt} = \frac{Z_{(i-1)} \cdot v_{liq1}}{L_{(i)}} + \frac{Z_{(n-1)} \cdot v_{liq2}}{L_{(i)}} - \frac{Z_{(i)} \cdot v_{liq3}}{L_{(i)}} - \frac{Y_Z}{X} \mu \cdot X_{(i)} \quad (5.22)$$

EV 21 (bifurcação superior)

Da mesma maneira, que o elemento de volume 9, o elemento de volume 21 está localizado em uma posição de junção da tubulação, e por essa razão apresenta um termo de entrada e dois de saída de nutrientes, além do termo de consumo.

$$\frac{dZ_{(i)}}{dt} = \frac{Z_{(i-1)} \cdot v_{liq3}}{L_{(i)}} - \frac{Z_{(i)} \cdot v_{liq1}}{L_{(i)}} - \frac{Z_{(i)} \cdot v_{liq2}}{L_{(i)}} - \frac{Y_Z}{X} \mu \cdot X_{(i)} \quad (5.23)$$

EV 22 (saída de gases)

Assim como o balanço para biomassa, o balanço de massa para o nitrogênio e fósforo totais considera a recirculação do meio no EV 22, representados pelos dois primeiros termos do lado direito da equação.

$$\frac{dZ_{(i)}}{dt} = \frac{Z_{(i-1)} \cdot v_{liq1}}{L_{(i)}} - \frac{Z_{(i)} \cdot v_{liq1}}{L_{(i)}} - \frac{Y_Z}{X} \mu \cdot X_{(i)} \quad (5.24)$$

5.4.3 Balanço de massa dos gases na fase líquida (CO_2 ; O_2 e N_2)

A entrada de gases no sistema ocorre pela da injeção na porção inferior dos reatores e após passar por uma membrana que reduz o tamanho das bolhas, parte dos gases entra no cultivo por solubilização direta na região da interface gás/líquido do EV 1 e parte entra na forma de bolhas, que apresentam solubilização por transferência de massa durante a circulação do meio no interior do reator (FIGURA 5.6). Para fins de simplificação foram considerados o N_2 inerte, o consumo de CO_2 e a geração de O_2 através da fotossíntese. O balanço de massa para os gases solubilizados (CO_2 ; O_2 ; $\text{N}_2 = \text{S}$) é dado pelas seguintes equações que descrevem o comportamento geral para as espécies gasosas.

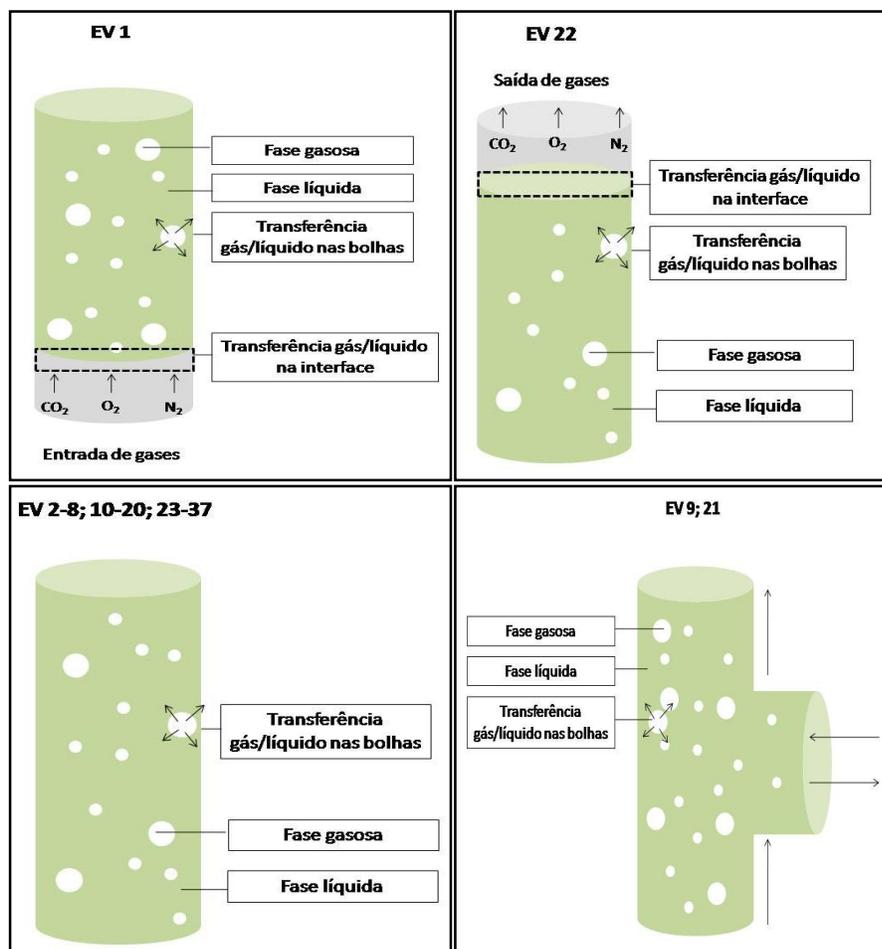


FIGURA 5.6 – TROCAS GASOSAS NOS EV COM FASE MEIO LÍQUIDO

FONTE: O Autor (2015).

É possível destacar a solubilização direta de uma pequena parcela dos gases injetados na interface gás/líquido presente no elemento de volume 1; a transferência de massa entre gases presentes nas bolhas e o meio líquido; o fluxo de massa das bolhas e dos gases solubilizados no meio líquido, como consequência da circulação do meio; e a transferência de massa dos gases solubilizados na interface líquido/gás no elemento de volume 22.

EV 1 (entrada de gases)

Para o elemento de volume 1, o termo à esquerda da igualdade é referente à variação dos gases presentes na fase líquida, ou seja, os gases solubilizados; já o primeiro termo da direita refere-se à transferência de massa na região da interface gás/líquido; enquanto que o segundo termo representa a transferência de massa entre as bolhas formadas pela injeção dos gases e o meio líquido; e o terceiro termo refere-se ao consumo ou geração de gases em função da biomassa produzida no interior do EV.

$$\begin{aligned} \frac{dS_{(i)}}{dt} = & kla_{s(s)} \cdot (H_S \cdot P_{S_{ent}} \cdot M_S - S_{(i)}) + kla_{b(s)} \cdot \varepsilon_{(i)} (H_S \cdot G_{(i)} \cdot R.T \cdot M_S - S_{(i)}) (1 - \varepsilon_{(i)}) \\ & - \frac{S_{(i)} \cdot V_{liq1}}{L_{(i)}} \pm \frac{Y_S}{X} \cdot \mu \cdot X_{(i)} \end{aligned} \quad (5.25)$$

Onde:

$S_{(i)}$ = concentração de gases solubilizados no EV ($g.L^{-1}$);

$S_{(i-1)}$ = concentração de gases solubilizados no EV anterior ($g.L^{-1}$);

$S_{(n-1)}$ = concentração de gases solubilizados no EV 37 ($g.L^{-1}$);

$\frac{Y_S}{X}$ = coeficiente de rendimento gases/biomassa ($g S.g \text{ biomassa}^{-1}$);

kla_s = taxa de transferência de massa gás/líquido na interface do EV 1 e 22;

kla_b = taxa de transferência de massa gás/líquido das bolhas para o meio;

H_s = constante de Henry dos gases solubilizados ($L \cdot atm \cdot mol^{-1}$);

$P_{S_{ent}}$ = pressão dos gases na entrada do EV 1 (atm);

$P_{S(n)}$ = pressão dos gases no EV 38 (atm);

M_s = massa molecular dos gases solubilizados ($g \cdot mol^{-1}$);

$G_{(i)}$ = concentração de gás na fase gasosa ($g \cdot L^{-1}$);

ε = porosidade do EV;

R = constante universal do gás perfeito ($atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$);

$V_{(i)}$ = volume do EV (L).

EV 2-8 (fluxo de massa unidirecional)

Para os elementos de volume 2 ao 8, os dois primeiros termos à direita da equação representam o fluxo de massa dos gases solubilizados no meio líquido; enquanto que o terceiro termo refere-se à transferência de massa das bolhas formadas para o meio; e o quarto termo representa o acúmulo ou geração de gases pela biomassa.

$$\frac{dS_{(i)}}{dt} = \frac{S_{(i-1)} \cdot v_{liq1}}{L_{(i)}} - \frac{S_{(i)} \cdot v_{liq1}}{L_{(i)}} + kla_{b(s)} \cdot \varepsilon_{(i)} (H_s \cdot G_{(i)} \cdot R \cdot T \cdot M_s - S_{(i)}) (1 - \varepsilon_{(i)}) \pm \frac{Y_s}{X} \cdot \mu \cdot X_{(i)} \quad (5.26)$$

EV 10-20 (fluxo de massa unidirecional)

Da mesma maneira que nos elementos de volume anteriores, nos elementos de volume 10 a 20, os dois primeiros termos à direita da equação representam o fluxo de massa dos gases solubilizados no meio líquido; enquanto que o terceiro

termo refere-se à transferência de massa das bolhas formadas para o meio; e o quarto termo representa o acúmulo ou geração de gases pela biomassa.

$$\frac{dS_{(i)}}{dt} = \frac{S_{(i-1)} \cdot \mathcal{V}_{liq3}}{L_{(i)}} - \frac{S_{(i)} \cdot \mathcal{V}_{liq3}}{L_{(i)}} + kla_{b(s)} \cdot \varepsilon_{(i)} (H_S \cdot G_{(i)} \cdot R.T.M_S - S_{(i)}) (1 - \varepsilon_{(i)})$$

$$\pm \frac{Y_S}{X} \cdot \mu \cdot X_{(i)}$$
(5.27)

EV 23-37 (fluxo de massa unidirecional)

Nos elementos de volume 23 a 37 a dinâmica é semelhante, havendo dois termos de fluxo de massa; um termo de transferência de massa bolha/meio e um termo de geração ou consumo de gases pela biomassa.

$$\frac{dS_{(i)}}{dt} = \frac{S_{(i-1)} \cdot \mathcal{V}_{liq2}}{L_{(i)}} - \frac{S_{(i)} \cdot \mathcal{V}_{liq2}}{L_{(i)}} + kla_{b(s)} \cdot \varepsilon_{(i)} (H_S \cdot G_{(i)} \cdot R.T.M_S - S_{(i)}) (1 - \varepsilon_{(i)})$$

$$\pm \frac{Y_S}{X} \cdot \mu \cdot X_{(i)}$$
(5.28)

EV 9 (bifurcação inferior)

Por estar localizado na junção dos tubos, o EV9 apresenta para o fluxo de massa dois termos de entrada e um de saída do elemento de volume nos três primeiros termos do lado direito da equação; seguidos de um termo de transferência de massa bolha/líquido e um termo de geração ou consumo de gases.

$$\frac{dS_{(i)}}{dt} = \frac{S_{(i-1)} \cdot \mathcal{V}_{liq1}}{L_{(i)}} + \frac{S_{(n)} \cdot \mathcal{V}_{liq2}}{L_{(i)}} - \frac{S_{(i)} \cdot \mathcal{V}_{liq3}}{L_{(i)}} + kla_{b(s)} \cdot \varepsilon_{(i)} (H_S \cdot G_{(i)} \cdot R.T.M_S - S_{(i)}) (1 - \varepsilon_{(i)})$$

$$\pm \frac{Y_S}{X} \cdot \mu \cdot X_{(i)}$$
(5.29)

EV 21 (bifurcação superior)

Assim como no elemento de volume 9, o EV21 apresenta para o fluxo de massa um termo de entrada e dois de saída de gases do elemento de volume nos três primeiros termos do lado direito da equação; seguidos de um termo de transferência de massa bolha/líquido e um termo de geração ou consumo de gases.

$$\begin{aligned} \frac{dS_{(i)}}{dt} = & \frac{S_{(i-1)} \cdot v_{liq3}}{L_{(i)}} - \frac{S_{(1)} \cdot v_{liq1}}{L_{(i)}} - \frac{S_{(i)} \cdot v_{liq2}}{L_{(i)}} + kla_{b(s)} \cdot \varepsilon_{(i)} (H_S \cdot G_{(i)} \cdot R.T.M_S - S_{(i)}) (1 - \varepsilon_{(i)}) \\ & \pm \frac{Y_S}{X} \cdot \mu \cdot X_{(i)} \end{aligned} \quad (5.30)$$

EV 22 (saída de gases)

Por estar localizado na extremidade superior do reator, o elemento de volume 22 apresenta como primeiro termo do lado direito da igualdade um termo de recirculação do meio; segundo termo apresenta a transferência de massa dos gases na interface bolha/líquido; o terceiro termo refere-se à troca na interface entre o meio líquido e o ar contido no *headspace* do reator; bem como um termo de consumo ou geração de gases pela biomassa produzida no interior do EV.

$$\begin{aligned} \frac{dS_{(i)}}{dt} = & \frac{S_{(i-1)} \cdot v_{liq1}}{L_{(i)}} + kla_{b(s)} \cdot \varepsilon_{(i)} (H_S \cdot G_{(i)} \cdot R.T.M_S - S_{(i)}) (1 - \varepsilon_{(i)}) \\ & - kla_{s(s)} \cdot (S_{(i)} - H_S \cdot P_{S(n)} \cdot M_S) \pm \frac{Y_S}{X} \cdot \mu \cdot X_{(i)} \end{aligned} \quad (5.31)$$

5.4.4 Porosidade da fase líquida (volume de bolhas)

Para entender a solubilização dos gases no meio é necessário definir a porosidade (ε) e a fração líquida dos EV ($1 - \varepsilon$), dadas pelas equações a seguir. A fim de simplificar as análises, a fração líquida dos EV será considerada igual ao volume

total do EV, bem como será desconsiderada a influência da variação da pressão manométrica na dinâmica de formação das bolhas de gases.

A equação que descreve a porosidade do sistema é dada pela razão entre o volume ocupado pelas bolhas presentes no EV e o volume total do EV em análise.

$$\varepsilon_{(i)} = \frac{V_{gas}}{V_{tot}} \quad (5.32)$$

A fração líquida é dada pela razão entre o volume ocupado pelo meio líquido e o volume total do EV, ou simplesmente pela subtração da porosidade do volume total do EV

$$(1 - \varepsilon)_{(i)} = \frac{V_{liq}}{V_{tot}} \quad (5.33)$$

Onde:

$\varepsilon_{(i)}$ = porosidade do EV;

$(1 - \varepsilon)_{(i)}$ = fração líquida do EV;

V_{gas} = volume de gás no EV (L);

V_{tot} = volume total do EV (L);

V_{liq} = volume de líquido no EV (L).

Além da pequena fração de gases que apresenta solubilização direta na interface gás/líquido na entrada do sistema, existe a fração de gases que entra na forma de bolhas e são solubilizados no interior do reator. Essa fração que entra na forma de bolhas é responsável pela porosidade do sistema, dada pelas equações a seguir:

EV 1 (entrada de gases)

No elemento de volume 1, o termo da esquerda representa a variação da porosidade no interior do EV; enquanto o primeiro termo da direita refere-se à vazão total de gases na entrada do sistema; o segundo termo é relativo à transferência de massa de gases na interface gás/líquido na entrada do reator; o terceiro termo apresenta a transferência de massa de gases na interface das bolhas e o meio líquido no interior do EV; e o quarto termo da equação apresenta o fluxo de massa de bolhas para o elemento de volume seguinte.

$$\frac{d\varepsilon_{(i)}}{dt} = \frac{\dot{Q}_{gas}}{V_{(i)}} - \sum_{j=1}^3 \frac{kla_{s(j)} \cdot (H_j \cdot P_{(j)ent} \cdot M_j - S_{(i)}) (1 - \varepsilon_{(i)})}{\rho_j} - \sum_{j=1}^3 \frac{kla_{b(j)} \cdot \varepsilon_{(i)} (H_j \cdot G_{(i)} \cdot R.T \cdot M_j - S_{(i)}) (1 - \varepsilon_{(i)})}{\rho_j} - \frac{v_{liq1} \cdot \varepsilon_{(i)}}{L_{(i)}} \quad (5.34)$$

Onde:

$\varepsilon_{(i-1)}$ = porosidade no EV anterior;

$\varepsilon_{(n-1)}$ = porosidade no EV 37;

j = gases componentes da mistura (CO₂, O₂ e N₂);

\dot{Q}_{gas} = vazão volumétrica de gases na entrada (L.h⁻¹);

H_j = constante de Henry dos gases da mistura (L.atm.mol⁻¹);

$P_{(j)ent}$ = pressão dos gases da mistura na entrada do EV 1 (atm);

M_j = massa molecular dos gases da mistura (g.mol⁻¹);

$G_{(i)}$ = concentração dos gases da mistura na fase gasosa (g.L⁻¹);

$S_{(i)}$ = concentração dos gases da mistura na fase líquida (g.L⁻¹);

ρ_j = densidade dos gases da mistura (g.L⁻¹).

EV 2-8 (fluxo de massa unidirecional)

Nos elementos de volume 2 a 8 não há troca por transferência de massa na interface, sendo assim a variação da porosidade no EV é dada pelo fluxo de massa de bolhas no EV e pela troca por transferência de massa entre as bolhas e meio líquido.

$$\frac{d\varepsilon_{(i)}}{dt} = \frac{v_{liq1}(\varepsilon_{(i-1)} - \varepsilon_{(i)})}{L_{(i)}} - \sum_{j=1}^3 \frac{kla_{b(j)} \cdot \varepsilon_{(i)} (H_j \cdot G_{(i)} \cdot R.T.M_j - S_{(i)}) (1 - \varepsilon_{(i)})}{\rho_j} \quad (5.35)$$

EV 10-20 (fluxo de massa unidirecional)

Assim como nos elementos de volume anteriores, nos elementos de volume 10 a 20 há apenas o fluxo de massa de bolhas no interior do EV e a troca por transferência de massa entre as bolhas e meio líquido.

$$\frac{d\varepsilon_{(i)}}{dt} = \frac{v_{liq3}(\varepsilon_{(i-1)} - \varepsilon_{(i)})}{L_{(i)}} - \sum_{j=1}^3 \frac{kla_{b(j)} \cdot \varepsilon_{(i)} (H_j \cdot G_{(i)} \cdot R.T.M_j - S_{(i)}) (1 - \varepsilon_{(i)})}{\rho_j} \quad (5.36)$$

EV 23-37 (fluxo de massa unidirecional)

Nos elementos de volume 23 a 37 a dinâmica é a mesma, com a variação da porosidade sendo dada pelo fluxo de massa das bolhas no interior no EV e pelo termo de transferência de massa dos gases entre as bolhas e meio líquido.

$$\frac{d\varepsilon_{(i)}}{dt} = \frac{v_{liq2}(\varepsilon_{(i-1)} - \varepsilon_{(i)})}{L_{(i)}} - \sum_{j=1}^3 \frac{kla_{b(j)} \cdot \varepsilon_{(i)} (H_j \cdot G_{(i)} \cdot R.T.M_j - S_{(i)}) (1 - \varepsilon_{(i)})}{\rho_j} \quad (5.37)$$

EV 9 (bifurcação inferior)

Como o elemento de volume 9 está na junção dos tubos, apresenta dois termos de entrada e um de saída de bolhas no fluxo de massa, bem como o termo de troca entre as bolhas e o meio.

$$\frac{d\varepsilon_{(i)}}{dt} = \frac{v_{liq1} \cdot \varepsilon_{(i-1)}}{L_{(i)}} + \frac{v_{liq2} \cdot \varepsilon_{(n-1)}}{L_{(i)}} - \frac{v_{liq3} \cdot \varepsilon_{(i)}}{L_{(i)}} - \sum_{j=1}^3 \frac{kla_{b(j)} \cdot \varepsilon_{(i)} (H_j \cdot G_{(i)} \cdot R.T.M_j - S_{(i)}) (1 - \varepsilon_{(i)})}{\rho_j} \quad (5.38)$$

EV 21 (bifurcação superior)

De maneira semelhante, o elemento de volume 21 está localizado em um ponto de junção dos tubos e apresenta um termo de entrada e dois de saída de bolhas no fluxo de massa no interior do EV, seguido do termo de transferência de massa entre as bolhas e o meio líquido.

$$\frac{d\varepsilon_{(i)}}{dt} = \frac{v_{liq3} \cdot \varepsilon_{(i-1)}}{L_{(i)}} - \frac{v_{liq1} \cdot \varepsilon_{(1)}}{L_{(i)}} - \frac{v_{liq2} \cdot \varepsilon_{(i)}}{L_{(i)}} - \sum_{j=1}^3 \frac{kla_{b(j)} \cdot \varepsilon_{(i)} (H_j \cdot G_{(i)} \cdot R.T.M_j - S_{(i)}) (1 - \varepsilon_{(i)})}{\rho_j} \quad (5.39)$$

EV 22 (saída de gases)

Como o último elemento de volume do reator, o EV 22 apresenta do lado direito da igualdade um termo de recirculação, um termo de saída de bolhas para o *headspace* e um termo de transferência de massa entre as bolhas e o meio líquido.

$$\frac{d\varepsilon_{(i)}}{dt} = \frac{v_{liq1} \cdot \varepsilon_{(i-1)}}{L_{(i)}} - \frac{v_{liq1} \cdot \varepsilon_{(1)}}{L_{(i)}} - \sum_{j=1}^3 \frac{kla_{b(j)} \cdot \varepsilon_{(i)} (H_j \cdot G_{(i)} \cdot R.T.M_j - S_{(i)}) (1 - \varepsilon_{(i)})}{\rho_j} \quad (5.40)$$

5.4.5 Balanço de massa dos gases na fase gasosa (CO₂, O₂ e N₂)

Como dito nas seções anteriores, a maior parte dos gases injetados entra no sistema na forma de bolhas no EV 1 e são solubilizadas no interior do reator conforme se deslocam pelos demais elementos de volume. Sendo assim, o Balanço de massa para os gases (CO₂; O₂ e N₂ = G) componentes da mistura na fase gasosa é dado pelas equações a seguir.

EV 1 (entrada de gases)

Para o elemento de volume 1 o termo da esquerda da equação representa a variação da concentração dos gases em análise na fase gasosa, ou seja, no interior das bolhas. O primeiro termo da direita é um termo de diluição dos gases pelo aumento da porosidade no interior do EV; o segundo termo representa a concentração dos gases na entrada do sistema; o terceiro termo reproduz a transferência de massa na interface gás/líquido, com a solubilização de gases; o quarto termo da direita é relativo à transferência de massa das bolhas para o meio líquido no interior do EV; e o quinto termo da equação refere-se ao fluxo de massa dos gases para o elemento de volume seguinte.

$$\frac{dG_{(i)}}{dt} = -\frac{G_{(i)}}{\varepsilon_{(i)}} \cdot \frac{d\varepsilon_{(i)}}{dt} + \frac{\dot{Q}_{gas}}{\varepsilon_{(i)} \cdot V_{(i)}} \cdot \%_{G_{ent}} \cdot \frac{P_{G_{ent}}}{RT} - \frac{kla_{s(G)} \cdot (H_G \cdot P_{G_{ent}} \cdot M_G - S_{(i)}) (1 - \varepsilon_{(i)})}{\varepsilon_{(i)} \cdot M_G} - \frac{kla_{b(G)} \cdot (H_G \cdot G_{(i)} \cdot R \cdot T \cdot M_g - S_{(i)}) (1 - \varepsilon_{(i)})}{M_J} - \frac{v_{liq1}}{L_{(i)}} \cdot G_{(i)} \quad (5.41)$$

Onde:

$G_{(i)}$ = concentração dos gases no EV (mol.L⁻¹);

$G_{(i-1)}$ = concentração dos gases na fase gasosa no EV anterior (mol.L⁻¹);

$G_{(n-1)}$ = concentração dos gases na fase gasosa no EV 37 (mol.L⁻¹);

$\%_{G_{ent}}$ = porcentagem dos gases na entrada do EV 1(%);

H_G = constante de Henry dos gases na fase gasosa (L.atm.mol⁻¹);

$P_{G_{ent}}$ = pressão dos gases na entrada do EV 1 (atm);

M_g = massa molecular dos gases (g.mol⁻¹).

EV 2-8 (fluxo de massa unidirecional)

Nos elementos de volume 2 a 8 o primeiro termo à direita da igualdade é referente à diluição dos gases pelo aumento da porosidade do EV; o segundo e terceiro termos da direita referem-se ao fluxo de massa no interior do EV; e o quarto termo representa a troca entre as bolhas e o meio líquido.

$$\frac{dG_{(i)}}{dt} = -\frac{G_{(i)}}{\varepsilon_{(i)}} \cdot \frac{d\varepsilon_{(i)}}{dt} + \frac{v_{liq1}}{L_{(i)}} \cdot G_{(i-1)} - \frac{v_{liq1}}{L_{(i)}} \cdot G_{(i)} - \frac{kla_{b(G)} \cdot (H_G \cdot G_{(i)} \cdot R.T.M_g - S_{(i)}) (1 - \varepsilon_{(i)})}{M_J} \quad (5.42)$$

EV 10-20 (fluxo de massa unidirecional)

Nos elementos de volume 10 a 20 a variação dos gases na fase gasosa é semelhante, com o primeiro termo da direita representando a diluição dos gases pela porosidade; o segundo e terceiro termos representando o fluxo de massa de gases no EV; e o quarto termo representando a transferência de massa entre os gases das bolhas e o meio líquido no interior do EV.

$$\frac{dG_{(i)}}{dt} = -\frac{G_{(i)}}{\varepsilon_{(i)}} \cdot \frac{d\varepsilon_{(i)}}{dt} + \frac{v_{liq3}}{L_{(i)}} \cdot G_{(i-1)} - \frac{v_{liq3}}{L_{(i)}} \cdot G_{(i)} - \frac{kla_{b(G)} \cdot (H_G \cdot G_{(i)} \cdot R.T.M_g - S_{(i)}) (1 - \varepsilon_{(i)})}{M_J} \quad (5.43)$$

EV 23-37 (fluxo de massa unidirecional)

Nos elementos de volume 23 a 37 a sistemática é semelhante, com um termo de diluição dos gases; dois termos de fluxo de massa e um termo de transferência de massa bolha/líquido.

$$\frac{dG_{(i)}}{dt} = -\frac{G_{(i)}}{\varepsilon_{(i)}} \cdot \frac{d\varepsilon_{(i)}}{dt} + \frac{v_{liq2}}{L_{(i)}} \cdot G_{(i-1)} - \frac{v_{liq2}}{L_{(i)}} \cdot G_{(i)} - \frac{kla_{b(G)} \cdot (H_G \cdot G_{(i)} \cdot R.T.M_g - S_{(i)}) (1 - \varepsilon_{(i)})}{M_J} \quad (5.44)$$

EV 9 (bifurcação inferior)

Por estar em um ponto de união entre os tubos, o elemento de volume 9 apresenta, além do termo de diluição dos gases, dois termos de entrada e um termo de saída de gases por fluxo de massa; assim como o termo de transferência de massa entre as bolhas e meio líquido.

$$\begin{aligned} \frac{dG_{(i)}}{dt} = & -\frac{G_{(i)}}{\varepsilon_{(i)}} \cdot \frac{d\varepsilon_{(i)}}{dt} + \frac{v_{liq1}}{L_{(i)}} \cdot G_{(i-1)} + \frac{v_{liq2}}{L_{(i)}} \cdot G_{(n-1)} - \frac{v_{liq3}}{L_{(i)}} \cdot G_{(i)} \\ & - \frac{kla_{b(G)} \cdot (H_G \cdot G_{(i)} \cdot R.T.M_g - S_{(i)}) (1 - \varepsilon_{(i)})}{M_J} \end{aligned} \quad (5.45)$$

EV 21 (bifurcação superior)

Assim como o elemento de volume 9, o EV 21 está em um ponto de união entre os tubos e apresenta um termo de diluição dos gases; um termo de entrada e dois de saída de gases por fluxo de massa; bem como o termo de transferência de massa entre os gases presentes nas bolhas e o meio líquido.

$$\begin{aligned} \frac{dG_{(i)}}{dt} = & -\frac{G_{(i)}}{\varepsilon_{(i)}} \cdot \frac{d\varepsilon_{(i)}}{dt} + \frac{v_{liq3}}{L_{(i)}} \cdot G_{(i-1)} - \frac{v_{liq1}}{L_{(i)}} \cdot G_{(1)} - \frac{v_{liq2}}{L_{(i)}} \cdot G_{(i)} \\ & - \frac{kla_{b(G)} \cdot (H_G \cdot G_{(i)} \cdot R.T.M_g - S_{(i)}) (1 - \varepsilon_{(i)})}{M_J} \end{aligned} \quad (5.46)$$

EV 22 (saída de gases)

No elemento de volume 22 o primeiro termo do lado direito da equação representa o termo de diluição dos gases; segundo termo representa a recirculação de bolhas no EV; o terceiro termo refere-se à saída de gases por fluxo de massa; e o quarto termo representa a troca por transferência de massa entre as bolhas e o meio líquido.

$$\frac{dG_{(i)}}{dt} = -\frac{G_{(i)}}{\varepsilon_{(i)}} \cdot \frac{d\varepsilon_{(i)}}{dt} + \frac{v_{liq1}}{L_{(i)}} \cdot G_{(i-1)} - \frac{v_{liq1}}{L_{(i)}} \cdot G_{(i)} - \frac{kla_{b(G)} \cdot (H_G \cdot G_{(i)} \cdot R.T.M_g - S_{(i)}) (1 - \varepsilon_{(i)})}{M_j} \quad (5.47)$$

5.4.6 Balanço de massa dos gases no *headspace* (CO₂; O₂ e N₂)

Na porção superior do reator está situado o *headspace*, com apenas um elemento de volume (EV 38), é o ponto no qual ocorrem as trocas de gases com a atmosfera externa, sendo preenchido apenas com espécies gasosas (CO₂, O₂ e N₂). Para o balanço de massa dos gases admite-se que a pressão no interior do EV é constante, embora haja variação na composição dos gases em seu interior. A Figura 5.7 apresenta de maneira esquemática as trocas gasosas no EV 38.

No *headspace* ocorre troca por transferência de massa na interface líquido/gás, bem como a saída de bolhas do elemento de volume 22. O balanço de massa para o EV 38 é dado pelas seguintes equações:

EV 38 (fase gasosa)

O termo da esquerda da equação representa o fluxo molar total de gases no interior do elemento de volume 38; o primeiro termo da direita refere-se à soma das transferências de massa na interface líquido/gás; e o segundo termo à direita da igualdade refere-se ao fluxo de massa de bolhas que deixa o EV22 e entra do *headspace*.

$$F_{gas(i)} = \sum_{j=1}^3 \frac{kla_{S(j)} (S_{j(22)} - H_j \cdot P_j \cdot M_j) (1 - \varepsilon_{(22)}) V_{(22)}}{M_j} + \sum_{j=1}^3 \frac{v_{liq1}}{L_{(i-1)}} \cdot \varepsilon_{(i-1)} \cdot G_{j(22)} \quad (5.48)$$

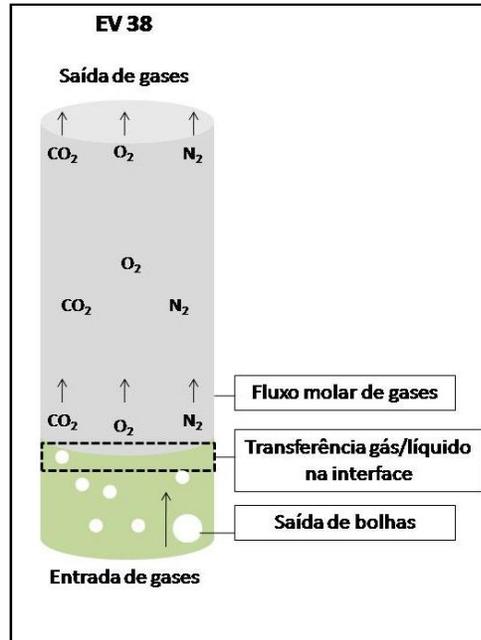


FIGURA 5.7 – TROCAS GASOSAS NO EV 38

FONTE: O Autor (2015).

O modelo assume que o fluxo de gases é unidirecional, sempre em direção ao topo do *degasser* e que a pressão no interior do *headspace* é constante, assim, o número de mols de gás também é constante, embora a pressão parcial possa variar ao longo do tempo. Dessa maneira, o balanço da pressão parcial para os três gases em análise é dado pela seguinte equação:

EV 38 (fase gasosa)

Na equação, o termo à esquerda da igualdade refere-se à variação da pressão parcial dos gases no interior do elemento de volume 38; o primeiro termo da direita representa a transferência de massa na interface líquido/gás; o segundo termo representa o fluxo de massa das bolhas e o terceiro termo refere-se ao fluxo molar total de cada espécie gasosa em análise.

$$\frac{dP_{j(i)}}{dt} = \frac{R.T}{V_{(i)}} \left[\frac{kla_{S(j)} \cdot (S_{j(22)} - H_j \cdot P_j \cdot M_j)}{M_j} + v_{liq1} \cdot \epsilon_{(22)} \cdot G_{j(22)} - F_{gas} \cdot \frac{P_j}{P_{tot}} \right] \quad (5.49)$$

É importante notar que apesar de existirem diversos modelos na literatura que tratam do cultivo de microalgas em fotobiorreatores, usualmente esses modelos não consideram a porosidade gerada no meio líquido em função da injeção de gases e formação de bolhas. Sendo assim, o modelo aqui apresentado descreve de forma mais realista a dinâmica de solubilização dos gases no cultivo, bem como a absorção destes pelas microalgas e a conseqüente cinética de crescimento e geração de biomassa.

5.4.7 Simulação matemática do crescimento de microalgas

A simulação do crescimento das microalgas em cultivo foi realizada utilizando linguagem computacional Fortran, e para a solução das equações diferenciais ordinárias propostas foi utilizado o método de Runge-Kutta de quarta ordem com passo fixo. A Tabela 5.1 resume os parâmetros e os valores iniciais das constantes utilizadas na simulação.

TABELA 5.1 – PARÂMETROS E VALORES INICIAIS DA SIMULAÇÃO

Símbolo	Descrição	Valor	Unidade
μ_{max}	Velocidade específica máxima de crescimento das microalgas	1,9	h^{-1}
d_{tubo}	Diâmetro do tubo	0,5	dm
h_{CO_2}	Constante de Henry para CO_2	0,034	$mol.L^{-1}.atm^{-1}$
h_{N_2}	Constante de Henry para N_2	0,00061	$mol.L^{-1}.atm^{-1}$
h_{O_2}	Constante de Henry para O_2	0,0013	$mol.L^{-1}.atm^{-1}$
I_0	Intensidade luminosa incidente total	400	$W.m^{-2}$
k_{CO_2}	Constante de saturação da velocidade de produção de microalga pelo CO_2	0,00563	$g.L^{-1}$
k_{I_0}	Constante de saturação da velocidade de produção de microalga pela luz	20	$W.m^{-2}$
ki_{CO_2}	Constante de inibição da velocidade de produção de microalga pelo CO_2	0,00011054	$g.L^{-1}$
ki_{I_0}	Constante de inibição da velocidade de produção de microalga pela luz	1500	$W.m^{-2}$
ki_{O_2}	Constante de inibição da velocidade de produção de microalga pelo O_2	0,014	$g.L^{-1}$
kla_{bCO_2}	Coefficiente de transferência de massa de CO_2 na interface das bolhas	500	h^{-1}
kla_{bN_2}	Coefficiente de transferência de massa de N_2 na interface das bolhas	200	h^{-1}
kla_{bO_2}	Coefficiente de transferência de massa de O_2 na interface das bolhas	200	h^{-1}

continua

TABELA 5.1 – PARÂMETROS E VALORES INICIAIS DA SIMULAÇÃO

continuação e conclusão			
Símbolo	Descrição	Valor	Unidade
kla_{CO_2ent}	Coefficiente de transferência de massa de CO ₂ na interface gás/líquido de entrada	1,1	h ⁻¹
kla_{CO_2out}	Coefficiente de transferência de massa de CO ₂ na interface líquido/gás de saída	1	h ⁻¹
kla_{N_2ent}	Coefficiente de transferência de massa de N ₂ na interface gás/líquido de entrada	1,1	h ⁻¹
kla_{N_2out}	Coefficiente de transferência de massa de N ₂ na interface líquido/gás de saída	1	h ⁻¹
kla_{O_2ent}	Coefficiente de transferência de massa de O ₂ na interface gás/líquido de entrada	1,1	h ⁻¹
kla_{O_2out}	Coefficiente de transferência de massa de O ₂ na interface líquido/gás de saída	1	h ⁻¹
k_{NO_3}	Coefficiente saturação de nitrato	0,075	g.L ⁻¹
k_{PO_4}	Coefficiente de saturação de fosfato	0,005	g.L ⁻¹
l_{tot}	Comprimento total dos tubos	200	dm
M_{CO_2}	Massa molar do CO ₂	44	g.mol ⁻¹
M_{N_2}	Massa molar do N ₂	28	g.mol ⁻¹
M_{O_2}	Massa molar do O ₂	32	g.mol ⁻¹
NO_{3ini}	Valor inicial da concentração de nitrato no sistema	0,16	g.L ⁻¹
pCO_{2ar}	Pressão parcial de CO ₂ no ar atmosférico	0,0004	adm
pCO_{2ent}	Pressão de entrada do CO ₂	0,0265	atm
pN_{2ar}	Pressão parcial de N ₂ no ar atmosférico	0,78	adm
pN_{2ent}	Pressão de entrada do N ₂	0,8015	atm
pO_{2ar}	Pressão parcial de O ₂ no ar atmosférico	0,21	adm
pO_{2ent}	Pressão de entrada do O ₂	0,17	atm
PO_{4ini}	Valor inicial da concentração de fosfato no sistema	0,3	g.L ⁻¹
$poro_{ini}$	Porosidade inicial	0,1	adm
Q_{gas}	Vazão de gás na entrada	120	L.h ⁻¹
r_{gas}	Constante universal dos gases	0,082057	atm.L.mol ⁻¹ .K ⁻¹
V_{deg}	Volume do <i>degasser</i>	10	L
v_{liq}	Velocidade de escoamento do líquido no tubo	1000	dm.h ⁻¹
X_{bini}	Valor inicial de biomassa	0,29	g.L ⁻¹
yCO_2	Coefficiente de rendimento de CO ₂ por biomassa	1,88	g.g ⁻¹
yNO_3	Coefficiente de rendimento de nitrato por biomassa	0,0884	g.g ⁻¹
yO_2	Coefficiente de rendimento de O ₂ por biomassa	1,96	g.g ⁻¹
yPO_4	Coefficiente de rendimento de fosfato por biomassa	0,050173	g.g ⁻¹

FONTE: O Autor (2015).

Os valores das constantes utilizadas foram definidos com ajuda de literatura ou determinados de maneira experimental. Para a simulação foram considerados os resultados de produção de biomassa do cultivo “emissão 2”, uma vez que este foi o melhor resultado obtido.

5.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DAS AMOSTRAS

Os valores de densidade celular e biomassa seca apresentados nesse trabalho são as médias dos resultados das amostras de cada experimento, acompanhadas dos erros (desvio padrão) das amostras:

$$S = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - x)^2}}{(n-1)} \quad (5.50)$$

Onde:

S = desvio padrão;

x_i = valor individual das amostras;

x = média aritmética dos valores das amostras;

n = número de amostras.

Os desvios padrão foram multiplicados por dois para que o nível de significância dos erros abrangesse 95% dos valores das amostras. Para determinar se duas amostras apresentavam diferenças significativas foi aplicado o teste estatístico t de *student*, com a utilização das ferramentas de análise do Excel, com nível de significância de 5%, onde:

- $p > 0,05$ significa que não houve diferença significativa entre os valores das médias das amostras;
- $p < 0,05$ significa que houve diferença significativa entre os valores das médias das amostras.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos serão apresentados em quatro seções. A primeira é referente ao crescimento dos cultivos e aponta os dados de densidade celular, biomassa seca produzida e variação de pH no decorrer do período. Na segunda seção serão apresentados os resultados referentes aos teores de lipídeos totais encontrados na biomassa. Na terceira seção serão apresentados os resultados referentes às análises da composição dos gases de combustão utilizados, bem como a fixação destes através das microalgas. Por fim, a quarta seção apresenta os resultados da validação experimental do modelo matemático de crescimento das microalgas utilizando os gases de combustão.

6.1 CRESCIMENTO DOS CULTIVOS UTILIZANDO GASES DE COMBUSTÃO

Os resultados referentes ao crescimento dos cultivos estão divididos em dados de densidade celular, biomassa seca, variação de pH e teores de lipídeos totais. Todos os resultados apresentados a seguir são referentes aos quatro ensaios realizados em reator *airlift*.

6.1.1 Densidade celular

Os quatro cultivos iniciaram com a mesma densidade celular no dia zero ($537 \pm 110 \times 10^4 \text{ cel.mL}^{-1}$) e apresentaram comportamento distinto de crescimento, com diferenças significativas na concentração celular a partir do dia 2, com os cultivos realizados com injeção dos gases de combustão apresentando maiores densidades celulares que o cultivo com injeção de ar ambiente. A Figura 6.1 ilustra o aumento da densidade celular nos cultivos ao longo dos 14 dias de experimento, sendo que os resultados dos experimentos com gases de combustão estão representados como “emissão 1, 2 e 3”, em função das vazões empregadas. Os

asteriscos acima das barras indicam diferenças significativas em relação ao cultivo com ar comprimido.

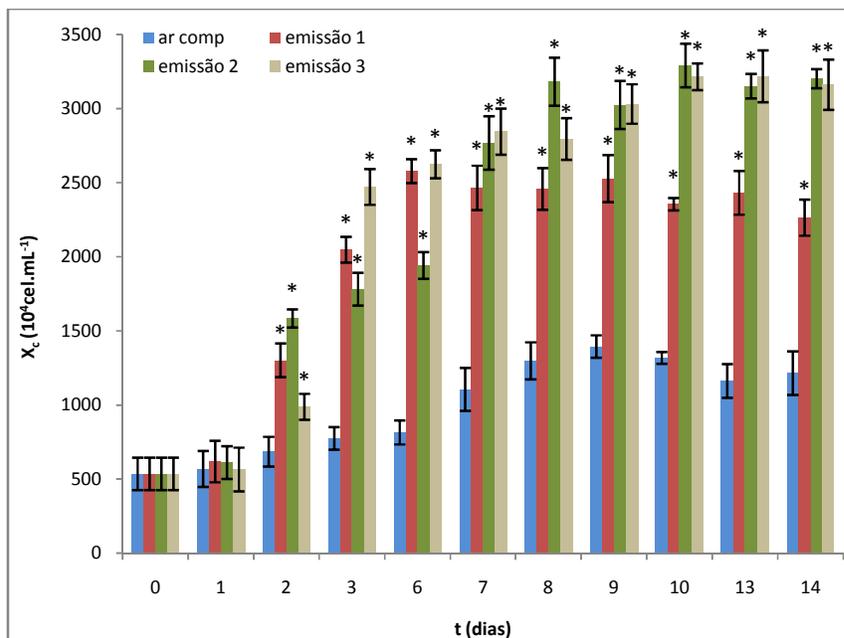


FIGURA 6.1 – VARIAÇÃO DA DENSIDADE CELULAR

FONTE: O Autor (2015).

No decorrer dos cultivos, o valor mais elevado de concentração celular para o cultivo “ar comp” foi de $1397 \pm 76 \times 10^4 \text{ cel.mL}^{-1}$; enquanto que para “emissão 1” foi de $2580 \pm 80 \times 10^4 \text{ cel.mL}^{-1}$; para “emissão 2” foi de $3293 \pm 80 \times 10^4 \text{ cel.mL}^{-1}$; e para “emissão 3” foi de $3220 \pm 17 \times 10^4 \text{ cel.mL}^{-1}$. Ao término do período de crescimento a densidade registrada para o cultivo “ar comp” foi $1217 \pm 147 \times 10^4 \text{ cel.mL}^{-1}$; enquanto que para os cultivos com gases de combustão foram de $2267 \pm 122 \times 10^4 \text{ cel.mL}^{-1}$ para “emissão 1”; $3203 \pm 64 \times 10^4 \text{ cel.mL}^{-1}$ para “emissão 2”; e $3163 \pm 170 \times 10^4 \text{ cel.mL}^{-1}$ para “emissão 3”. A Tabela 6.1 apresenta um resumo dos dados de densidade celular registrados no período de duração dos cultivos, bem como os valores das taxas específicas de crescimento e tempo de duplicação.

TABELA 6.1 – DADOS DE DENSIDADE CELULAR

FBR	Densidade celular (cel.mL ⁻¹)		μ (dia ⁻¹)	G ₂ (dias)
	inicial	final		
ar comp	537±110 x 10 ⁴	1217±147 x 10 ⁴	0,32	2,17
emissão 1	537±110 x 10 ⁴	2267±122 x 10 ⁴	1,08	0,64
emissão 2	537±110 x 10 ⁴	3203±64 x 10 ⁴	0,42	1,65
emissão 3	537±110 x 10 ⁴	3163±170 x 10 ⁴	1,23	0,56

FONTE: O Autor (2015).

Com base nos dados apresentados é possível identificar que todas as vazões de injeção de apresentaram valores de densidade celular máxima maiores do que a densidade observada para o cultivo com injeção de ar comprimido, com o maior valor correspondendo ao cultivo com vazão de 2 L.min⁻¹ (emissão 2), com aumento de densidade celular de aproximadamente 2,4 vezes. Esses resultados são fortes indicativos de que não apenas as algas toleram a injeção de emissões no sistema, como ainda tem seu crescimento aumentado na presença desses gases.

Utilizando os valores calculados para as taxas de crescimento específicas é possível estimar o tempo de geração dos cultivos (G₂), ou seja, o tempo necessário para que haja a duplicação da população de microalgas em cada reator. Uma vez que são organismos unicelulares, é adotada a simplificação de que a reprodução ocorra por divisão celular, quando cada célula origina uma nova a cada evento de divisão. Dessa maneira, é possível observar que o tempo de necessário para dobrar o número de células no cultivo com ar comprimido superior a dois dias, enquanto que nos cultivos com emissões este tempo variou de aproximadamente meio dia a um dia e meio, ressaltando não apenas maior crescimento celular como também maior velocidade de crescimento dos cultivos.

O ajuste logístico do crescimento e aumento da densidade celular nos cultivos foi realizado para identificar as taxas de crescimento específico em cada tratamento e identificar o padrão de crescimento dos cultivos. A Figura 6.2 descreve os ajustes logísticos para os cultivos realizados.

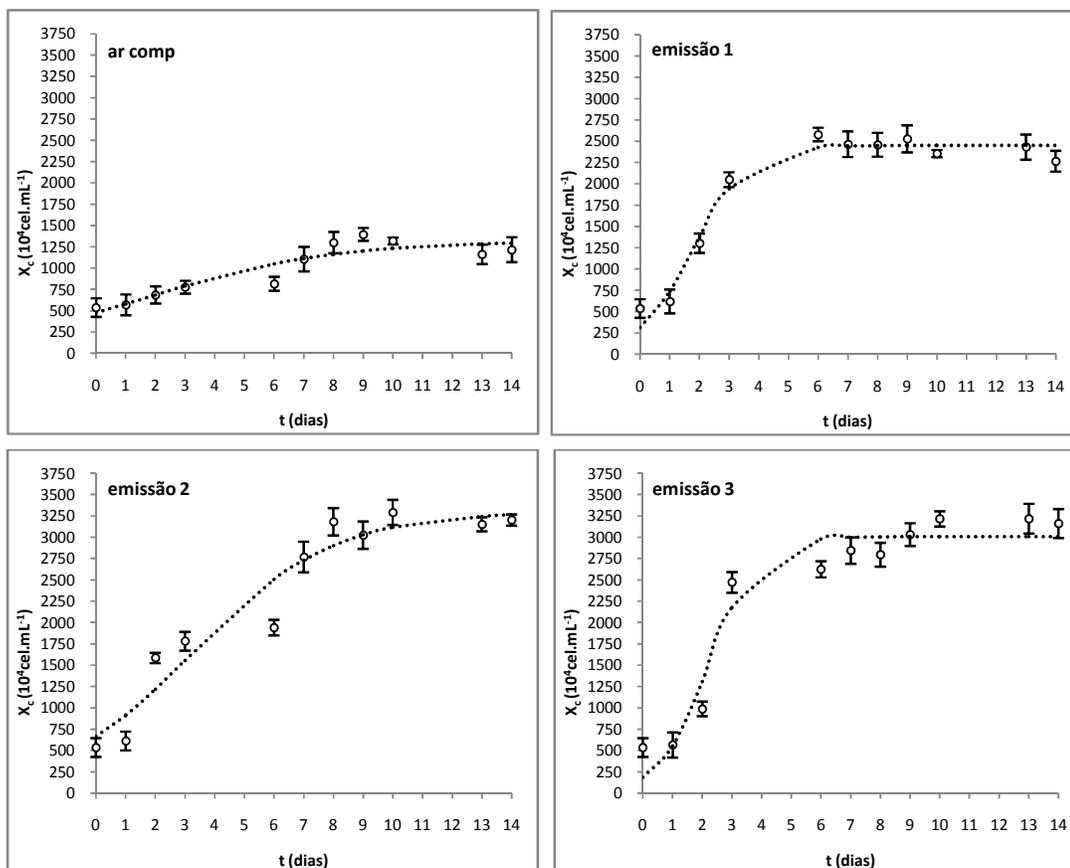


FIGURA 6.2 – AJUSTE LOGÍSTICO DA DENSIDADE CELULAR

FONTE: O Autor (2015).

O modelo de crescimento logístico pressupõe que uma população poderá crescer até um determinado limite, no qual apresentará a tendência de estabilizar o crescimento, atingindo assim um platô denominado de capacidade suporte. De modo geral, o crescimento é influenciado por fatores ambientais que determinam a capacidade suporte de uma população em determinado meio. No caso das microalgas em cultivo autotrófico, esses fatores são a disponibilidade de nutrientes do meio de cultura, luminosidade e fontes de carbono (CO_2).

O padrão da curva de crescimento observada para o cultivo com ar comprimido é quase linear, com aumento constante na densidade celular, o que evidencia baixa velocidade de crescimento. De maneira oposta, nos cultivos com injeção de gases de exaustão é possível identificar um período de rápido crescimento no início do cultivo, seguido de um período de estabilização do

crescimento, em decorrência do consumo da maior parte dos nutrientes disponíveis no meio de cultura.

A diferença das velocidades de crescimento entre os cultivos e o estabelecimento da capacidade suporte nos cultivos com gases de exaustão pode ser atribuído ao maior aporte de CO₂, o que resultou na maior velocidade de consumo dos nutrientes presentes no meio e a estabilização da concentração celular.

6.1.2 Produção de biomassa

Assim como a densidade celular, a biomassa inicial foi padronizada no instante zero ($0,29 \pm 0,03 \text{ g.L}^{-1}$) para todos os cultivos, apresentando constante incremento a partir do primeiro dia, com os cultivos realizados com injeção dos gases de combustão apresentando maiores valores de biomassa que o cultivo com injeção de ar ambiente. A Figura 6.3 ilustra a produção de biomassa nos cultivos ao longo dos 14 dias de experimento.

O maior valor de biomassa registrado para o cultivo “ar comp” foi de $0,73 \pm 0,03 \text{ g.L}^{-1}$; enquanto que os cultivos com injeção de gases de combustão apresentaram valores máximos de biomassa produzida de $1,66 \pm 0,04 \text{ g.L}^{-1}$ para “emissão 1”; $2,04 \pm 0,05 \text{ g.L}^{-1}$ para “emissão 2”; e “emissão 3” igual a $1,80 \pm 0,03 \text{ g.L}^{-1}$. Ao término do período de crescimento, a biomassa registrada para o cultivo “ar comp” foi de $0,73 \pm 0,03 \text{ g.L}^{-1}$, valor igual ao máximo registrado; enquanto que para os cultivos com gases foram de $1,60 \pm 0,03 \text{ g.L}^{-1}$ para “emissão 1”; $2,04 \pm 0,05 \text{ g.L}^{-1}$ para “emissão 2”, também igual ao máximo registrado; e $1,78 \pm 0,01 \text{ g.L}^{-1}$ para o cultivo denominado “emissão 3”.

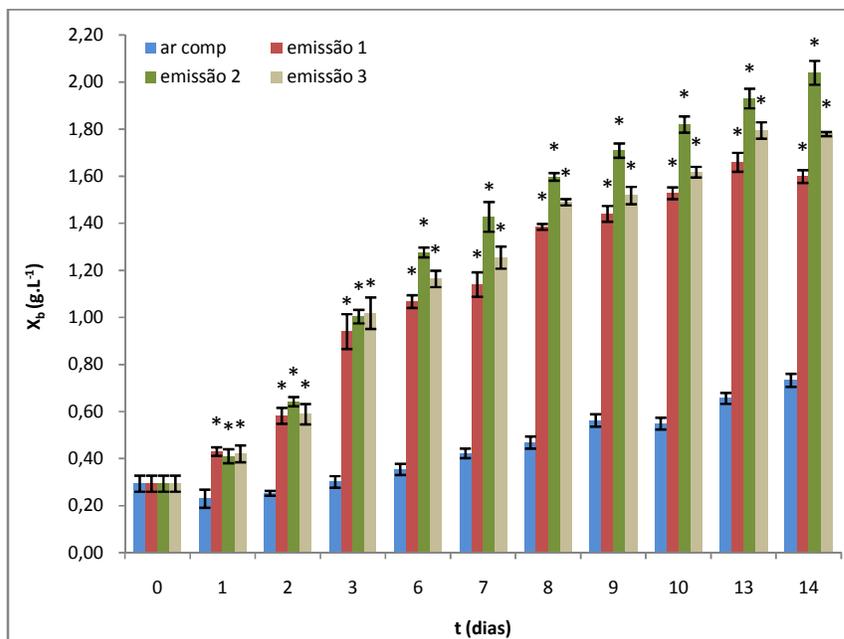


FIGURA 6.3 – VARIACÃO DA BIOMASSA

FONTE: O Autor (2015).

O maior valor de biomassa registrado nos cultivos com injeção de gases de combustão é cerca de 2,8 vezes maior que o melhor resultado de biomassa obtido no cultivo com injeção de ar comprimido, indicando novamente que a melhor vazão de entrada dos gases de combustão é de 2 L.min⁻¹, uma vez que apresentou os melhores resultados de densidade celular e produção de biomassa. A Tabela 6.2 apresenta um resumo dos dados de biomassa produzida no período de duração dos cultivos, assim como os valores referentes às taxas de crescimento específico da biomassa produzida.

TABELA 6.2 – VALORES DE BIOMASSA EM CADA FBR

FBR	Biomassa (g.L ⁻¹)		μ (dia ⁻¹)	G ₂ (dias)
	inicial	final		
ar comp	0,29±0,03	0,73±0,03	0,11	6,30
emissão 1	0,29±0,03	1,60±0,03	0,33	2,10
emissão 2	0,29±0,03	2,04±0,05	0,35	1,98
emissão 3	0,29±0,03	1,78±0,01	0,33	2,10

FONTE: O Autor (2015).

Assim como realizado a análise de densidade celular, os dados de produção de biomassa foram utilizados para calcular as taxas de crescimento específico dos cultivos e o tempo de geração (G_2), que corresponde ao tempo necessário para duplicar a biomassa presente nos cultivos. Nos três cultivos realizados com injeção de emissões a taxa de crescimento registrada foi aproximadamente 3 vezes superior à registrada para o cultivo com ar comprimido, o que reflete diretamente no tempo de geração, uma vez que para o cultivo com injeção de ar comprimido o tempo necessário para duplicar a biomassa foi de pouco mais de 6 dias, enquanto que para os cultivos suplementados com CO_2 proveniente das emissões do motor o tempo de geração foi de cerca de 2 dias.

Cabe destacar a diferença entre os tempos de geração observados para densidade celular e produção de biomassa, de modo geral, o tempo requerido para duplicar o número de células foi menor do que o necessário para dobrar a biomassa, o que indica que em um primeiro momento as células apresentam a tendência de se dividirem rapidamente, para somente após essa fase inicial de crescimento passarem a ganhar biomassa e acumular material de reserva energética.

Praveenkumar *et al.* (2014) alcançaram uma produção de biomassa igual a $1,7 \text{ g.L}^{-1}$ em cultivo utilizando a espécie de microalga *Chlorella* sp. e injeção de gases da combustão de carvão. Kastánek *et al.* (2010) cultivaram a microalga *Chlorella vulgaris* e atingiram $1,2 \text{ g.L}^{-1}$ ao final de sete dias de cultivo aerado com gases da combustão de biogás. Apesar de não se tratar da mesma espécie de microalga, o resultado encontrado no presente trabalho indica a viabilidade do protótipo para produção de biomassa utilizando gases de exaustão.

No entanto, Jiang *et al.* (2013), cultivando a microalga *Scenedesmus dimorphus* com uma mistura de gás contendo diferentes concentrações de CO_2 , NO_x e SO_2 , atingiram $5,17 \text{ g.L}^{-1}$ ao final de sete dias de cultivo. Esse valor elevado pode estar relacionado com o fato dos gases não serem provenientes da combustão e sim simulados com diferentes concentrações de NO_x e SO_2 , desconsiderando os demais gases presentes nas emissões de combustão, além disso a injeção de ar não foi realizada ininterruptamente, sendo que, conforme o pH se tornava ácido, a entrada de gases era interrompida. Quando o pH voltava a níveis básicos, a entrada de gases novamente ativada.

O ajuste logístico da geração de biomassa nos cultivos foi realizado para identificar as taxas de crescimento específico em cada tratamento e identificar o padrão de crescimento dos cultivos. O cultivo “ar comp” apresentou taxa específica de crescimento (μ) para geração de biomassa igual a $0,11 \text{ dia}^{-1}$; “emissão 1” apresentou taxa específica de crescimento de $0,33 \text{ dia}^{-1}$; no cultivo “emissão 2” foi igual a $0,35 \text{ dia}^{-1}$; e “emissão 3” apresentou taxa de crescimento específico igual a $0,33 \text{ dia}^{-1}$. A Figura 6.4 descreve os ajustes logísticos para os cultivos realizados.

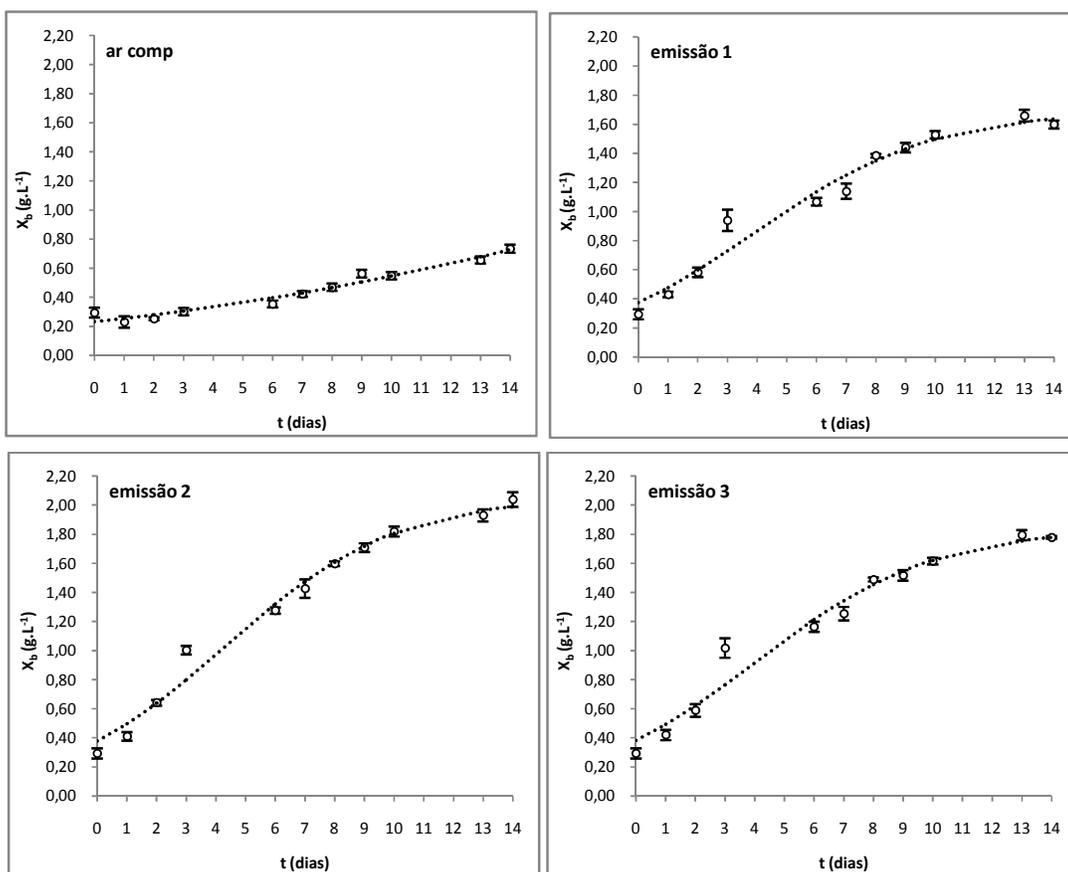


FIGURA 6.4 – AJUSTE LOGÍSTICO DA BIOMASSA

FONTE: O Autor (2015).

Da mesma maneira que o ajuste para curva de densidade celular, a curva de produção de biomassa observada para o cultivo com ar comprimido é quase linear, com aumento discreto durante todo o período de cultivo, diferentemente do que é observado para a injeção de gases de exaustão, onde é possível identificar um aumento significativo na biomassa dos cultivos ao final do período, embora não haja

no início um rápido crescimento. Esse padrão deve-se a uma primeira fase de rápida divisão e aumento da densidade celular, o que não reflete no rápido aumento da biomassa, ou seja, primeiro as células multiplicam-se, depois passam a ganhar massa e acumular substâncias de reserva. Novamente é possível indicar que o CO₂ presente nos gases potencializou os resultados de geração de biomassa, ainda que de uma maneira mais gradual quando comparados com os resultados de densidade celular obtidos.

Utilizando os dados de densidade celular e biomassa produzida no último dia dos cultivos é possível estimar a massa das células de microalgas, o que pode ser uma ferramenta extra para avaliar o crescimento dos cultivos e a produção e armazenamento de materiais de reserva energética. A Tabela 6.3 resume os dados referentes ao peso das microalgas em cultivo.

TABELA 6.3 – MASSA CELULAR DAS MICROALGAS EM CULTIVO

Condição	Concentração celular (10⁴ cel.mL⁻¹)	Biomassa (g.L⁻¹)	Massa celular (pg)	Produtividade (g.L.dia⁻¹)
ar comp	1217	0,73	59,98	0,05
emissão 1	2267	1,6	70,58	0,11
emissão 2	3203	2,04	63,69	0,14
emissão 3	3163	1,78	56,28	0,13

FONTE: O Autor (2015).

Ao contrário do observado nas análises isoladas da densidade celular e produção de biomassa, na avaliação para determinação da massa celular das microalgas o melhor resultado foi obtido no cultivo denominado “emissão 1”, sendo que nos demais cultivos os valores são próximos entre si. Este fenômeno indica que houve maior ganho de massa por célula de microalga no cultivo com vazão de gases igual a 1 L.min⁻¹, embora a biomassa total produzida tenha sido menor do que nos cultivos “emissão 2” e “emissão 3”.

Quando analisadas as produtividades de biomassa, os resultados obtidos para o cultivo com ar comprimido é próximo dos valores registrados em cultivos realizados nos fotobiorreatores industriais do NPDEAS. Da mesma maneira, quando observados os resultados de produtividade dos cultivos suplementados com gases de combustão, é possível constatar que os valores estão semelhantes aos relatados

por Miyawaki (2014) em cultivos de microalgas suplementados com biogás proveniente da biodigestão de efluentes diversos.

6.1.3 Variação do pH durante injeção dos gases de combustão

Foram realizadas leituras de pH diariamente durante as 8 horas de injeção dos gases de exaustão, com intervalo de duas horas entre as análises, a fim de compreender o efeito da injeção dos gases na variação dos valores de pH.

No cultivo com ar comprimido houve pequena oscilação diária nos valores de pH, com variação máxima da ordem de 1,5 unidade no 10º dia de cultivo. No geral, houve uma tendência de aumento do pH ao longo dos 14 dias de experimento, iniciando com 7,3 no dia zero e atingindo 10,6 na última leitura realizada no dia 14. A elevação gradual pode ser explicada pelo crescimento dos cultivos e geração de biomassa. Como o CO₂ presente no ar comprimido é totalmente consumido durante a fotossíntese, não há efeito redutor nos valores de pH. A Figura 6.5 apresenta os resultados da variação diária de pH registrada nos cultivos.

Para os cultivos realizados com injeção de gases de combustão há um padrão de acidificação do meio nas duas primeiras horas de injeção, quando ocorre a saturação do meio com o CO₂ presente nos gases. Inicialmente o CO₂ reage com a água e acaba por formar ácido carbônico (H₂CO₃), o que leva à redução dos valores de pH. Após esse período inicial de redução há uma tendência de manutenção dos valores, ocorrendo pequena variação durante as demais horas do dia. Assim como no cultivo com ar comprimido, houve uma tendência de elevação do pH quando observados os valores no instante zero de cultivo e o valor atingido no último dia de análise.

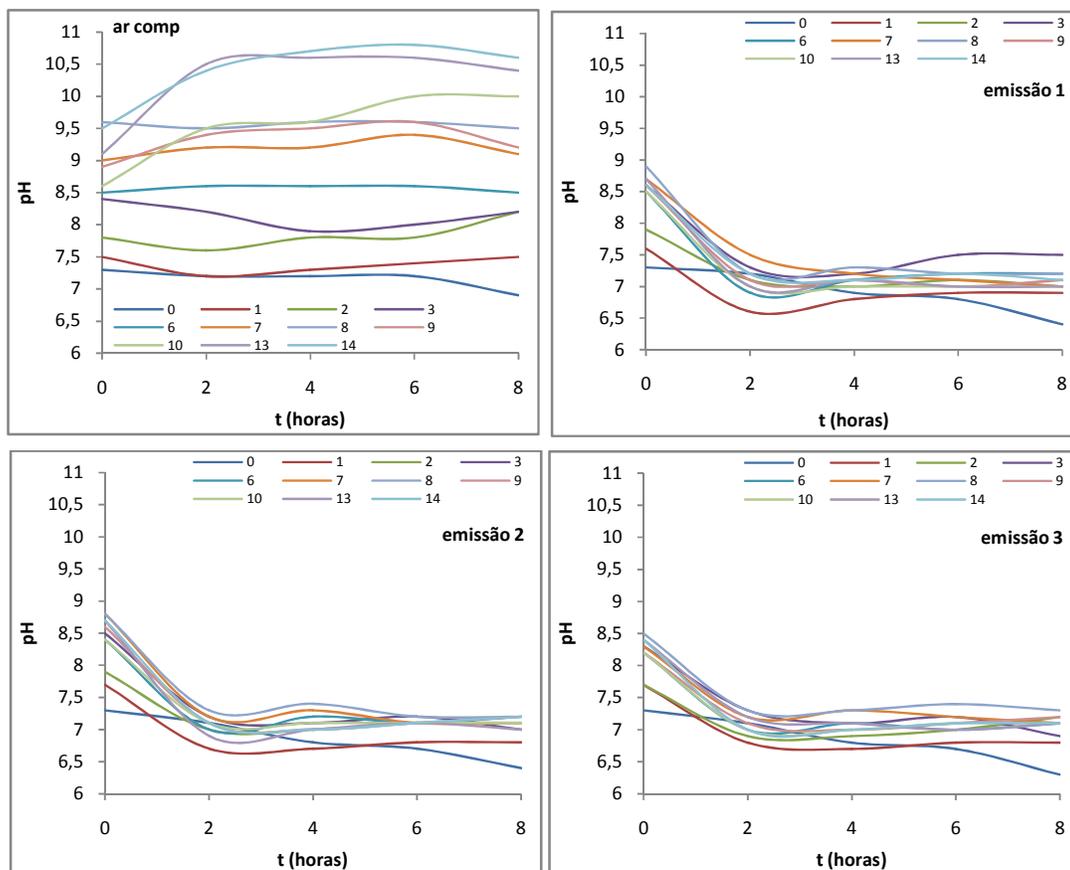


FIGURA 6.5 – VARIAÇÃO DO pH NOS CULTIVOS

FONTE: O Autor (2015).

Cabe ressaltar que as algas mostraram-se tolerantes às variações de pH experimentadas no decorrer dos ensaios, suportando a variação numa faixa de 6,3 a 10,8 unidades de pH. Essa ampla faixa de tolerância registrada já foi observada anteriormente para outros cultivos realizados no NPDEAS, sendo alcançados valores superiores a pH 11. Isso evidencia a robustez dos fotobiorreatores e das algas cultivadas pelo grupo, favorecendo o desenvolvimento de sistemas de cultivo capazes de manterem de maneira mais sustentável ao longo do tempo.

6.2 TEOR DE LIPÍDEOS TOTAIS

O teor de lipídeos presente na biomassa obtida durante os cultivos não reflete diretamente a quantidade de ácidos graxos passíveis de conversão em

biodiesel, uma vez que considera todas as substâncias de matriz lipídica das células, tais como membrana celular, reserva energética, pigmentos fotossintéticos, entre outros. Ainda que os valores não reflitam a quantidade de ácidos graxos presentes na biomassa, a quantificação do teor de lipídeos totais foi realizada com a finalidade de definir, em linhas gerais, o potencial da microalga utilizada na geração de biodiesel.

Inicialmente, esperava-se que a os teores lipídicos da biomassa obtida com a injeção de emissões fossem superiores aos observados na biomassa do cultivo com ar comprimido, uma vez que a maior disponibilidade de CO₂ poderia direcionar o metabolismo das algas para a síntese e armazenamento de material de reserva. A Figura 6.6 apresenta o aspecto do extrato lipídico obtido da biomassa nos diferentes cultivos.

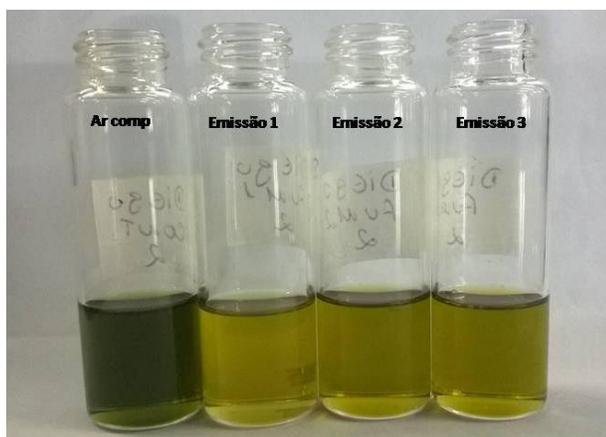


FIGURA 6.6 – EXTRATOS LIPÍDICOS DA BIOMASSA

FONTE: O Autor (2015).

A coloração do extrato de lipídeos obtido da biomassa com ar comprimido apresentou coloração com tom mais esverdeado, enquanto que os demais extratos apresentaram coloração variando do amarelo ao marrom. A diferença pode ser atribuída à menor presença de clorofila na biomassa gerada com gases de combustão, ou ainda à ação de algum dos componentes dos gases de exaustão agindo sobre a biomassa e alterando o padrão normal de coloração.

O cultivo denominado “ar comp” apresentou teor lipídico de $14,3 \pm 1,6\%$, enquanto que os cultivos com injeção de gases apresentaram teores de $12,2 \pm 1,6\%$

para “emissão 1”; $14,6\pm 0,7\%$ para “emissão 2”; e $13,8\pm 0,8\%$ para “emissão 3”. Quando considerados apenas esses valores, nota-se que não houve diferença entre a composição lipídica dos diferentes cultivos, exceto para “emissão 1”. A Tabela 6.4 apresenta os resultados dos teores de lipídeos encontrados nos cultivos.

TABELA 6.4 – VALORES DE BIOMASSA E LIPÍDEOS TOTAIS NOS FBRs

FBR	Biomassa (g)	Lipídeos (%)	Total de lipídeos (g)
ar comp	8,03	$14,3\pm 1,6$	1,15
emissão 1	17,60	$12,2\pm 1,8^*$	2,15
emissão 2	22,40	$14,6\pm 0,7$	3,27
emissão 3	19,58	$13,8\pm 0,8$	2,70

FONTE: O Autor (2015).

Embora os dados de composição lipídica não tenham apresentado diferenças significativas entre os tratamentos distintos, quando considerada a biomassa total gerada em cada reator (concentração no final do cultivo) e os teores de lipídeos registrados, observa-se que houve aumento de até 282% na produção total de lipídeos com injeção dos gases de combustão.

Além dos fotobiorreatores em escala piloto utilizados neste trabalho, o NPDEAS se propõe a desenvolver a tecnologia de cultivo de microalgas em fotobiorreatores com escala industrial com aproximadamente 10 m^3 de volume operacional. Assim, ainda que os resultados da produção de lipídeos pareçam tímidos à primeira vista, 3 gramas de lipídeos em um reator com volume de aproximadamente 11 L representam algo em torno de 3 kg de lipídeos quando considerada a escala de produção nos fotobiorreatores tubulares desenvolvidos pelo NPDEAS, admitindo que o aumento de escala siga uma tendência linear de produtividade.

6.3 VARIAÇÃO DOS GASES DE COMBUSTÃO

As emissões injetadas nos cultivos foram analisadas para determinar a composição dos gases presentes na mistura e determinar o potencial de fixação de

seus componentes através do cultivo das microalgas. Em seguida serão apresentados os dados da composição dos gases, seguidos de análise de fixação dos gases no sistema.

6.3.1 Composição dos gases de combustão e ar comprimido

A composição dos gases de combustão injetados nos cultivos foi determinada pelas análises diárias, com o objetivo de compreender a dinâmica da variação da composição antes e depois da injeção dos gases. A Tabela 6.5 apresenta os dados da composição dos gases analisados na entrada e na saída dos sistemas de cultivo “emissão 1”, “emissão 2” e “emissão 3”. Cada valor representa a média calculada ao longo dos 14 dias de cultivo, seguido da incerteza registrada nas leituras.

TABELA 6.5 – COMPOSIÇÃO DOS GASES INJETADOS NOS CULTIVOS

Gases	Entrada	Emissão 1	Emissão 2	Emissão 3	Desvio padrão
CO (ppm)	1583,3	1575,4	1679,5	1618,8	31,2
SO ₂ (ppm)	8,9	31,4	30,6	24,8	3,13
O ₂ (%)	16,6	17,9	16,9	16,7	0,12
NO ₂ (ppm)	34,3	4,9	8,3	13,0	0,4
NO (ppm)	19,6	14,4	16,8	16,4	1,14
C _x H _y (%)	0,2	0,3	0,3	0,3	0,13
H ₂ S (ppm)	12,9	16,9	18,0	16,6	0,31
CO ₂ (%)	2,9	1,9	2,6	2,8	0,02
NO _x (ppm)	53,9	19,6	25,3	29,0	1,7

FONTE: O Autor (2015).

A elevada concentração de CO₂ presente nas emissões foi responsável pelo resultado de crescimento e produção de biomassa superior dos cultivos com injeção de gases de exaustão em comparação aos encontrados no cultivo com ar comprimido. Embora a composição total das emissões contenha concentrações elevadas de outros gases como CO, e as espécies de óxido de nitrogênio (NO₂, NO e NO_x), a presença desses gases não se mostrou prejudicial ao crescimento das microalgas em cultivo.

É possível destacar na Tabela 6.5 a redução das concentrações NO_2 , CO_2 e NO_x em todas as vazões de gases de exaustão experimentadas, bem como a elevação dos teores de O_2 presentes nos gases antes e depois da injeção. A seguir serão apresentadas e discutidas as variações desses gases nos cultivos.

6.3.2 Variação dos gases nos cultivos de microalgas

Durante a fotossíntese realizada pelas microalgas ocorre a fixação de CO_2 e a produção de O_2 , embora não haja uma relação imediata entre esses dois fenômenos, uma vez que o oxigênio gerado provém da quebra da molécula de água presente na reação. A Figura 6.7 apresenta um diagrama que ilustra as rotas bioquímicas de absorção e fixação de CO_2 por organismos fotossintetizantes.

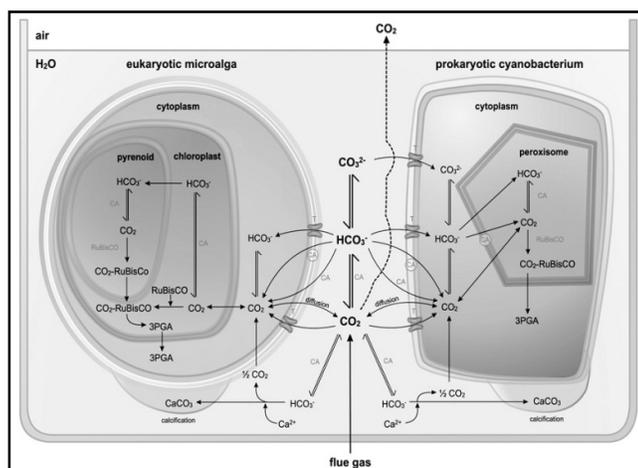


FIGURA 6.7 – ROTAS METABÓLICAS DE FIXAÇÃO DE CO_2

FONTE: Van Den Hende, Vervaeeren e Boon (2012).

Dentre as rotas metabólicas para absorção e fixação de CO_2 pelas microalgas é possível destacar aquelas apontadas na Figura 6.7, onde é possível observar que o CO_2 pode se difundir livremente pela membrana celular das microalgas, embora os íons carbonato e bicarbonato necessitem ser carregados por moléculas transportadoras, o que requer consumo energético. Dessa maneira, a transformação de bicarbonato em CO_2 no espaço periplasmático é uma estratégia

vantajosa para as microalgas, por reduzir o gasto de energia. Da mesma forma, a anidrase carbônica presente nos cloroplastos das microalgas pode converter o bicarbonato presente no interior dessa organela em CO_2 e regenerá-lo para sua fixação pela rubisco (ribulose-bifosfato carboxilase oxigenase) durante o ciclo de Calvin (VAN DEN HENDE; VERVAEREN; BOON, 2012).

A Tabela 6.6 apresenta os resultados de fixação de CO_2 e produção de O_2 , expressos em gramas para cada reator durante o período de realização dos cultivos.

TABELA 6.6 – FIXAÇÃO DE CO_2 E PRODUÇÃO DE O_2 NOS CULTIVOS

Gases	FBR	Mínimo	Máximo	Total
Fixação de CO_2 (g.dia ⁻¹)	Ar comp	0	0,4	3,5
	Emissão 1	2	18,6	104,9
	Emissão 2	0,2	20,6	58,1
	Emissão 3	0	7,9	29,1
Produção de O_2 (g.dia ⁻¹)	Ar comp	0	0,7	2,1
	Emissão 1	1,4	19,9	98,7
	Emissão 2	0	20,6	46,6
	Emissão 3	0	6,2	20,6

FONTE: O Autor (2015).

O cultivo “ar comp” apresentou média de fixação de CO_2 de 0,3 g.dia⁻¹ no período, com variação diária de 0 a 0,4 g; enquanto que a produção de O_2 apresentou média de 0,2 g.dia⁻¹ no período e variação diária de 0 a 0,7 g. Os resultados do cultivo “emissão 1” apontam média de fixação de CO_2 de 9,5 g.dia⁻¹, com variação diária entre 2 e 18,6 g; enquanto que a média de O_2 produzido no período foi de 9 g.dia⁻¹, variando de 1,4 a 19,9 g. Para “emissão 2” a média de fixação de CO_2 foi de 5,3 g.dia⁻¹, com variação diária de 0,2 e 20,6 g; enquanto que a produção de O_2 apresentou variação diária entre 0 e 20,6 g e média de 4,2 g.dia⁻¹ no período de cultivo. O cultivo denominado “emissão 3” apresentou resultados de fixação de CO_2 com variação diária entre 0 e 7,9 g com média igual a 2,6 g.dia⁻¹; e produção de O_2 variando diariamente entre 0 e 6,2 g, com média de 1,9 g.dia⁻¹.

Baseado nos resultados expressos na Tabela 6.6 pode-se afirmar que o cultivo que apresentou maior redução de CO_2 e aumento de O_2 foi “emissão 1”. Esse resultado contraria o inicialmente esperado, com base nos melhores resultados

obtidos para densidade celular e produção de biomassa encontrados no cultivo “emissão 2”. É possível indicar que a vazão intermediária de 2 L.min⁻¹ resulte na melhor solubilização dos gases em meio líquido, sendo que em uma vazão inferior há excesso de gases solubilizados em função da baixa velocidade de deslocamento das bolhas no meio, enquanto que em vazões maiores ficam reduzidas as concentrações dos gases solúveis em meio aquoso, uma vez que a velocidade das bolhas é maior e resulta em menor taxa de transferência de massa entre as fases gasosa e líquida.

Os dados da variação de NO_x nos cultivos realizados com injeção de gases de combustão apontam para a capacidade das microalgas em reduzir as concentrações desses gases. A Figura 6.8 apresenta os dados de redução de NO_x nos cultivos com emissões, destacando as diferenças significativas entre as leituras de entrada e saída para cada reator.

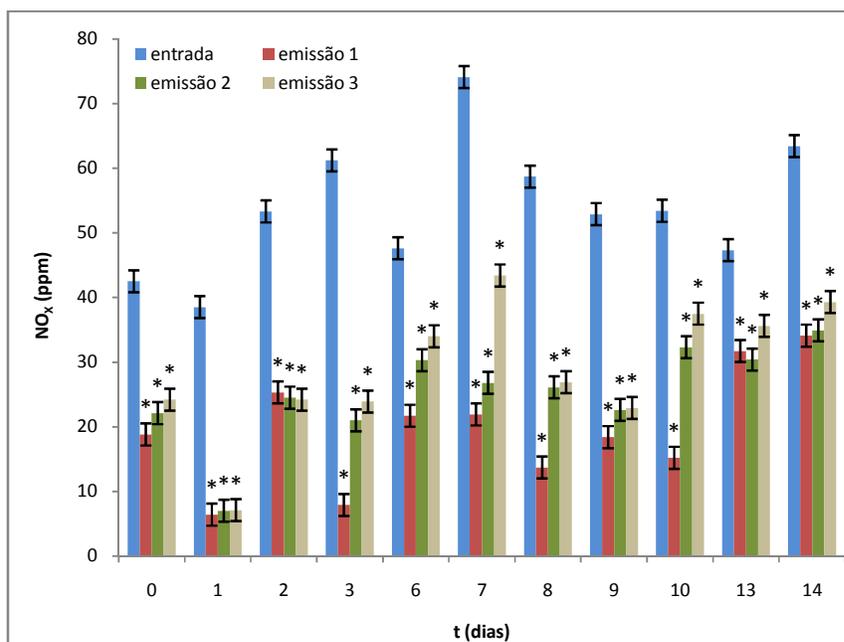


FIGURA 6.8 – REDUÇÃO DE NO_x NOS CULTIVOS COM GASES

FONTE: O Autor (2015).

Em todos os dias houve redução na concentração de NO_x nos cultivos suplementados com gases, variando de 24,7% a 87,1% no período de 14 dias. Cabe lembrar que assim como no observado para a fixação de CO₂, em geral, os maiores

valores de redução de NO_x foram observados no cultivo “emissão 1”. Esses resultados não eram inicialmente esperados, embora configurem uma ótima oportunidade, uma vez que os sistemas de cultivos de microalgas apresentaram grande capacidade para redução dos teores desses gases. A Figura 6.9 ilustra as rotas bioquímicas de absorção de nitrogênio pelas microalgas.

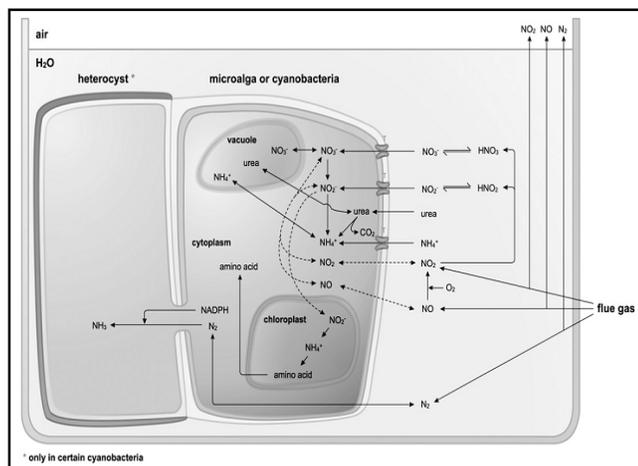


FIGURA 6.9 – ROTAS METABÓLICAS DE ABSORÇÃO DE NO_x
 FONTE: Van Den Hende, Vervaeren e Boon (2012).

Após a absorção via proteínas transportadoras de membrana, o íon amônio pode ser diretamente convertido em formas de nitrogênio orgânico e utilizado na síntese de proteínas. De forma oposta, o nitrato necessita ser reduzido a nitrito e amônio pela ação da enzima nitrato redutase. Acredita-se que o NO possa difundir-se livremente e ser absorvido através membrana celular, podendo ainda ser produzido a partir do nitrato. As linhas pontilhadas na Figura 6.9 indicam rotas metabólicas que necessitam de maiores investigações para elucidar os mecanismos de ação envolvidos (VAN DEN HENDE; VERVAEREN; BOON, 2012).

6.4 COMPARAÇÃO ENTRE DADOS EXPERIMENTAIS E SIMULAÇÃO

Para os resultados da simulação, o tempo total de cultivo foi considerado como a soma dos períodos de injeção dos gases de combustão (112 horas totais, ou 8 horas por dia durante 14 dias de cultivo). Cabe ressaltar que após o período diário

de injeção de gases nos cultivos (8 horas) e nos finais de semana, havia injeção somente de ar comprimido.

A Figura 6.10 apresenta os resultados da simulação do crescimento das microalgas e produção de biomassa, bem como os resultados experimentais obtidos para o cultivo denominado “emissão 2”. Os resultados da simulação matemática estão indicados no gráfico pela linha contínua, enquanto que os resultados experimentais estão representados pelos pontos circulares, com seus respectivos erros associados.

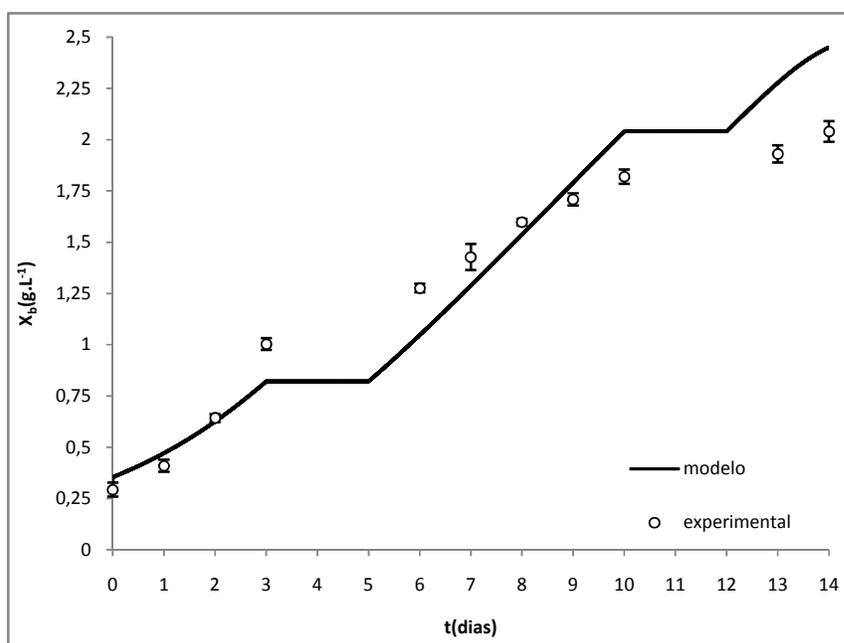


FIGURA 6.10 – RESULTADOS DA MODELAGEM E DADOS EXPERIMENTAIS

FONTE: O Autor (2015).

Na Figura 6.10 observa-se o perfil de crescimento das microalgas e produção de biomassa. É possível destacar o rápido crescimento do cultivo durante os períodos de injeção de gases de combustão em função da maior concentração de CO₂ presente nesses gases quando comparados com ar atmosférico. Nos períodos em que não há injeção dos gases de combustão o crescimento é interrompido, sendo retomado apenas com a volta da injeção dos gases, com valor máximo de biomassa produzida na simulação foi de aproximadamente 2,5 g.L⁻¹ durante o período de crescimento.

Para os dados experimentais a dinâmica é um pouco diferente, uma vez que na ausência de suplementação com os gases de exaustão não há interrupção do crescimento, apesar de haver redução na velocidade e produção de biomassa. O valor máximo de biomassa estabelecido também foi inferior ao obtido na simulação, ficando em torno de 2 g.L^{-1} , como descrito no subitem 6.1.2.

Os resultados de simulação apresentados ainda são preliminares, uma vez que o modelo necessita de um correto ajuste dos parâmetros utilizados, a fim de descrever da maneira mais verossímil possível o crescimento das microalgas em cultivo utilizando gases de combustão como fonte de CO_2 . É importante destacar que o modelo proposto apresenta elevada complexidade e considera diversos fatores simultaneamente, o que acaba por dificultar sua resolução através de metodologias que envolvem o ajuste dos parâmetros de maneira empírica. O aumento da complexidade reflete no aumento da incerteza, sendo necessário um maior conjunto de dados para realizar o ajuste das variáveis do modelo. Ainda assim é possível apontar vantagens na utilização de um modelo mais complexo, uma vez que considera fatores como a concentração de nutrientes presentes no meio, ao passo que um modelo simplificado assume que a disponibilidade de nutrientes é constante ao longo do tempo, condição que não se apresenta como verdadeira na prática.

De maneira geral, o modelo capturou a tendência de crescimento do cultivo e produção de biomassa, embora necessite de ajustes dos parâmetros utilizados para a correta validação com a utilização dos dados experimentais. Dentre as modificações que podem ser adotadas a fim de melhorar o ajuste dos parâmetros está a adoção de uma taxa de manutenção dos cultivos, ou seja, considerar a morte celular resultante dos períodos noturnos, quando não ocorre fotossíntese; e acrescentar dados meteorológicos ao modelo, tais como variação da temperatura ambiente e variação na radiação solar incidente na tubulação.

7 CONCLUSÃO

A finalidade primária desse estudo consistiu no desenvolvimento e caracterização do cultivo de microalgas em fotobiorreatores compactos em escala piloto alimentados por emissões gasosas de motores ciclo diesel. Deste modo, os resultados experimentais apresentados e discutidos nesse trabalho conduzem às seguintes conclusões:

- A injeção dos gases de exaustão potencializou o crescimento dos cultivos, aumentando a densidade celular em até 2,6 vezes e a produção de biomassa em até 2,8 vezes quando comparados os cultivos com gases e com ar comprimido;
- As microalgas mostraram-se tolerantes à injeção dos gases de combustão utilizados nesse estudo, o que demonstra a robustez das algas utilizadas nos cultivos realizados pelo NPDEAS;
- Apesar não haver diferença nos teores de lipídeos contidos na biomassa, a maior produtividade de biomassa nos cultivos com gases de exaustão resultou em maior produção total de lipídeos ao final do período de cultivo, com aumento de até 285% em relação ao cultivo com ar comprimido;
- Os cultivos com suplementação de gases de exaustão apresentaram potencial de redução nas concentrações de CO₂ e óxidos de nitrogênio, e ainda apresentaram aumento na concentração de O₂, indicando o potencial do cultivo de microalgas no tratamento de emissões;
- Foi proposto um modelo inovador que descreve o crescimento das microalgas em fotobiorreatores, considerando as transferências de massa dos gases entre as fases gasosa e líquida no sistema e as cinéticas de consumo de nutrientes e geração de biomassa.

Cabe ainda ressaltar que os resultados aqui apresentados constituem um esforço inicial na utilização de gases de exaustão no cultivo de microalgas e embora sejam encontrados dados na literatura acerca do tema, os resultados experimentais ainda são tímidos quando considerada a escala de produção proposta pelo NPDEAS.

8 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista que esse trabalho não esgotou todas as possibilidades de investigação acerca do tema, é possível apontar as principais oportunidades/demandas a serem exploradas no futuro para uma melhor consolidação dos conceitos apresentados.

- Testar diferentes vazões de entrada de ar comprimido em cultivos controle, com a finalidade de compreender de maneira mais detalhada a dinâmica de solubilização dos gases e consumo pelas microalgas em condição de crescimento sem adição de fontes de CO₂;
- Reproduzir a metodologia de cultivo com injeção de gases de exaustão nos fotobiorreatores tubulares desenvolvidos pelo grupo (volume operacional de 10 m³), a fim de comparar os resultados de produtividade entre as diferentes escalas de produção;
- Realizar análise do perfil cromatográfico do material graxo obtido, para elucidação do real potencial na geração de biodiesel e/ou outros produtos;
- Validar experimentalmente o modelo desenvolvido, a fim de ajustar os demais parâmetros do cultivo, de maneira que os resultados apresentem confluência com os dados experimentais;
- Determinar a toxicidade da água restante nos cultivos após a recuperação da biomassa, investigando a presença de materiais resultantes da combustão do diesel, a fim de apontar a viabilidade de sua reutilização em processos diversos;
- Identificar em nível específico a microalga utilizada nos trabalhos desenvolvidos pelo NPDEAS, a fim de caracterizar de maneira inequívoca seu potencial na geração de biodiesel e comparar com outras espécies citadas na literatura.

REFERÊNCIAS

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

ANDREWS, J. F. A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates. **Biotechnology**, v. 10, p. 707-723, 1968.

ARAÚJO, O. Q. F. *et al.* Assessment of the impact of salinity and irradiance on the combined carbon dioxide sequestration and carotenoids production by *Dunaliella salina*: A mathematical model. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 102, p. 425-435, 2009.

BALMANT, W. *et al.* Stoichiometric model of cultivation of microalgae in industrial systems. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING, 20. 2011, Natal. **Proceedings of COBEM 2011**. Natal: ABCM, 2011. CD-ROM.

CYANOTECH. **Habitat Conservation Plans – working together for endangered species**. Disponível em: < <http://www.cyanotech.com/company.html>>. Acesso em: 19/10/2014.

CHU, S. P. The influence of the mineral composition of the medium on the growth of planktonic algae. **Journal of Ecology**, v. 30, p. 284-325, 1942.

CHUI, S-Y. *et al.* Microalgal biomass production and on-site bioremediation of carbon dioxide, nitrogen oxide and sulfur dioxide from flue gas using *Chlorella* sp. cultures. **Bioresource Technology**. v. 102, p. 9135-9142, 2011.

DERNER, R. B. *et al.* Microalgas, produtos e aplicações. **Ciência Rural**, v.36, n 6, p. 1959-1967, 2006.

DE LA NOUE, J.; DE PAUW, N. The potential of microalgal biotechnology: A review of production and uses of microalgae. **Biotechnology advances**, v. 6, p. 725-770, 1988.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from oilgae, biofixation of carbon dioxide by microalgae: A solution to pollution problems. **Applied Energy**, v. 88, p. 3541-3547, 2011.

DILAY, E. **Modelagem e simulação para engenharia de sistemas: Acondicionamento de eletrônicos, navios elétricos e fotobiorreatores**. 199 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

GRIMA, E. M. *et al.* A mathematical of microalgal growth in light –limited chemostat culture. **Journal Chemical Technology and Biotechnology**, v. 61, p. 167-173, 1994.

GROBBELAAR, J. U. Mass Production of Microalgae: Photobioreactors. In: RICHMOND, A. **Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology**. Blackwell Science, 2004. p. 97-115.

HU, Q. *et al.* Microalgae triacylglycerols as feedstocks for biofuel production: perspectives and advances. **The Plant Journal**. v. 54, p. 621-639, 2008.

JIANG, Y. *et al.* Utilization of simulated flue gas for cultivation of *Scenedesmus dimorphus*. **Bioresource Technology**, v. 128, p. 359-364, 2013.

KASTÁNEK, F. *et al.* In-field experimental verification of cultivation of microalgae *Chlorella* sp. using the flue gas from a cogeneration unit as a source of carbon dioxide. **Waste Management & Research**. v. 28, p. 961-966, 2010.

LOURENÇO, S. O. **Cultivo de Microalgas Marinhas: Princípios e Aplicações**. São Carlos: RiMa, 2006.

MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 217-232, 2010.

MIYAWAKI, B. **Purificação de biogás através de cultivo de microalgas em resíduos agroindustriais**. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

MORAIS, K. C. R. **Análise e desenvolvimento da aquicultura da microalga *Phaeodactylum tricornutum* em crescimento autotrófico e mixotrófico em fotobiorreatores compactos**. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

PIRES, J. C. M. *et al.* Carbon dioxide capture from flue gases using microalgae: engineering aspects and biorefinery concept. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 3043-3053, 2012.

PRAVEENKUMAR, R. *et al.* Improved biomass and lipid production in a mixotrophic of *Chlorella* sp. KR-1 with addition of coal-fired flue-gas. **Bioresource Technology**, v. 171, p. 500-505, 2014.

PRUVOST, J. *et al.* Investigation of biomass and lipids production with *Neochloris oleoabundans* in photobioreactor. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5988-5995, 2009.

RAVEN, J. A. Sensing pH? **Plant, Cell & Environment**, v. 13, p. 721-729, 1990.

RENAUD, S. M. *et al.* Effect of temperature on the growth, total lipid content and fatty acid composition of recently isolated tropical microalgae *Isochrysis* sp., *Nitzschia closterium*, *Nitzschia paleacea*, and commercial species *Isochrysis* sp. (Clone T. ISO). **Journal of Applied Phycology**, v. 7, p. 595-602, 2004.

REVIERS, B. de. **Biologia e filogenia das algas**. Porto Alegre: Artmed, 2006.

RIBEIRO, R. L. L. *et al.* **Transient modeling and simulation of compact photobioreactors**. Thermal Engineering, v. 7, p. 66-71, 2008.

RICHMOND, A. Principles for attaining maximal microalgal productivity in photobioreactors: an overview. In: **Asian Pacific Phycology in the 21st Century: Prospects and Challenges**. Springer Netherlands, p. 33-37, 2004.

SCHMIDT, C. J. B. Aislamiento, purificación, y mantenimiento de cepas de microalgas. In: VEGA, B. O. A. VOLTOLINA, D. **Métodos y herramientas analíticas en la evaluación de la biomasa microalgal**. 1. ed. La Paz: Centro de Investigaciones biológicas Del Noroeste (CIBNOR), 2007. p 1-16.

SOARES, D. **Avaliação do crescimento e celular e produtividade de lipídeos de microalgas marinhas em diferentes regimes de cultivo**. 107 f. Dissertação (Mestrado em Bioquímica) – Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

SUALI, E.; SARBATLY, R. Conversion of microalgae to biofuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 4316-4342, 2012.

SUGAI, M. H. **Modelagem matemática da coluna de gaseificação de fotobiorreatores tubulares para cultivo de microalgas**. 223 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia Vegetal**. Editora Artmed. 3^a edição. Porto Alegre, 2006.

TASTAN, B. E. *et al.* Utilization of LGP and gasoline engine exhaust emissions by microalgae. **Journal of Hazardous Materials**, v. 246-247, p. 173 – 180, 2013.

TELLES, E. C. **Desenvolvimento e análise de sistema multigerador (calor, eletricidade e CO₂) para produção de biomassa de microalgas em minifotobiorreator.** 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

THOMPSON, P. A. GUO, M. HARRISON, P. J. Effects of variation in temperature: On the biochemical composition of eight species of marine phytoplankton. **Journal of Phycology**, v. 28, p. 481-488, 1992.

TREDICI, M. R. Mass production of microalgae: Photobioreactors. In: RICHMOND, A. **Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology.** Blackwell Science, 2004. p. 178-214.

VARGAS, J. V. C. *et al.* A numerical model to predict the thermal and psychrometric response of electronic packages. **ASME Journal of Electronic Packaging**, v. 123(3), p. 200-210, 2001.

VARGAS, J. V. C. *et al.* The microalgae derived hydrogen process in compact photobioreactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 9588-9598, 2014.

VAN DEN HENDE, S.; VERVAEREN, H.; BOON, N. Flue gas compounds and microalgae: (Bio-) chemical interactions leading to biotechnological opportunities. **Biotechnology Advances**, v. 30, p. 1405-1424, 2012.