# UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ



CURITIBA 2019

# DHYOGO MILÉO TAHER

# VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL E OTIMIZAÇÃO DE UM MODELO MATEMÁTICO DE SISTEMA DE FIXAÇÃO DE EMISSÕES POR CULTIVO DE MICROALGAS EM FOTOBIORREATORES INDUSTRIAIS

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais - Linha de Pesquisa Energias Renováveis e Não Renováveis - Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. André Bellin Mariano Co-orientador: Dr. Wellington Balmant

CURITIBA 2019 Catalogação na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR Biblioteca de Ciência e Tecnologia

T125v Taher, Dhyogo Miléo

Validação experimental e otimização de um modelo matemático de sistema de fixação de emissões por cultivo de microalgas em fotobiorreatores industriais [recurso eletrônico] / Dhyogo Miléo Taher – Curitiba, 2019.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais. Orientador: Prof. Dr. André Bellin Mariano Coorientador: Dr. Wellington Balmant

 Microalgas. 2. Combustão. 3. Modelos matemáticos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Mariano, André Bellin. III. Balmant, Wellington. IV. Título.

CDD: 547.638

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO SETOR DE CIENCIAS EXATAS UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

#### TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de DHYOGO MILEO TAHER intitulada: VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL E OTIMIZAÇÃO DE UM MODELO MATEMÁTICO DE SISTEMA DE FIXAÇÃO DE EMISSÕES POR CULTIVO DE MICROALGAS EM FOTOBIORREATORES INDUSTRIAIS, sob orientação do Prof. Dr. ANDRE BELLIN MARIANO, que após após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 30 de Agosto de 2019.

ANDRE BELLIN MARIANO

Presidente da Banca Examinadora

CEZAR OTÁVIANO RIBEIRO NEGRAO Avaliador Externo (UNIVER\$IDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ )

ARION ZANDONA FILHO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - PPGEQ)

JOSE VIRIATO COELHO VARGAS Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

SILVIO LUIZ DE MELLO JUNQUEIRA

Availador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

A todos aqueles que enxergam na natureza e meio-ambiente o verdadeiro motivo pelo qual estamos aqui

#### AGRADECIMENTOS

Esse trabalho só foi possível devido à participação de vários personagens cruciais. E é a eles que ofereço todo o meu agradecimento e reconhecimento:

Agradeço a Deus por ter me conduzido até aqui, permitindo que esse momento fosse possível;

À minha mãe, amiga, companheira, conselheira, parceira e alicerce da pessoa a qual me tornei. Obrigado pelos seus esforços (muitas vezes homéricos, me colocando em primeiro lugar) para fornecer a base necessária para que eu conseguisse alcançar esse objetivo;

Ao meu orientador, professor Dr. André Bellin Mariano, por ter acreditado em mim há 9 anos quando me convidou a ingressar no NPDEAS, e ter caminhado ao meu lado até esse momento. Obrigado pelos conselhos e orientações, não só no mundo científico, mas também na vida;

À Johana Guadalupe Blanco Martinez, pela parceria no desenvolvimento desse trabalho;

A um dos meus melhores amigos (que, quis o destino que viesse a ser meu coorientador), Dr. Wellington Balmant. Esse trabalho, meu amigo, não aconteceria de forma alguma sem a sua imprescindível participação. Obrigado pela GIGANTESCA contribuição científica com esse trabalho e comigo como pessoa. Por sempre estar disponível. Mas, mais ainda, obrigado pelas risadas, piadas, churrascos, almoços, festas e confidências;

Ao NPDEAS e seus colaboradores. Durante esses anos tive a bela oportunidade de conhecer novos e grandes amigos, os quais com certeza levarei para toda a vida. A convivência com vocês tornou a elaboração desse trabalho muito menos dispendiosa;

Por fim, como sempre e não menos importante, agradeço às microalgas. Por serem versáteis, intrigantes, fascinantes e humildes. Por usarem resíduo suíno como meio de cultivo (TAHER, 2013) e até gases de emissões de combustão para seu crescimento. Sem vocês, minhas amigas de longa data, essa tese não teria acontecido.

O que conta Na vida (sabedoria) Que o contrário se prove É sem qualquer teoria Tirar dez Naquela prova dos nove (autor desconhecido)

#### RESUMO

O presente trabalho apresenta o desenvolvimento, ajuste e validação de um modelo matemático para o processo de fixação de gases poluentes gerados na combustão de diesel em um gerador. Foi utilizado o Método de Elementos de Volume (MEV) para os processos de transferência de massa dos gases CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> e fixação pela biomassa das microalgas. O desenvolvimento desse estudo foi conduzido em conjunto com a aluna de mestrado Johana Guadalupe Blanco Martinez. Os experimentos foram realizados pelo período de 10 dias em fotobiorreator (FBR) industrial de tubos transparentes de 2,6 m<sup>3</sup> de volume e os gases foram submetidos a uma coluna de troca gasosa de 9 m de altura e diâmetro de 0,384m. Foi utilizada a microalga da espécie Tetradesmus obliguus para o biotratamento. O modelo desenvolvido foi validado e se mostrou representativo para os dados e condições testados. Pôde-se observar que os gases estudados foram biofixados e não inibiram o crescimento das microalgas, que atingiram sua maior produção de biomassa (0,68 g.L<sup>-1</sup>) no dia 7 dos experimentos. Portanto, a utilização de microalgas como agentes biorremediadores de gases de exaustão se mostrou alternativa viável no controle de emissões. O regime permanente de tratamento dos gases foi atingido após 6 horas. O modelo validado demonstra potencial para uso em simulação, controle, projeto e otimização de sistemas com características similares ao apresentado nesse trabalho. Através de análise paramétrica também foi possível realizar a otimização do modelo. A maior eficiência de tratamento das emissões foi atingida com vazão volumétrica de gases de 30000 L.h<sup>-1</sup> e coeficiente de transferência de massa 1. Já o máximo de produção de biomassa foi atingido a uma vazão de 1500 L.h<sup>-1</sup> de cultivo na coluna de fixação.

Palavras-chave: microalgas, emissões, modelagem matemática, combustão

## ABSTRACT

The present work presents the development, adjustment and validation of a mathematical model for the process of fixation of polluting gases generated in the combustion of diesel in a generator. The Volume Element Method (MEV) was used for the mass transfer processes of the CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> gases and fixation by the microalgae biomass. The experiments were carried out for 11 days in an industrial photobioreactor (FBR) of transparent tubes of 2.6 m<sup>3</sup> volulme and the gases were submitted to a gas exchange column of 9 m high and diameter of 0.384 m. The microalgae of the species Tetradesmus obliguus were used for the biotreatment. The developed model was validated and proved to be representative for the data and conditions tested. It was observed that the studied gases were biofixed and did not inhibit the growth of microalgae, which reached their highest biomass production (0.68 g.L<sup>-1</sup>) on day 7 of the experiments. Therefore, the use of microalgae as exhaust gas bioremediation agents has proved to be a viable alternative in the control of emissions. The permanent gas treatment regimen was reached after 6 hours. The validated model demonstrates potential for use in simulation, control, design and optimization of systems with similar characteristics to that presented in this work. Through parametric analysis it was also possible to perform the optimization of the model. The highest treatment efficiency of the emissions was achieved with volumetric gas flow of 30000 Lh<sup>-1</sup> and mass transfer coefficient 1. The maximum biomass production was reached at a flow rate of 1500 Lh<sup>-1</sup> of culture in the fixation column.

Keywords: microalgae, emissions, mathematical modeling, combustion

# LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 – ILUSTRAÇÃO DE CICLONE PARA TRATAMENTO DE GASES DE EXAUSTÃO
FIGURA 02 – ILUSTRAÇÃO DE PREPICITADOR ELETROSTÁTICO DE TUBO27
FIGURA 03 - PROJETO PROPOSTO DE CALDEIRA DE BIOMASSA EM
PEQUENA ESCALA COM VENTILADOR ÚMIDO DE ARRASTO
FIGURA 04 – ILUSTRAÇÃO DE UM ELETROCICLONE
FIGURA 05 – TRÊS PRINCIPAIS SISTEMAS ABERTOS DE PRODUÇÃO DE
MICROALGAS. (A) LAGOAS TIPO PISTA, (B) LAGOA TIPO
CIRCULAR, (C) TANQUE ABERTO
FIGURA 06 – DIFERENTES CONFIGURAÇÕES DE FOTOBIORREATORES
TUBULARES. A) PROTÓTIPO MINI-FOTOBIORREATOR B)
REATOR TIPO AIRLIFT C) FOTOBIORREATOR DE 10 m <sup>3</sup> 36
FIGURA 07 – ATIVIDADES REALIZADAS PELO NPDEAS
FIGURA 08 – FOTOBIORREATOR DE 10 m <sup>3</sup> SITUADO NO NPDEAS. (A)
FOTOBIORREATOR, (B) BOMBA DE CIRCULAÇÃO E
COLUNA DE TROCAS GASOSAS, (C) VISÃO DETALHADA
DOS RAMAIS
FIGURA 09 - RELAÇÃO ENTRE A PRECISÃO E O TAMANHO DOS
MODELOS MATEMÁTICOS
FIGURA 10 – MICROALGA Tetradesmus obliguus UTILIZADA NOS
EXPERIMENTOS
FIGURA 11 – DESENHO ESQUEMÁTICO E FOTOS REAIS DO FBR
UTILIZADO NESSE TRABALHO
FIGURA 12 – GERADOR DAS EMISSÕES UTILIZADAS NESSE TRABALHO
58
FIGURA 13 – COLUNA DE EIXAÇÃO DE EMISSÕES DE GASES DE
COMBUSTÃO 59
FIGURA 14 – SISTEMA DE FILTRAÇÃO

FIGURA 15 –	ESQUEMA DA DIVISÃO DO SISTEMA DE TRANSFERÊNCIA
	DE MASSA ENTRE OS GASES DE COMBUSTÃO E O
	CULTIVO DE MICROALGAS NA COLUNA DE FIXAÇÃO 62
FIGURA 16 –	DESENHO ESQUEMÁTICO DO FOTOBIORREATOR (FBR) 67
FIGURA 17 –	REPRESENTAÇÃO DE UM ELEMENTO DE VOLUME
	GENÉRICO DA COLUNA DE FIXAÇÃO 69
FIGURA 18 –	MEDIÇÕES DE CO2 NA ENTRADA E SAÍDA DA COLUNA DE
	TRATAMENTO DE GASES72
FIGURA 19 –	MEDIÇÕES DE NO2 NA ENTRADA E SAÍDA DA COLUNA DE
	TRATAMENTO DE GASES
FIGURA 20 –	REPRESENTAÇÃO DE UM ELEMENTO DE VOLUME
	GENÉRICO DO FOTOBIORREATOR (FBR) 79
FIGURA 21 –	SIMULAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SAÍDA DO SO2 NO
	TOPO DA COLUNA
FIGURA 22 –	SIMULAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SAÍDA DO NO2 NO
	TOPO DA COLUNA
FIGURA 23 –	SIMULAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SAÍDA DO CO22 NO
	TOPO DA COLUNA
FIGURA 24 –	SIMULAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA NO
	FOTOBIORREATOR EM ESTUDO ANTERIOR
FIGURA 25 –	SIMULAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA NO
	FOTOBIORREATOR
FIGURA 26 –	ANÁLISE PARAMÉTRICA DO TRATAMENTO DE EMISSÕES
	PELA VARIAÇÃO DA VAZÃO VOLUMÉTRICA DOS GASES 84
FIGURA 27 –	OTIMIZAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO DE
	EMISSÕES PELA VARIAÇÃO DA VAZÃO VOLUMÉTRICA DOS
	GASES
FIGURA 28 –	OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOMASSA PELA
	VARIAÇÃO DA VAZÃO VOLUMÉTRICA DO CULTIVO
FIGURA 29 –	OTIMIZAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO DE
	EMISSÕES PELA VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE
	TRANFERÊNCIA DE MASSA (kla)

# LISTA DE TABELAS

TABELA 01 –	EFEITO DOS GASES DE COMBUSTÃO NA SAÚDE HUMANA
TABELA 02 -	TRABALHOS ENCONTRADOS NA LITERATURA
	CORRELATOS AO PRESENTE PROJETO 46
TABELA 03 –	TOLERÂNCIA À TOXICIDADE DE DIFERENTES ESPÉCIES
	DE MICROALGAS A DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE
	CO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> e SO <sub>x</sub>
TABELA 04 -	DIFERERENTES VAZÕES E MÉTODOS DE INJEÇÃO DE
	GASES DE EXAUSTÃO EM CULTIVOS DE DIFERENTES
	ESPÉCIES DE MICROALGAS 49
TABELA 05 –	TRABALHOS DE MODELAGEM MATEMÁTICA DE CAPTURA
	DE GASES DE COMBUSTÃO POR CULTIVO DE
	MICROALGAS
TABELA 06 -	DADOS TÉCNICOS DOS SENSORES TESTO350 60
TABELA 07 –	PARÂMETROS INICIAIS UTILIZADOS NO MODELO
	MATEMÁTICO DA COLUNA DE FIXAÇÃO DE GASES
TABELA 08 -	PARÂMETROS INICIAIS UTILIZADOS NO MODELO
	MATEMÁTICO DO FBR77

# LISTA DE SIGLAS

FBR	_	Fotobiorreator	
IPCC	_	Intergovernmental Panel on Climate Change -	
		Painel intergovernamental de Mudanças Climáticas	
NPDEAS	_	- Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia	
		Autossustentável	
PVC	_	Poli Cloreto de vinila	
SIMEPAR	_	Sistema Meteorológico do Paraná	
WHO	_	World Health Organization - Organização Mundial	
		da Saúde	

# LISTA DE ABREVIATURAS

cél	– Células
g	– Grama
kg	– Quilograma
L	– Litro
m³	– Metros cúbicos
mg	– Miligrama
mL	– Mililitros
°C	– Graus Celsius
CO <sub>2</sub>	<ul> <li>Dióxido de carbono</li> </ul>
d	– Diâmetro
Н	<ul> <li>Constante de Henry</li> </ul>
H⁺	– Hidrônio
$HCO_3^-$	<ul> <li>– Íon bicarbonato</li> </ul>
I <sub>0</sub>	<ul> <li>Intensidade luminosa</li> </ul>
К	<ul> <li>Constante de reação direta</li> </ul>
K2	<ul> <li>Constante de reação inversa</li> </ul>
Ki	<ul> <li>Constante de inibição</li> </ul>
Kla	<ul> <li>Coeficiente de transferência de Massa</li> </ul>
Ks	<ul> <li>Constante de saturação</li> </ul>
m	– Massa
MP	<ul> <li>Modelo de elemento de volume</li> </ul>
NO <sub>2</sub>	<ul> <li>Dióxido de nitrogênio</li> </ul>
$NO_3^-$	– Nitrato
O <sub>2</sub>	– Oxigênio
O <sub>3</sub>	– Ozônio
R	<ul> <li>Constante universal dos gases</li> </ul>
S	– Solubilidade do gás
SO <sub>2</sub>	<ul> <li>Dióxido de enxofre</li> </ul>
SO <sub>x</sub>	<ul> <li>– Óxido de enxofre</li> </ul>
$SO_3^-$	– Sulfito

$SO_4^2$	– Sulfato
t	– Tempo
Т	– Temperatura
Tr	- Transferência de massa
V	– Volume
Vel	- Velocidade

X – Biomassa das microalgas

# LISTA DE SÍMBOLOS

- % Porcentagem
- B Marca Registrada
- $T_{\!_\infty}$  Temperatura ambiente
- [.] Concentração molar da espécie química
- $\Delta$  Variabilidade

# SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	
1.1 INTRODUÇÃO AO TEMA	
1.2 ORGANIZAÇÃO DO DOCUMENTO	
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1 IMPACTOS CAUSADOS PELAS EMISSÕES DE COMBUSTÃO .	
2.2 SISTEMAS DE CAPTURA DE GASES	
2.2.1 Métodos Secos	
2.2.1.1 Ciclones	
2.2.1.2 Precipitadores eletrostáticos	
2.2.1.3 Filtros	
2.2.2 Métodos úmidos	
2.2.2.1 Lavadores	
2.2.2.2 Precipitador Eletrostático Úmido	
2.2.2.3 Ventilador Úmido de Arrasto	
2.2.3 Métodos híbridos	
2.3 MICROALGAS	
2.3.1 Formas de produção de microalgas	
2.3.1.1 Sistemas abertos	
2.3.1.2 Sistemas fechados	
2.4 CULTIVO DE MICROALGAS NO NPDEAS	
2.5 MICROALGAS COMO AGENTES BIORREMEDIADORES	40
2.6 TRABALHOS UTILIZANDO MICROALGAS COMO	AGENTES
BIORREMEDIADORES DE GASES DE EXAUSTÃO	
2.7 MODELAGEM MATEMÁTICA E ENGENHARIA DE SISTEMAS	
2.7.1 Modelo de Elemento de Volume	51
2.7.2 Trabalhos envolvendo modelagem matemática e fixação de	gases de
combustão por microalgas	
3 DESAFIOS E OBJETIVOS	54
3.1 DESAFIOS	
3.2 OBJETIVOS	

3.2.1 Objetivo geral	55
3.2.2 Objetivos específicos	55
4 METODOLOGIA	56
4.1 DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA PILOTO DE TRATAMEN	ITO DE
GASES POR MICROALGAS E OBTENÇÃO DE DADOS EXPERIMENT	AIS
	56
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CRESCIMENTO DAS MICROALGAS F	RENTE
ÀS EMISSÕES DA COMBUSTÃO	60
4.3 REALIZAÇÃO DA MODELAGEM MATEMÁTICA, AJUSTE E VALI	DAÇÃO
EXPERIMENTAL DO SISTEMA	62
4.3.1 Balanço de massa para os componentes no domínio da coluna de	e fixação
	62
4.3.2 Balanço de massa para os componentes no domínio FBR	68
4.3.3 Método Matemático para Análise Paramétrica e Otimização do	Modelo
Desenvolvido	73
4.4 REALIZAÇÃO DE ANÁLISE PARAMÉTRICA E OTIMIZAÇÃO	) PARA
DETERMINAÇÃO DOS IMPACTOS DE PARÂMETROS DE PRO	JETO E
OPERAÇÃO NA RESPOSTA DO SISTEMA	74
4.5 ANÁLISE DE INCERTEZA	74
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
5.1 CONDIÇÕES INICIAIS UTILIZADAS NO DESENVOLVIMENT	O DO
MODELO MATEMÁTICO	76
5.2 TRANSFERÊNCIA DE MASSA DOS GASES DE COMBUSTÃO	ЭΕΟ
CULTIVO DE MICROALGAS	78
5.3 OTIMIZAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO	84
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	88
6.1 CONCLUSÕES	88
6.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
7 REFERÊNCIAS	90
ANEXOS	110

## 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 INTRODUÇÃO AO TEMA

A demanda energética nos dias atuais aumentou exponencialmente. O desenvolvimento tecnológico requer que as matrizes fornecedoras de energia sejam cada vez mais eficientes e numerosas. As fontes convencionais e fósseis de energia, apesar de abundantes, não são renováveis e sua queima acarreta problemas ambientais, como o aquecimento global e a chuva ácida. Capturar os gases resultantes da queima dos combustíveis se mostra importante a fim de diminuir os impactos negativos causados pelos mesmos, tanto para o meio ambiente como para a saúde humana de forma direta. Outro ponto importante refere-se ao controle da emissão de gases promotores do efeito estufa imposto por inúmeros países. O Brasil e vários países da Comunidade Europeia estipulam metas para a redução das emissões. Nesse contexto, a utilização de microlagas se mostra como uma boa alternativa na fixação de gases de exaustão.

As microalgas são microrganismos unicelulares fotossintetizantes de rápido crescimento. Estima-se que para a produção de cada kg de biomassa de microalgas são necessários aproximadamente 1,8 kg de CO<sub>2</sub>. Estudos recentes (relatados ao longo desse trabalho) relatam a alta capacidade que as microalgas tem de fixar o CO<sub>2</sub> (gás carbônico), NO<sub>2</sub> (dióxido de nitrogênio) e SO<sub>2</sub> (dióxido de enxofre), sejam de fontes puras ou de gases de exaustão. Portanto, uma forma de aumentar a produção desse microrganismos seria o fornecimento desses gases aos seus cultivos. Além disso, a fixação e retirada do CO<sub>2</sub> e de outros gases nocivos ao ambiente pelas microlagas configura-se como biorremediação, possibilitando um descarte do resíduo gasoso mais responsável e menos danoso ao ambiente.

A Engenharia de Sistemas e os modelos matemáticos possuem fundamental importância na predição de processos e aperfeiçoamento e otimização dos mesmos. Para aumentar a absorção dos gases de combustão pelas microalgas e também a biomassa produzida é importante o desenvolvimento de modelos matemáticos que levem em consideração as particularidades do sistema de produção de gases, de produção de biomassa e da espécie em questão.

Embora não abundantes na literatura, existem alguns estudos que já abordam a modelagem matemática de sistemas de tratamento de gases de exaustão provenientes da queima de várias fontes combustíveis por microalgas. Porém, em sua maioria, esses trabalhos são apenas demonstrativos e de escala laboratorial, com reatores pequenos e condições controladas. Nesses trabalhos, a difusão dos gases e transferência de massa é realizada diretamente nos cultivos, sem a presença de coluna de troca gasosa e fixação de emissões. Além disso, os modelos levam em consideração apenas o CO<sub>2</sub>, obliterando a importância de outros gases presentes na exaustão.

Nesse contexto, o presente trabalho motivou-se pelo desenvolvimento, ajuste e validação de um modelo matemático que descreva o processo de fixação de gases de exaustão por microalgas em escala industrial. Além disso, investigou-se o possível efeito tóxico das emissões sobre as microalgas e a produção de biomassa ao longo do processo. O desenvolvimento do trabalho descrito e configurado neste documento, por exemplo, em indústrias e unidades emissoras de gases poluentes permite a predição e otimização da fixação dos gases presentes nas emissões na biomassa das microalgas. Desta forma, permite mitigar os efeitos deletérios poluentes e propiciar o cumprimento das metas ambientais estabelecidas.

## 1.2 ORGANIZAÇÃO DO DOCUMENTO

Esse documento encontra-se dividido em 7 seções. A primeira seção apresenta a introdução e a organização do documento. A segunda seção mostra a fundamentação teórica e revisão bibliográfica acerca dos assuntos abordados nessa tese: emissões de combustão e seus impactos, métodos e sistemas de captura de gases, microalgas, formas de produção de microalgas, produção de microalgas no Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável (NPDEAS) da Universidade Federal do Paraná, trabalhos envolvendo microalgas e fixação de gases de emissão, modelagem matemática e trabalhos acerca de microalgas e modelos matemáticos para captura de gases. Na terceira seção demonstra-se os desafios e objetivos propostos. A quarta seção consiste nas metodologias e materiais utilizados nesse trabalho para se obter os resultados, que estão apresentados e discutidos na quinta seção. A sexta parte desse documento apresenta as conclusões a que se permitem chegar por meio desse trabalho e as recomendações para trabalhos futuros. Por fim, a sétima seção conta com as referências bibliográficas utilizadas na confecção desse documento.

# 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 IMPACTOS CAUSADOS PELAS EMISSÕES DE COMBUSTÃO

O processo de combustão apresenta vários inconvenientes de ordem ambiental, variáveis a depender da matéria-prima combustível. Margallo *et al.* (2014) afirmam que durante a queima de combustíveis há a geração de vários poluentes sólidos, como as cinzas, além dos resíduos gerados nas reações de controle da poluição atmosférica.

As cinzas suspensas no ar são de pequenas dimensões e são normalmente caracterizadas por um elevado teor de cloretos e quantidades significativas de poluentes nocivos ao meio ambiente e à saúde dos seres vivos, tais como metais pesados e produtos orgânicos (MARGALLO *et al.*, 2015). Essas cinzas correspondem a 1% a 5% em massa do resíduo original (SABBAS *et al.*, 2003; ANDREOLLA *et al.*, 2008).

Os resíduos gerados no controle da poluição atmosférica são gerados a partir de sistemas de depuração que utilizam a injeção de substâncias alcalinas, como o cal, para a remoção de gases ácidos, particulados e produtos da reação e condensação de gases (ZACCO, *et al.*, 2014). Esses rejeitos são normalmente incorporados às cinzas suspensas no ar, uma vez que ambos são coletados juntos e representam por volta de 2% da massa do resíduo incinerado (CHIMENOS *et al.* 2005). Por fim, as cinzas de fundo apresentam dimensões maiores que as do ar e seu conteúdo possui quantidades significativamente menores de cloretos e outros componentes químicos nocivos (MARGALLO *et al.*, 2014).

As cinzas resultantes da queima de combustíveis também podem apresentar metais pesados, como o mercúrio, chumbo, cádmio, cromo e zinco (BIE *et al.*, 2016). Esses poluentes podem novamente retornar ao ambiente, causando a degradação de lençóis freáticos, solo, água e, ainda, causar poluição secundária na forma de chuva ácida (VOGG *et al.*, 1986; YOUNG *et al.*, 2003).

Além de todos os inconvenientes ambientais já citados até aqui, há de se observar que todo processo que envolva combustão emite gases responsáveis pelo efeito estufa, como o  $CO_2$ ,  $NO_x$  e  $SO_x$ . De acordo com Van Den Hende, Vervaeren e Boon (2012), os gases de combustão contêm mais de 100 substâncias, das quais várias são potencialmente tóxicas e deletérias ao meio-ambiente (por exemplo,  $SO_x$ ,  $NO_x$ , ácido fluorídrico, metais pesados, entre outros). Usinas de produção de energia elétrica através da queima de combustíveis respondem por 87% das emissões de  $SO_x$  e 67% das emissões de  $NO_x$  para a atmosfera (PACKER, 2009). Os gases provenientes da combustão contêm de 3% a 15% (v/v) de  $CO_2$ , a depender da matéria-prima utilizada para queima e do tipo de operação do equipamento (PACKER, 2009).

Entre outros compostos nitrogenados e sulfurados, o NO<sub>2</sub>, NO e SO<sub>2</sub> são considerados os mais danosos ao ambiente e são fontes primárias de poluição atmosférica, causando problemas ambientais tais como formação de chuva ácida, poluição fotoquímica e destruição da camada de ozônio (REZAEI *et al.*, 2015). Já de forma secundária, esses gases ácidos contribuem na formação de aerossóis orgânicos que interferem no clima (KANAKIDOU *et al.*, 2005; XU *et al.*, 2014). Ainda de acordo com Rezaei *et al.* (2015), altas concentrações desses contaminantes causam uma série de problemas de saúde como asma, bronquite, enfisema, inflamação da garganta entre outros.

O CO<sub>2</sub> é uma molécula apolar que apresenta um átomo de carbono ligado covalentemente a dois átomos de oxigênio com vibrações de deformação e alongamento ao redor do núcleo do carbono (JANG *et al.*, 2016). A energia causada por essa vibração se comporta de maneira semelhante aos raios infravermelhos, fazendo com que a molécula absorva esses raios na forma de deformação e energia de estiramento-vibração, resultando no efeito estufa (COX, *et al.*, 2000).

Além disso, os gases provenientes dos processos de combustão podem causar os mais variados problemas de saúde aos seres humanos. A TABELA 01 apresenta de forma esquematizada os impactos dos gases apresentados e efeitos sobre a saúde humana:

Poluente	Impacto	Efeito na saúde humana	
Partículas de SO <sub>2</sub> , NO <sub>X</sub> , PM <sub>10</sub> , PM <sub>2,5</sub>	Mortalidade	Internações cerebrovasculares Insuficiência cardíaca congestiv Bronquite crônica, Tosse crônica em crianças.	
	Morbidade: doenças cardiopulmonares	Sintomas respiratórios inferiores, Tosse em asmáticos	
	Mortalidade	Hospitalização, Consulta de médico.	
SO <sub>2</sub>	Morbidade: doenças cardiopulmonares	Asma, Licença por doença, Atividade restrita.	
0. NO	Mortalidade	Admissões hospitalares respiratórias.	
Composto orgânico volátil (VOC)	Morbidade	Dias de atividade, Ataques de asma, Dias de sintomas.	
	Mortalidade	Insuficiência cardíaca congestiva.	
	Morbidade	Cardiovascular.	
Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos, fuligem de diesel, benzeno, 1,3-	Mortalidade	Câncer.	
butadieno, dioxina, As, Cd, Cr-VI, Ni	Morbidade		
Hg, Pb	Morbidade neurotóxica		

TABELA 1 – EFEITO DOS GASES DE COMBUSTÃO NA SAÚDE HUMANA

FONTE: EXTERN E<sup>1</sup> (2005 apud MARKANDYA, 2007).

## 2.2 SISTEMAS DE CAPTURA DE GASES

Existem processos de captura e sequestro de gases que apresentam grande potencial para redução de sua quantidade na atmosfera (ZHANG *et al.*, 2016). Dentre os requisitos para um sistema eficiente de sequestro de CO<sub>2</sub> e de gases nocivos ao meio ambiente estão a eficácia da tecnologia desenvolvida e utilizada, grande capacidade sequestrante, possibilidade de absorção de grandes quantidades do gás, estabilidade a longo prazo e pouca inércia do meio utilizado, custos operacionais baixos e competitivos e baixa carga ambiental (HERZOG, 2001).

Uma das primeiras tecnologias utilizadas para esse fim foi o sequestro geológico de CO<sub>2</sub>. Tal tecnologia apresenta como característica o sequestro de uma grande quantidade de gás carbônico, porém, o alto custo, os efeitos

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>European Commission. ExternE: **Externalities of Energy: Methodology 2005 Update**. EUR 21951. Brussels: European Commission, 2005.

ambientais adversos e o baixo valor agregado fazem com que novas tecnologias, mais viáveis economicamente e menos agressivas sejam demandadas (HEPPLE e BENSON, 2002; DAMEN, FAAIJ e TURKENBURG, 2006; TSANG, BIRKHOLZER e RUTQVIST, 2008).

A limpeza dos gases de exaustão consiste na remoção de particulados, emissões solúveis em água (como o HCl, HF, SO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>), remoção de NO<sub>x</sub> e outros componentes químicos tóxicos (SING e SHUKLA, 2014). Os métodos de remoção desses componentes nocivos são divididos em três tipos: métodos secos, métodos úmidos e métodos híbridos.

#### 2.2.1 Métodos Secos

Nos métodos secos de remoção de poluentes não há uso de líquidos e podem se pautar no princípio da inércia (ciclones), propriedades eletrostáticas das emissões (precipitadores eletrostáticos), permeabilidade (filtros) entre outros (SING e SHUKLA, 2014).

### 2.2.1.1 Ciclones

Os ciclones são equipamentos comumente utilizados em etapas primárias para a separação do material particulado dos gases da fumaça de exaustão. Os gases de exaustão são submetidos ao equipamento, onde adquirá movimento de rotação. A força centrífuga se encarregará de aderir as partículas na parede do ciclone e, posteriormente, será feita a remoção das mesmas.

Ciclones são eficazes na pré-separação de partículas maiores que 10 µm (LEE, JUNG e PARK, 2008), porém Zenz (2001) e Salcedo *et al.* (2007) afirmam que sob altas temperaturas e pressão até mesmo partículas de 2 µm são eficientemente separadas das emissões, fazendo com que esse processo seja ainda mais atrativo do ponto de vista econômico e energético em

indústrias. A eficiência de ciclones pode superar o índice de 70% para partículas maiores que 5 µm e, à medida que o tamanho das partículas diminui, também diminui a eficiência de separação (YOSHIDA, ONO e FUKUI, 2005; YOSHIDA *et al.*, 2008). A FIGURA 1 mostra a composição de um ciclone tradicional.



FONTE: Adaptado de Singh e Shukla (2014).

#### 2.2.1.2 Precipitadores Eletrostáticos

Precipitadores eletrostáticos são equipamentos que utilizam forças eletrostáticas para expulsar as partículas das emissões gasosas (JAWOREK, *et al.*, 2006). Essas partículas sofrem uma descarga elétrica e passam por uma

região onde há um fluxo de íons gasosos (SING e SHUKLA, 2014). O campo elétrico ao qual as partículas são submetidas provém de eletrodos, responsáveis por manter uma alta tensão elétrica na região do fluxo dos gases iônicos (DARCOVICH, JONASSON e CAPES, 1997).

Esse tipo de tecnologia é amplamente utilizada devido à sua alta capacidade de coleta de partículas e possibilidade de utilização em diferentes tipos de temperatura (CASTLE, 2001; LIND, HOKKINEN e JOKINIEMI, 2003; SHARMA, WALLIN e JENSEN, 2007). Contudo, altas concentrações de cloretos provindos dos gases produzem camadas finas e resistentes de sujidades, diminuindo a eficácia do equipamento (WHITE, 1974; JAWOREK, *et al.*, 2006). Vale ressaltar que existe uma gama vasta de diferentes configurações de precipitadores eletrostáticos. A FIGURA 2 mostra um precipitador eletrostático de tubo.



FIGURA 02 – ILUSTRAÇÃO DE PREPICITADOR ELETROSTÁTICO DE TUBO Saída de gás limpo

FONTE: Adaptado de Jawore3k et al. (2006).

Esse tipo de tecnologia consiste em submeter os gases de exaustão a filtros, normalmente feitos de tecido, fazendo com que haja a retenção do particulado no filtro e os gases fluam. Podem ser utilizados tecidos ou feltros, que por vezes são revestidos por uma membrana porosa, de variados tipos de materiais (como o nylon, teflon, entre outros) (COPPER e ALLEY, 2002).

As principais vantagens na utilização desse processamento é que sua alta eficiência acontece independentemente do tamanho do material particulado e, também, os filtros conseguem remover impurezas gasosas, como o SO<sub>2</sub> e o HCI (SING e SHUKLA, 2014). Já a desvantagem é que o processo tende a se tornar gradativamente lento à medida que o filtro atinja sua saturação (SANZ *et al.*, 2015).

#### 2.2.2 Métodos Úmidos

Como o próprio nome já sugere, os métodos úmidos de limpeza de impurezas utilizam líquido (na maior parte das vezes água) como agente de remoção dos compostos (PILLAI *et al.*, 2009). Um dos problemas apresentados por esses métodos é a disposição final da solução resultante após a retenção dos poluentes, uma vez que ela estará contaminada e deverá ser descartada de maneira adequada. Por isso, é importante a utilização das menores quantidades possíveis de líquido.

#### 2.2.2.1 Lavadores

A tecnologia dos lavadores úmidos é uma das mais utilizadas na indústria para remoção de particulados, gases ácidos e sujidades de gases de exaustão devido à sua simples configuração, fácil manutenção e baixos riscos de incêndios, explosões e erosão (BHAVE, VYAS e PATEL, 2008; DESHWAL *et al.*, 2008). Bhave, Vyas e Patel (2008) relatam em seus estudos uma remoção de até 90% dos poluentes através desse método.

As principais desvantagens desse método são a poluição e o mau cheiro devido à deposição de sais, já que a água é o principal agente de lavagem utilizado (PARK *et al.*, 2005) e os custos envolvidos no tratamento dessa água antes de sua disposição final (KIM *et al.* 2001; MEIKAP, KUNDU e BISWAS, 2002). Outro ponto negativo a se observar é o grande volume de água utilizado para o funcionamento do equipamento.

# 2.2.2.2 Precipitador Eletrostático Úmido

Conhecido como um dos melhores processos de separação, os precipitadores eletrostáticos úmidos se destacam dos precipitadores tradicionais por absorver na fase líquida os poluentes, fazendo com que a camada de sujidades não seja resistente e a performance do equipamento seja maximizada (SING e SHUKLA, 2014). Em tais precipitadores são utilizados eletrodos revestidos por membranas, que podem ser constituídos por sílica, fibra de carbono, entre outros (PASIC, 2001; BAYLESS, *et al.*, 2004). Através desses eletrodos, a água é espalhada de forma mais uniforme através da capilaridade. Isso faz com que menores quantidades de água sejam requeridas e o campo elétrico seja intermitente, uma vez que não há a resistência da camada de sujeira.

### 2.2.2.3 Ventilador Úmido de Arrasto

O sistema de ventilador úmido de arrasto é compacto e robusto e requer pouca manutenção para seu funcionamento. O sistema tem baixo consumo de energia, pois, ao contrário dos dispositivos de limpeza de ar convencionais, há uma queda de pressão insignificante incorrida em sua operação (RIFFAT e MA, 2012). Nesse equipamento, o gás de exaustão passa através do duto de entrada para um ventilador centrífugo. Lá, as partículas são aprisionadas por fibras. Além disso, é também pulverizada água nessas fibras, o que aumenta ainda mais a captura de partículas finas e absorve cloretos, amônia, compostos sulfurados e outros compostos químicos solúveis (SING e SHUKLA, 2014).

Vários estudos recentes buscam aprimorar o desempenho desses equipamentos. Shukla, Abdalla e Riffat (2010) relatam o desenvolvimento de um modelo com baixos custos operacionais e de confecção, alto grau de remoção de partículas pequenas e compostos químicos solúveis em água e quantidades consideravelmente menores de água quando comparados aos lavadores comuns. Ainda de acordo com os autores, o custo do tratamento da água residual também foi reduzido significativamente. Um modelo de proposto de uma pequena caldeira acoplada a um ventilador úmido de arrasto pode ser visto na FIGURA 3.

FIGURA 03 – PROJETO PROPOSTO DE CALDEIRA DE BIOMASSA EM PEQUENA ESCALA COM VENTILADOR ÚMIDO DE ARRASTO



FONTE: Adaptado de Shukla, Abdalla e Riffat (2010)

Os métodos discutidos até o momento apresentam vantagens e desvantagens, conforme exposto. Existe o estudo do desenvolvimento de equipamentos híbridos, juntando os pontos fortes de equipamentos secos e úmidos, como os eletrociclones ou os ciclones de turbilhão. O primeiro nada mais é que um ciclone convencional, com a adição de corrente elétrica para auxiliar o processo de captura de partículas e poluentes. Já o segundo combina o ciclone com um lavador de gases, aumentando a capacidade de separação. Lee, Jung e Park (2008) relatam que esse equipamento tem uma eficácia 6 vezes maior que a de ciclones tradicionais. O esquema de um eletrociclone pode ser conferido na FIGURA 4.



FIGURA 04 – ILUSTRAÇÃO DE UM ELETROCICLONE

FONTE: Adaptado de Jaworek et al. (2006).

#### 2.3 MICROALGAS

Recentemente, a utilização de microalgas como agente biológico filtrante de fumaça de exaustão vem crescendo como objeto de estudo. Esse biotratamento pode ser realizado como uma etapa à parte ou acoplada a outros tipos de processo, como os já discutidos nesse trabalho. Porém, antes de se discutir os aspectos desse tratamento é necessário explanar as características das microalgas, metabolismo, formas de cultivo entre outros aspectos importantes.

Microalgas são microrganismos autotróficos presentes em sistemas aquáticos. Apresentam grande diversidade de formas, características e funções ecológicas e podem também ser economicamente exploradas em diversos campos (CAMPOS, BARBARINO e LOURENÇO, 2010). A partir de 1950 as microalgas começaram a ser utilizadas como fonte de alimento e de substâncias biologicamente ativas (AZEREDO, 2012). Em 1960 iniciou-se seu uso em escalas comerciais com o gênero *Chlorella* e a partir de 1970 as microalgas foram destinadas à aquicultura e outros fins biotecnológicos (SPOLAORE *et al.*, 2006).

Na alimentação, animal e humana, as microalgas representam uma fonte suplementar de proteínas, carboidratos, ácidos graxos, pigmentos naturais (como os carotenoides), vitaminas, entre outras substâncias capazes de enriquecer o valor nutricional dos alimentos e produzir efeitos benéficos à saúde como: melhoria da resposta imune, fertilidade e controle do peso (SPOLAORE *et al.,* 2006; DERNER *et al.,* 2006). Além disso, apresentam atividades probióticas e imunomodulatórias, respostas de melhora na saúde e aparência externa dos animais (SPOLAORE *et al.,* 2006).

Algumas espécies podem ser utilizadas para obtenção de compostos de interesse, como por exemplo, ácidos graxos, ácidos aminados e pigmentos, para indústrias de alimentos, farmacêutica e química (DERNER *et al.,* 2006; CAMPOS, BARBARINO e LOURENÇO, 2010). Os extratos microalgais também podem ser encontrados em produtos para a pele (cremes anti-idades, regenerativos ou refrescantes) (SPOLAORE *et al.,* 2006).

A composição bioquímica das microalgas, concentração total de proteínas, lipídeos e carboidratos, podem variar com as espécies e com as condições de cultivo, como a intensidade da luz, temperatura, nutrientes, agitação, pH e fase de crescimento (BROWN *et al.*, 1997; MIAO e WU, 2004).

O interesse no uso de microalgas para obtenção de biocombustíveis vem crescendo recentemente (CHISTI, 2007). Os biocombustíveis que podem ser obtidos de microalgas são: o biogás, a partir da biodigestão anaeróbia da biomassa microalgal; o biodiesel, a partir do óleo da microalga, e o bio-hidrogênio gasoso produzido fotobiologicamente.

O cultivo desses microrganismos apresenta várias características interessantes quando comparado à cultura dos vegetais superiores, uma vez que possuem maior eficiência fotossintética e podem ser cultivadas em condições que seriam adversas a culturas convencionais (regiões desérticas; águas degradadas, salinas ou salobras, entre outras) (BENEMANN, 1997). Além disso, são eficientes na fixação de CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono) e possuem produtividade maior em biomassa seca quando comparada com espécies vegetais (TEIXEIRA e MORALES, 2006).

Ao final do processo de extração do óleo das microalgas para a produção de biodiesel, a biomassa residual pode ainda ser utilizada na produção de bioetanol, metano ou biofertilizantes devido à sua alta relação nitrogênio/fósforo ou, ainda, pode ser simplesmente queimada para geração de energia em sistemas de cogeração (SINGH e GU, 2010; MATA, MARTINS e CAETANO, 2010).

As espécies de microalgas mais cultivadas nos dias atuais no mundo são: *Chlorela* sp. e *Spirulina* sp., utilizadas principalmente para a suplementação alimentar; *Dunaliela salina*, fonte de caroteno e *Haematococus pluvialis*, para produção e processamento de astaxantina (AZEREDO, 2012).

2.3.1 Formas de produção de microalgas

Vários artigos, trabalhando com a microalga *Scenedesmus,* descreveram modificações bioquímicas e fisiológicas nas células da microalga

em função de alterações no meio de cultivo, ocasionando, desta forma, mudanças nas condições de crescimento e composição da biomassa (McLACHLAN, 1973; NICHOLS, 1973; KIM e GIRAUD, 1989; KIM e SMITH, 2001). Uma grande variedade de meios de cultivo para microalgas foi desenvolvida, podendo ser citados como exemplo o Erdschreiber, Grund, ES, CHU, f/2 e ASP (McLACHLAN, 1973; NICHOLS, 1973). Porém, esses meios apresentam limitações, já que carecem de nutrientes selecionados e necessários para o aumento da produção microalgal em períodos de tempo de longo prazo (KIM e GIRAUD, 1989). O custo do meio de cultivo, em função da sua composição, por muitas vezes é cara, dificultando e encarecendo ainda mais o processo de produção de biomassa como um todo.

Existem vários formatos de produção de microalgas. Os principais tipos de sistemas de produção são: tanque aberto, lagoa tipo pista e fotobiorreatores. Os dois primeiros são sistemas abertos enquanto o último é fechado. Esses sistemas de produção diferem entre si em parâmetros como contaminação, evaporação da água, produtividade, custos de processos e operação, entre outros (CHEN *et al.,* 2009).

#### 2.3.1.1 Sistemas abertos

Tanques abertos simulam o habitat natural das microalgas. Possuem variados formatos, sendo o mais comum o de tipo pista de corrida (PULZ, 2001). Esses sistemas são geralmente constituídos por uma única ou múltiplas unidades conjuntas com agitação produzida por meio de uma roda de pás, hélices ou bombas (CHEN *et al.*, 2009). Uma variação desse sistema são as lagoas tipo pista circulares. A FIGURA 05 mostra as formas de lagoas tipo pista e cultivo de tangue aberto.

Esse modo de cultivo apresenta problemas técnicos devido às características inerentes do sistema. Dentre eles citam-se as significativas perdas de água por evaporação, a difusão de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, altos índices de poluição e contaminação dos cultivos, baixa difusão da luz solar em todo o cultivo, além da grande área requerida para a instalação desses

sistemas (PULZ, 2001). Durante vários anos os sistemas abertos foram os principais meios de cultivo de microalgas (RICHMOND, 1990).

FIGURA 05 – TRÊS PRINCIPAIS SISTEMAS ABERTOS DE PRODUÇÃO DE MICROALGAS. (A) LAGOAS TIPO PISTA, (B) LAGOA TIPO CIRCULAR, (C) TANQUE ABERTO



FONTE: Adaptado de Chen et al (2009).

2.3.1.2 Sistemas fechados

Os sistemas fechados, também conhecidos como fotobiorreatores, possibilitam o controle de quase todos os parâmetros de cultivo e, por consequência, apresentam melhores desempenhos em produção de biomassa de microalga em relação aos sistemas abertos. Dentre eles, pode-se citar: menor risco de contaminação, menores perdas de CO<sub>2</sub>, maior reprodutibilidade de condições e cultivos, controle de temperatura e design variado de acordo com as necessidades e possibilidades disponíveis (PULZ, 1992). A densidade celular alcançada em cultivos realizados em sistemas fechados é alta devido ao controle relativo que se possui do ambiente de cultivo (LEE, 2001; UGWU, AOYAGI e UCHIYAMA, 2008).

Fotobiorreatores tubulares compactos, construídos com vidro transparente, acrílico ou plásticos são os sistemas fechados de produção em massa de microalgas mais comuns e podem ser horizontais, verticais ou inclinados. (UGWU, AOYAGI e UCHIYAMA, 2008). A circulação é realizada por bombas ou pela simples injeção de ar (sistema airlift). A FIGURA 06 demonstra algumas configurações de fotobiorreatores tubulares.



FIGURA 06 – DIFERENTES CONFIGURAÇÕES DE FOTOBIORREATORES TUBULARES. A) PROTÓTIPO MINI-FOTOBIORREATOR B) REATOR TIPO AIRLIFT C) FOTOBIORREAT<u>OR D</u>E 10 m<sup>3</sup>

FONTE: O autor (2013)

As vantagens de fotobiorreatores tubulares são o melhor aproveitamento da luz, contribuindo para um maior crescimento de células e, por consequência, uma concentração celular muito maior quando comparada a sistemas abertos; maior área iluminada e menores índices de contaminação (CHEN *et al.*, 2009). Dentre as desvantagens pode-se ressaltar as quantidades de oxigênio dissolvido e CO<sub>2</sub> ao longo dos tubos e crescimento e adesão das microalgas às paredes dos tubos (CHEN *et al.*, 2009).
Em reatores fechados, as trocas gasosas são dificultadas devido ao longo tempo que as microalgas levam para atingir a coluna de troca de gases. Por isso, as quantidades de  $CO_2$  ao longo dos tubos podem ser insuficientes para a reação de fotossíntese, causando uma diminuição do crescimento microalgal. A alta quantidade de oxigênio nos cultivos acaba por inibir o processo fotossintético e, por consequência, diminui o crescimento de biomassa das microalgas. O excesso de luz gera excesso de elétrons, os quais reagem com o oxigênio produzido na fotossíntese produzindo radicais livres e outros compostos reativos, como o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (MURATA *et al.,* 2007). Além disso, a luz estimula a formação de oxigênio nascente altamente reativo por fotoativação, resultando na perda de atividade fotossintética e morte celular (TRIANTAPHYLIDES *et al.,* 2008; SOUSA *et al.,* 2013).

Os valores relacionados à construção de fotobiorreatores são elevados. Os altos custos de reatores fechados se devem, principalmente, às características dos materiais envolvidos na sua construção (DASGUPTA *et al.,* 2010). Os tubos devem ser transparentes; flexíveis e duráveis; não oferecer toxicidade; resistentes a agentes químicos, metabólitos produzidos pelas microalgas e às condições climáticas (DASGUPTA *et al.,* 2010).

#### 2.4 CULTIVO DE MICROALGAS NO NPDEAS

O Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável (NPDEAS), situado na Universidade Federal do Paraná, cultiva microalgas com a finalidade de produzir óleo e, posteriormente, biodiesel. O objetivo é ser um prédio autossustentável, produzindo toda a energia consumida a partir desses micro-organismos.

O núcleo conta com todas as etapas produtivas, desde a coleta de microalgas e manutenção de cepas até o processamento e produção final do óleo obtido das microalgas. Primeiramente, os micro-organismos são cultivados em escala laboratorial para a produção de pré-inóculo. Gradativamente a produção é escalonada até se estabelecer o cultivo nos fotobiorreatores.

Após a coleta, a biomassa microalgal é seca para posterior extração dos lipídeos. Os resíduos dos cultivos são reaproveitados por meio de um biodigestor para a produção de biogás. A FIGURA 07 mostra através de um fluxograma esquemático todas as atividades realizadas pelo NPDEAS.



FONTE: Adaptado de Satyanarayana; Mariano e Vargas (2011)

Os fotobiorreatores situados no NPDEAS são compostos por tubos de PVC transparentes e cada reator possui volume total de 10 m<sup>3</sup>. Os cultivos são desenvolvidos com meios variados, a aeração é realizada por compressores industriais e a circulação do cultivo é feita por bombas centrífugas. Os fotobiorreatores podem ser observados detalhadamente na FIGURA 08:

FIGURA 08 – FOTOBIORREATOR DE 10 m<sup>3</sup> SITUADO NO NPDEAS (A) FOTOBIORREATOR, (B) BOMBA DE CIRCULAÇÃO E COLUNA DE TROCAS GASOSAS, (C) VISÃO DETALHADA DOS RAMAIS



FONTE: O autor (2013).

Recentemente, o NPDEAS aprovou projeto de pesquisa (CHAMADA MCTI/CT-AGRONEGÓCIO/CT-AMAZÔNIA/CNPg N٥ 48/2013) intitulado "Unidade piloto modular para produção agropecuária sustentável a partir de águas degradadas e resíduos sólidos". O objetivo do projeto consiste na queima do lixo gerado pelo Centro Politécnico da UFPR e geração de energia elétrica. Além disso, se propõe o tratamento das emissões resultantes da queima no incinerador por microalgas e um ganho de produção de biomassa em fotobiorreatores. Esse projeto resultou em pedido de patente intitulado "Sistema de Processamento de Resíduos Sólidos para Geração de Energia Elétrica e Captura de Emissões por Microalgas". As páginas iniciais e o resumo dessa patente podem ser conferidos no ANEXO B. As atividades dessa tese foram desenvolvidas paralelamente ao sistema e processos do tratamento de emissões, com a participação do autor na patente depositada.

#### 2.5 MICROALGAS COMO AGENTES BIORREMEDIADORES

As microalgas possuem a característica de fixar o CO<sub>2</sub> e mitigar as emissões de gases responsáveis pelo aquecimento global (ZHAO *et al.*, 2015) e sua utilização para esse fim é considerada renovável, sustentável e ambientalmente adequada (RINGSMUTH, LANDSBERG e HANKAMER, 2016).

A capacidade de fixação do gás carbônico pelas microalgas fez com que fossem propostos modelos de tratamento de remoção desse gás da fumaça de exaustão de usinas termoelétricas, bem como a diminuição de gases estufa (HELWANI *et al.*, 2012). As microalgas apresentam um bom potencial de crescimento em concentrações de CO<sub>2</sub> na faixa de 10% a 20%, seja proveniente de fontes puras (ONO e CUELLO, 2003, JIANG *et al.*, 2013) ou de gases de exaustão industrial (HAMASAKI *et al.*, 1996; BROWN, 1996; DOUCHA, STRAKA e LIVANSKY, 2005; DOUSKOVA *et al.*, 2009; BORKENSETEIN *et al.*, 2011; KUMAR *et al.*, 2011). A injeção direta da fumaça de exaustão de indústrias reduz os custos de pré-tratamento, porém, expõe as microalgas a condições extremas como altas concentrações de CO<sub>2</sub>, presença em grandes quantidades de compostos químicos inibitórios e altas temperaturas (PIRES *et al.*, 2012).

Em recentes trabalhos a contribuição das microalgas na remoção do CO<sub>2</sub> dos gases de exaustão foi bastante questionada, uma vez que o armazenamento desse gás não é permanente e a eficiência energética do processo é baixa (FERNÁNDEZ *et al.* 2012; GRIERSON, STREZOV e BENGTSSON, 2013). Contudo, a biomassa de microalgas pode ser utilizada como matéria-prima de inúmeros produtos e bioprodutos, como biocombustíveis, fertilizantes, pigmentos, entre outros, agregando valor ao processo e também substituindo uma quantidade equivalente de combustíveis fósseis (FERNÁNDEZ *et al.*, 2012).

A concentração de CO<sub>2</sub> em gases de exaustão é normalmente 400 vezes maior que a atmosférica (LAM e LEE, 2011; McGINN *et al.*, 2011). A taxa de fixação desse gás pelas microalgas é limitada devido aos componentes tóxicos e ácidos presentes nos gases de exaustão (LEE *et al.*, 2002). Porém, aprimorando-se a produção de biomassa de microalgas pela adição de fatores

de crescimento aos cultivos pode fazer com que a resistência aos compostos químicos nocivos e as taxas de fotossíntese sejam aumentadas (TASTAN *et al.*, 2013).

Sabe-se que os compostos sulfurados e nitrogenados presentes na fumaça de exaustão atuam como inibidores do crescimento de microalgas. Esses compostos mais o  $CO_2$  reduzem o pH do meio de cultivo. Uma solução apontada por Maeda *et al.* (1995) é a adição de  $CaCO_3$  aos cultivos para estabilizar o pH e não haver perdas por acidificação.

O gás de combustão compreende tipicamente 9,5 - 16,5% (v/v) de CO<sub>2</sub>, 2 - 6,5% (v/v) de O<sub>2</sub>, CO, 100 – 300 ppm de NO<sub>x</sub>, 280 – 320 ppm de SO<sub>x</sub>, metais pesados e partículas (LEE *et al.*, 2000; LAM, LEE e MOHAMED *et al.*, 2012). O SO<sub>2</sub> é derivado dos SOx, hidrolisados em água e gerando íons H<sup>+</sup>, o que faz com que o pH do meio diminua. O SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e o HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> derivados da hidrólise do SO<sub>2</sub> são compostos inibitórios do crescimento das microalgas. Lam, Lee e Mohamed *et al.* (2012) e Zhao e Su (2014), respectivamente, relatam que concentrações superiores a 60 e 100 ppm inibem completamente os cultivos de quase todas as espécies de microalgas.

Além da concentração, o efeito de inibição causado por  $SO_x$  varia também de acordo com a fonte da fumaça de exaustão. Os gases de exaustão gerados por diferentes indústrias exercem graus diferentes de toxicidade (LAM *et al.*, 2012). De forma mais ampla, os efeitos de inibição dependem das características das espécies de microalgas, das condições de crescimento, das concentrações e da origem dos poluentes (CHEAH *et al.*, 2015). Por isso, sistemas de dessulfurização dos gases são interessantes para não diminuir a taxa de crescimento das algas.

Os compostos nitrogenados (NO<sub>x</sub>) presentes nos gases de exaustão são formados por 5% a 10% (v/v) de NO<sub>2</sub> e 90% a 95% de NO (ZHAO e SU, 2014). As microalgas podem absorver o nitrogênio na forma de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO, N<sub>2</sub> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (VAN DEN HENDE, VERVAEREN e BOON, 2012). Diferentemente do SO<sub>2</sub>, o NO não apresenta impacto direto no crescimento das microalgas, sendo que altas concentrações (acima de 300 ppm) são toleradas e não inibem os cultivos (KUMAR *et al.*, 2010). De acordo com Cheah *et al.* (2015) o NO dissolvido nos gases de exaustão podem servir como fonte alternativa de nitrogênio, uma vez que é facilmente absorvido pelas microalgas. Porém, ainda de acordo com os autores, o efeito positivo desse composto químico é limitado e concentrações muito altas podem interferir de forma negativa nos cultivos, mas não inibindo o crescimento de forma total.

As espécies de microalga *Chlorella* sp. e *Scenedesmus* sp. são as mais proeminentes e que apresentam maior resistência quando submetidas a concentrações de  $CO_2$ ,  $SO_x$  e  $NO_x$ , demonstrando pouca ou nenhuma inibição em seus crescimentos (CHEAH *et al.*, 2015). Cultivos mistos dessas espécies utilizados para o tratamento de resíduo suíno biodigerido apresentaram ganho de produção de biomassa de 30% quando submetidos a gases de exaustão de combustão (DE GODOS, *et al.*, 2010).

A combinação da fixação de  $CO_2$  de gases de combustão e remoção de nutrientes de águas residuais pode fornecer uma alternativa muito promissora às atuais estratégias de captura de  $CO_2$  – esse é também outro importante benefício ambiental desses microrganismos (PIRES *et al.*, 2012). As microalgas podem utilizar águas residuais, como esgotos municipais, industriais e rejeitos orgânicos agrícolas como meio de cultivo para seu crescimento, bem como fonte de nitrogênio, fósforo e outros nutrientes (SAWAYAMA *et al.*, 1995; CONVERTI *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2009).

Portanto, as microalgas são capazes de biofixar  $CO_2$  e remover  $SO_x$  e  $NO_x$  de forma concomitante (HO *et al.*, 2011; VAN DEN HENDE, VERVAEREN e BOON, 2012; KAO *et al.*, 2014). Esse processo pode ser considerado como um tipo de fitorremediação em instalações industriais, uma vez que é uma maneira econômica de pré-tratamento de gases de combustão antes do descarte direto à atmosfera (CHEAH *et al.*, 2015).

## 2.6 TRABALHOS UTILIZANDO MICROALGAS COMO AGENTES BIORREMEDIADORES DE GASES DE EXAUSTÃO

Oloffson *et al.*, (2015) cultivaram microalgas das espécies *Tetraselmis* sp. e *Skeletonema marinoi* em gases de exaustão da indústria de cimento. A fumaça continha um teor de 12% a 15% de  $CO_2$ . As quantidade de  $NO_x$  e  $SO_2$  eram de < 800 mg/Nm<sup>3</sup> e < 50 mg/Nm<sup>3</sup> respectivamente. Os fotobiorreatores

utilizados nos experimentos eram de acrílico e poliestireno com volume de 5,8 L e 4,2 L respectivamente, com regime de luz de 16 horas e 8 horas de escuro. Diariamente um pulso do gás era inserido no tempo de 40 s a 120 s à vazão de 5 L.min<sup>-1</sup> no reator maior e 3 pulsos de 60 s a uma vazão de 1 L.min<sup>-1</sup> no reator menor. O período de cultivo foi de 10 dias. Em seus melhores resultados, a espécie *Tetraselmis* sp. cultivada com gases de exaustão apresentou ganho em biomassa de 25,3% quando comparado aos cultivos controle, onde havia apenas fornecimento de ar atmosférico. Não houve diferença significativa no conteúdo lipídico da biomassa das algas nos dois experimentos.

Além disso, os autores fizeram um comparativo entre cultivos de *Skeletonema marinoi* em fumaça de exaustão da indústria de cimento e cultivos com fornecimento de CO<sub>2</sub> (13,5%) industrial. Ao final dos 10 dias de experimento, as algas cultivadas nos gases de exaustão apresentaram produção de biomassa de 0,81 g.L<sup>-1</sup>, mais que os 0,77 g.L<sup>-1</sup> produzidos nos cultivos com apenas CO<sub>2</sub>. Novamente, não houve diferença significativa do teor de lipídeos nos diferentes cultivos. Os experimentos demonstraram a não toxicidade do gás frente às microalgas.

Lara-Gil, Senés-Guerrero e Pacheco (2016) utilizaram a espécie *Desmodesmus abundans*, selecionada e tolerante a CO<sub>2</sub>, para o tratamento de gases de exaustão também da indústria de cimento. Foi utilizado um fotobiorreator de 3 litros e o regime de iluminação foi constante. O gás continha 25% de CO<sub>2</sub>, 800 ppm de NO e 200 ppm de SO<sub>2</sub> e a vazão utilizada nos experimentos foi de 100 mL.min<sup>-1</sup>. Dois esquemas de aeração foram testados: aeração contínua com os gases de exaustão e 24 horas de aeração com a fumaça seguidos de 24 horas de aeração apenas com ar atmosférico. Controles com a adição de CO<sub>2</sub> industrial também foram realizados. No sistema de aeração contínua com os gases de exaustão, 60 horas após o início dos testes as microalgas foram totalmente inibidas.

Os cultivos com os ciclos de 24 horas de aeração com os gases de exaustão apresentaram uma produção máxima de biomassa da ordem de 1,497 g.L<sup>-1</sup>, superiores ao controle com CO<sub>2</sub> (1,197 g.L<sup>-1</sup>). A taxa de fixação do CO<sub>2</sub> também foi maior nos cultivos com a fumaça (0,416  $\pm$  0,022 gCO2.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>) quando comparado ao controle (0,335  $\pm$  0,015 gCO2.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>). Os autores

também fizeram um comparativo do conteúdo proteico da biomassa de microalgas nas duas condições. Nos cultivos com fumaça, o teor de proteínas foi de  $28,48 \pm 3,27\%$  m/m, também superior ao controle ( $24,33 \pm 3,13\%$  m/m).

Kao *et al.* (2014) utilizaram a microalga *Chlorella* sp. MTF-15 como agente biorremediador da fumaça de exaustão de uma usina de produção de aço. Foram testados 3 tipos de gases, provenientes de 3 tipos de fornos das diferentes etapas de produção do aço. Os 3 gases possuíam de 24% a 26% de  $CO_2$ , 8 a 80 ppm de  $NO_x$  e 15 a 90 ppm de  $SO_2$ . Os experimentos foram realizados em duas etapas: escala laboratorial e escala piloto. Em laboratório os fotobiorreatores possuíam volume de 1 L, a injeção de gás era de 0,2 vvm e foram testadas diluições de 1, 1/2, 1/4 e 1/8 da fumaça em ar durante 7 dias. Foram realizados controles com  $CO_2$  puro na diluição de 3%, 6%, 12,5% e 25% e apenas ar atmosférico. Os experimentos em escala piloto consistiram em fotobiorreatores de 50 L, com injeção dos gases durante 12 horas pelo período de 3 meses. Foram repetidos os melhores resultados obtidos em laboratório. Nos experimentos laboratoriais, o melhor resultado atingido foi de 2,855 g.L<sup>-1</sup> de concentração final de biomassa, resultado aproximadamente 3 vezes maior do que os cultivos que continham apenas ar atmosférico.

O teor lipídico dos cultivos realizados nos diferentes gases e diferentes diluições variou de 21,5% a 41,6%. O cultivo controle, apenas com ar, apresentou teor de 34%. Os melhores percentuais de remoção dos gases foram de 50% para o  $CO_2$ , 95% para o  $NO_x$  e 93% para o  $SO_2$ . Quando repetidos os melhores resultados nos experimentos em escala piloto, a concentração final de biomassa atingida foi de 1,555 g.L<sup>-1</sup>, evidenciando a dificuldade que se tem quando do escalonamento dos processos.

Li *et al.* (2011) testaram a microalga mutante *Scenedesmus obliquus* WUST4 (tolerante aos gases) em cultivos aerados com gás de exaustão de forno de coque de uma indústria na China. Após a seleção, os autores utilizaram reatores de 5 L com injeção de  $CO_2$  a 20% e 0,2 vvm para a comprovação da eficácia de fixação do gás. O regime de iluminação foi contínuo. Nesse experimento, ao final de 10 dias, o melhor resultado de produção de biomassa foi de 0,971 g.L<sup>-1</sup> e 63,4% de remoção do  $CO_2$ .

Posteriormente, os autores utilizaram fotobiorreatores de metilmetacrilato do tipo airlift com volume de 100 L para avaliar a

biorremediação dos gases. O gás, antes de ser submetido às algas, passou por processos de pré-tratamento como resfriamento e remoção de cinzas. Os cultivos foram aerados no intervalo de 0,05 vvm a 0,5 vvm. A concentração de  $CO_2$  foi ajustada entre as diluições de 6% a 18% para investigação do valor ótimo. A composição da fumaça consistia em 18% de  $CO_2$ , 200 ppm ou menos de  $SO_x$  e 150 ppm de  $NO_x$ . Segundo os autores, a composição desse gás é similar a de gases gerados na queima de carvão em usinas termoelétricas. Os resultados mostraram que as microalgas precisam se adaptar ao meio em que estão inseridas. Nos dois primeiros dias de cultivo, apenas 5% do  $CO_2$  foi tratado, ao passo que ao final do 17º dias 64% do gás foi removido do meio de cultivo. Além disso, os autores identificaram a diluição de 12% do  $CO_2$  do gás em ar e vazão de 0,1 vvm como os melhores parâmetros para sua fixação. A taxa de remoção do gás nessas configurações foi em torno de 65%. Esse trabalho evidencia a capacidade de biofixação do gás carbônico pelas microalgas, seja ele puro ou em gases de exaustão.

Zhao *et al.* (2015) investigaram a possibilidade de cultivo de 3 diferentes espécies de microalgas (*Chlorella* sp., *Isochrysis* sp. e *Amphidinium carterae*) em uma simulação de gás de exaustão feito em laboratório. O experimento foi realizado em fases. Na primeira fase, as três espécies foram cultivadas por 7 dias em fotobiorreatores do tipo coluna com aeração composta apenas por CO<sub>2</sub> (15%) e N<sub>2</sub> (85%), sem a presença de gases tóxicos e vazão de 0,2 vvm. Com isso, foi possível identificar a espécie mais eficiente para a remoção de gás carbônico. Ao final dos 7 dias, a espécie *Chlorella* sp. atingiu a concentração de biomassa de 1,493 g.L<sup>-1</sup>, *Isochrysis* sp. alcançou 1,080 g.L<sup>-1</sup> e o pior desempenho foi da espécie *Amphidinium carterae*, com uma concentração de apenas 0,016 g.L<sup>-1</sup>, mostrando a não adaptação dessa espécie às condições impostas. Com isso, a espécie *Chlorella* sp. foi escolhida para a realização das próximas fases do experimento.

Na próxima etapa, as microalgas (*Chlorella* sp) foram submetidas a 3 diferentes concentrações de  $CO_2 - N_2$  na aeração (10% - 90%, 15% - 85%, 20% - 80%, respectivamente) para a investigação da melhor configuração de fixação do  $CO_2$  e consequente maior produção de biomassa. Foi constatado que a menor concentração de gás carbônico (10%) apontou o melhor resultado, com concentração final aos 7 dias de experimento de 2,025 g.L<sup>-1</sup>,

contra 1,493 g.L<sup>-1</sup> na diluição de 15% e 1,170 g.L<sup>-1</sup> na diluição de 20%. Nota-se uma crescente inibição à medida em que se aumenta a proporção de  $CO_2$  no gás.

A terceira fase consistiu em se adicionar aos cultivos gases e componentes tóxicos tipicamente presentes em gases de exaustão. Durante 7 dias avaliou-se os efeitos do SO<sub>2</sub> (0, 100 e 250 ppm), NO (0, 100 e 250 ppm) e do metal pesado mercúrio (0, 10 µg, 20 µg e 30 µg). Notou-se forte influência negativa do dióxido de enxofre. Na menor concentração, 100 ppm, houve uma diminuição da produção final de biomassa de 1,493 g.L<sup>-1</sup> para 0,593 g.L<sup>-1</sup>. Na concentração de 250 ppm houve inibição quase total dos cultivos. O efeito negativo do NO também foi notado, porém de forma menos intensa se comparado ao SO<sub>2</sub>. Com a injeção de 100 ppm, a concentração final de biomassa caiu de 1,493 g.L<sup>-1</sup> para 1,223 g.L<sup>-1</sup>. Aumentando-se a concentração para 250 ppm, o valor de biomassa atingiu o índice de 0.855 g.L<sup>-1</sup>. Por fim, estudou-se o efeito do mercúrio nos cultivos. Pequenas guantidades desse metal pesado já são responsáveis por uma inibição considerável na produção de biomassa. 10 µg já são suficientes para diminuir a quantidade de biomassa praticamente à metade (1,493 g.L<sup>-1</sup> para 0,788 g.L<sup>-1</sup>). Já entre 10  $\mu$ g e 30  $\mu$ g não há uma diferença grande no efeito inibitório, com produção final de 0,615  $g_{L^{-1}}$  para a maior quantidade de Hg.

A TABELA 2 traz de forma esquemática alguns trabalhos encontrados na literatura relacionados ao assunto tratado nesse estudo:

ESPÉCIE	EMISSÃO	FBR	MEIO DE CULTIVO	ILUMINAÇÃO	REFERÊNCIA
Scenedesmus sp.	Queima de carvão	Lagoa (25 L)	Artificial + fatores de crescimento	Artificial 24 horas	Tastan e Tekinay (2016)
Desmodesmus abundans	Indústria de cimento	Fotobiorreator customizado – 1 L	BG11 modificado	Artificial 24 horas	Lara-Gil, Senés- Guerrero e Pacheco (2016)
Scenedesmus quadricauda, Chlorella vulgaris e Botryococcus Braunii	Queima de carvão	Frascos de 500 mL	Esgoto e BD11 adicionado de glucose	Artificial 24 horas	Kandimalla, Desi e Vurimindi (2016)
Tetraselmis sp. e Skeletonema marinoi	Indústria de cimento	Airlift – 5,8 L e 4,2 L	Artificial Guillard f/2	Artificial 16 horas	Oloffson <i>et al.</i> , (2015)

TABELA 2 – TRABALHOS ENCONTRADOS NA LITERATURA CORRELATOS AO PRESENTE PROJETO

continua

## TABELA 2 – TRABALHOS ENCONTRADOS NA LITERATURA CORRELATOS AO PRESENTE PROJETO

				C	continuação
ESPÉCIE	EMISSÃO	FBR	MEIO DE CULTIVO	ILUMINAÇÃO	REFERÊNCIA
Chlorella sp.	Gás de exaustão artificial	Coluna 1 L	F/2	Artificial 24 horas	Zhao <i>et al.</i> (2015)
Nannochloropsis oculata	Usina termoelétrica a carvão	Lagoa tipo pista de corrida 1191 m <sup>2</sup> e 310 m <sup>3</sup>	Artificial	Natural	Cheng <i>et al.</i> (2015)
Chlorella sp. MTF-15	Indústria do aço	Coluna 1 L e 50 L	F/2 Modificado	Natural	Kao <i>et al.</i> (2014)
Desmodesmus abundans e Scenedesmus sp.	Gás de exaustão artificial	Erlenmeyer 27,5 mL	BD11	Artificial 24 horas	Lara-Gil, Álvarez e Pacheco (2014)
Nannochloropsis limnetica	Gás de combustão de casca de arroz	Coluna	ND	ND	Ronda <i>et al.</i> (2014)
Nannochloropsis oceanic KA2	Gás de exaustão	Lagoa tipo pista de corrida 8000 L	ND	Natural	Zhu <i>et al.</i> (2014)
Scenedesmus dimorphus	Gás de exaustão	Coluna 0,1 L	ND	Artificial 24 horas	Jiang <i>et al.</i> (2013)
Chlorella sp., Synechocystis sp. PCC 6803, e Tetraselmis suecica)	Combustão de gás natural	Frascos 200 mL	Artificial, BG11 e ASP2	Artificial 24 horas	He, Subramanian e Tang (2012)
Scenedesmus obliquus WUST4	Forno de coque	Airlift 100 L	SE	Artificial 24 horas	Li <i>et al.</i> (2011)
Chlorella sp. MTF-7	Forno de coque	Coluna 50 L	F/2 modificado	Natural	Chiu <i>et al.</i> (2011)
Chlorella emersonii	Gás de exaustão	Airlift 5,5 L	ND	Artificial 24 horas	Borkenstein <i>et</i> <i>al.</i> (2011)
Chlorella sp.	Usina de cogeração	Coluna 300 L	Artificial	Natural	Kastanek <i>et</i> <i>al.</i> (2010)
Scenedesmus sp., Chlorella sp., Nitzschia sp., Chlamydomonas sp., Oocystis sp. e Protoderma sp.	Combustão de gás natural	Lagoa	ND	ND	De Godos <i>et</i> <i>al.</i> (2010)
Scenedesmus sp.	Gás de exaustão	Lagoa tipo pista de corrida 20000 L	ND	Natural	De Godos <i>et al.</i> (2010)
Chlorella vulgaris	Gás de exaustão	Coluna 0,3 L	ND	Artificial 24 horas	Douskova et al. (2009)
Chlorella sp.	Combustão de gás natural	Biofilme 55 m <sup>2</sup>	Artificial	Natural	Doucha, Straka e Lívanský (2005)

#### TABELA 2 – TRABALHOS ENCONTRADOS NA LITERATURA CORRELATOS AO PRESENTE PROJETO

ESPÉCIE	EMISSÃO	FBR	MEIO DE CULTIVO	ILUMINAÇÃO	REFERÊNCIA
Nannochloropsis salina	Gás de exaustão	Lagoa tipo pista de corrida 600 L	ND	Natural	Matsumoto <i>et</i> <i>al.</i> (1997)
Monoraphidium minutum	Gás de exaustão	ND 0,3 L	ND	Artificial 24 horas	Zeiler <i>et al.</i> (1995)

continuação e conclusão

FONTE: O autor (2017)

As TABELAS 3 e 4 trazem informações acerca da quantidade de  $CO_2$ ,  $NO_x$  e  $SO_x$ , além da vazão de gases de exaustão utilizada nos trabalhos pesquisados na literatura.

TABELA 3 – TOLERÂNCIA À TOXICIDADE DE DIFERENTES ESPÉCIES DE MICROALGAS A DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CO<sub>2</sub>, NOx e SO<sub>x</sub>

		3		2,	X	
ESPÉCIE	EMISSÃO	CO <sub>2</sub> (%)	NO <sub>x</sub> (ppm)	SO <sub>x</sub> (ppm)	INIBIÇÃO	REFERÊNCIA
Chlorella sp.	Usina de cogeração	8 – 10,2	38	3,8	Não inibida	Kastanek <i>et al.</i> (2010)
Chlorella sp.	Combustão de gás natural	6 – 8	37	-	Não inibida	Doucha, Straka e Lívanský (2005)
Nannochloropsis limnetica	Gás de combustão de casca de arroz	10	-	25	Inibida	Ronda <i>et al.</i> (2014)
<i>Chlorella</i> sp. MTF- 15	Indústria do aço	25	70 – 80	80 – 90	Leve inibição	Kao <i>et al.</i> (2014)
Chlorella sp. MTF- 7	Forno de coque	23	78	87	Não inibida	Chiu <i>et al.</i> (2011)
Scenedesmus obliquus WUST4	Forno de coque	18	150	200	Não inibida	Li <i>et al.</i> (2011)
Scenedesmus sp., Chlorella sp., Nitzschia sp., Chlamydomonas sp., Oocystis sp. e Protoderma sp.	Combustão de gás natural	7,5	77	-	Não inibida	De Godos <i>et al.</i> (2010)
Chlorella vulgaris	Simulação de gás de combustão de carvão	12	100	60	Não inibida	Radmann <i>et al.</i> , 2011
Synechococcus nidulans	Simulação de gás de combustão de carvão	12	100	60	Inibida	Radmann et al. (2011)
Dunaliella tertiolecta	Simulação de gás de exaustão	15	300	-	Não inibida	Nagase et al. (2001)

FONTE: O autor (2017)

ESPÉCIE	VAZÃO DO GÁS DE EXAUSTÃO (vvm)	FBR	CO <sub>2</sub> (%)	MÉTODO DE INJEÇÃO	BIOMASSA FINAL (g.L <sup>-1</sup> )	REFERÊNCIA
Chlorella vulgaris	0,83	Coluna 0,3 L	10 - 13	Injeção contínua; Gás de combustão puro	13,5	Douskova <i>et</i> <i>al.</i> (2009)
<i>Chlorella</i> MTF- 15	0,2	Coluna 1 L	23 – 27	Injeção contínua; Gás de combustão diluído a 50%	2,86	Kao <i>et al.</i> (2014)
<i>Chlorella</i> sp. MTF-15	0,2	Coluna 1200 L	23 – 27	Injeção não contínua; Gás de combustão diluído a 50%	1,56	Kao <i>et al.</i> (2014)
Nannochloropsis oceanic KA2	0,02	Lagoa tipo pista de corrida 8000 L	13	Injeção não contínua; Gás de combustão puro	0,32	Zhu <i>et al.</i> (2014)
Monoraphidium minutum	0,05	ND 0,3 L	13,6	Injeção não contínua; Gás de combustão puro	1,70	Zeiler <i>et al.</i> (1995)
Scenedesmus dimorphus	0,25	Coluna 0,1 L	15	Injeção não contínua; Gás de combustão puro	3,63	Jiang <i>et al.</i> (2013)
<i>Chlorella</i> sp. MTF-7	0,05	Coluna 50 L	25	Injeção não contínua; Gás de combustão puro	2,80	Chiu e <i>t al.</i> (2011)

TABELA 4 – DIFERERENTES VAZÕES E MÉTODOS DE INJEÇÃO DE GASES DE EXAUSTÃO EM CULTIVOS DE DIFERENTES ESPÉCIES DE MICROALGAS

FONTE: O autor (2017)

## 2.7 MODELAGEM MATEMÁTICA E ENGENHARIA DE SISTEMAS

A Engenharia de Sistemas é o ramo da engenharia que estuda todos os fenômenos e processos que estão conectados em um sistema. O tratamento

de gases poluentes, por microalgas ou não, é um exemplo e pode ser abordado através dessa óptica. Além disso, a otimização dos processos requer a utilização da Engenharia de Sistemas através de simulações e de modelos matemáticos que tentam descrever a realidade (BALDWIN e SAUSER, 2009).

Em sistemas que envolvem a matéria utiliza-se a otimização termodinâmica. Para tal, leva-se em consideração grandezas físicas tais como a transferência de calor, temperatura, transferência de massa, umidade, entre outras a serem definidas (DILAY et al., 2014), visando a redução de custos e impactos ambientais e o incremento da eficiência do processo. É fundamental confrontar os dados experimentais com as simulações teóricas realizadas para efeito de comparação e validação do modelo que está sendo proposto. As simulações teóricas se fundamentam em alguns métodos como Modelo de Elemento de Volume (MEV), Método de Elementos Finitos (MEF), Método de Volume Finito (MVF), Método de Diferença Finita (MDF) e tantos outros que podem ser utilizados para tal finalidade (VARGAS e ARAKI, 2017).

A precisão dos modelos matemáticos varia conforme a complexidade dos modelos propostos e das equações que os compõem. Equações de alta ordem são mais complexas e englobam muitos parâmetros. Os modelos compostos por tais equações são mais precisos, porém o tempo envolvido nas simulações pode chegar a semanas e meses. Já os modelos compostos por equações de baixa ordem são menos eficientes em retratar a realidade, porém são mais práticos e rápidos. Portanto, modelos intermediários são os mais indicados quando se leva em consideração a relação tempo vs retrato da realidade (SHAPIRO, 2003). A FIGURA 09 mostra a relação entre a precisão e o tamanho dos modelos matemáticos:



FIGURA 09 – RELAÇÃO ENTRE A PRECISÃO E O TAMANHO DOS MODELOS MATEMÁTICOS

FONTE: Adaptado de Dilay (2014)

#### 2.7.1 Modelo de Elemento de Volume

O Modelo de Elemento de Volume (MEV) é um método aplicado a sistemas físicos, consiste em um sistema de três dimensões e é considerado de ordem reduzida (VARGAS et al., 2001). Os elementos de volume interagem com cada elemento de volume vizinho. Pode ser utilizado para descrever modelos complexos. A realização da modelagem matemática por esse método é dividida em etapas. Primeiramente é feita a escolha do sistema e dos parâmetros a se modelar; após, faz-se a esquematização do sistema; determinação de hipóteses simplificadoras; elaboração das equações diferenciais algébricas, parciais ou ordinárias; identificação das variáveis desconhecidas e parâmetros afim de se chegar à solução; definição do código computacional; realização de ajustes e validação através da comparação do modelo com os dados experimentais obtidos (VARGAS, 2013).

2.7.2 Trabalhos envolvendo modelagem matemática e fixação de gases de combustão por microalgas

Como já discutido na revisão bibliográfica, é possível desenvolver modelos matemáticos a fim de descrever os processos de fixação de gases de combustão por microalgas. Esse tipo de estudo é importante para prever o comportamento dos cultivos de microalgas frente aos gases aos quais serão submetidos. Além disso, um modelo eficiente pode ajudar a otimizar os processos envolvidos. Em consulta à literatura pode-se encontrar alguns trabalhos envolvendo modelagem matemática, microalgas e fixação de gases de combustão. Esses trabalhos estão demonstrados de forma esquematizada na TABELA 05:

Referencia	Objetivo	Fonte dos gases	Gás avaliado	Espécie de microalga	Volume do reato (L)	Conclusão
HE et al., 2013	Modelagem e otimização do crescimento de microalgas utilizando gás de combustão.	Combustão de GNV	co2	Chlorella sp.	0,2	Maior crescimento das microalgas expostas a gases de combustão
VALIORGUE et al., 2014	Determinação de expressão que modele a influência das transferências de massa de CO <sub>2</sub> no cultivo de microalga.	CO <sub>2</sub> sintético	CO2	Neochloris oleoabundans	117	Relação representativa entre os dados experimentais e os resultados preditos pela modelagem
RONDA et al., 2014	Desenvolvimento de modelo matemático para o crescimento de microalgas com efeito do gás de combustão.	Combustão da casca de arroz	SO <sub>x</sub> , CO <sub>2</sub>	Nannochloropsis limnetica	30	O modelo foi calibrado com a condição de 12 % de CO₂ e 25 ppm de SO <sub>X</sub> com taxa de fluxo de 3 L.min <sup>⁻1</sup>
PRADHAN et al., 2015	Modelagem e validação experimenta do crescimento de microalgas sob o efeito de CO <sub>2</sub> e a intensidade da luz.	CO <sub>2</sub> sintético	CO2	Rhizoclonium hieroglyphicum	1,8	A injeção de 25 % de CO <sub>2</sub> no cultivo demonstrou bom rendimento de crescimento das microalgas, tanto no modelo quanto na validação experimental.
FERNÁNDEZ et al., 2016	Validação e calibração de um modelo matemático de fenômeno biológico e transferência de massa no cultivo de microalgas	Ar do ambiente	CO2	Scenedesmus almeriensis	23,5	O modelo foi calibrado e validado em fotobiorreator aberto, limitando-se a condições de temperatura na perda por evaporação.
GARCÍA- CUBERO et al., 2017	Realização de experimentos e desenvolvimento de modelo matemático sobre o crescimento de microalgas pelo consumo de gás de combustão	Gás de combustão simulado	CO2	Scenedesmus vacuolatus	0	Maior geração de biomassa de Scenedesmus vacuolatus com relação às outras 8 espécies cultivadas

TABELA 5 – TRABALHOS DE MODELAGEM MATEMÁTICA DE CAPTURA DE GASES DE COMBUSTÃO POR CUI TIVO DE MICROAI GAS

FONTE: Adaptado de Martinez (2018)

#### **3 DESAFIOS E OBJETIVOS**

#### 3.1 DESAFIOS

Após a identificação do problema e da demanda até aqui apresentados, ressalta-se o fato de, de acordo com a revisão bibliográfica, a literatura não apresentar trabalhos de tratamento de gases de combustão por microalgas em escala industrial, apenas laboratorial. Além disso, nos trabalhos que envolvem modelagem matemática dos processos, apenas o CO<sub>2</sub> é investigado, sendo os outros gases ignorados no modelo. O SO<sub>2</sub> e o NO<sub>2</sub> são importantes componentes dos gases de combustão e podem interferir no comportamento das microalgas. Nos trabalhos relatados, os modelos de transferência de massa do CO<sub>2</sub> são desenvolvidos para a difusão direta no meio de cultivo, e não em uma coluna de troca gasosa e fixação. Também, em estudo anterior (MARTINEZ, 2018) realizado conjuntamente com o autor desse trabalho, o modelo matemático desenvolvido não foi ajustado e validado. Após listados esses itens e o que foi relatado na revisão bibliográfica, identificou-se os seguintes desafios:

- A necessidade de desenvolvimento de modelos matemáticos que envolvam a presença de SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub>, além do CO<sub>2</sub>;
- b) Falta de modelos de equipamentos e processos de fixação de gases de combustão por microalgas em escala industrial;
- Modelagem da transferência de massa em coluna de fixação, em que há maior aproveitamento de transferência;
- Ajuste e validação do modelo matemático desenvolvido;
- e) Realização de análise paramétrica para se identificar de forma mais precisa o comportamento dos cultivos e melhor desempenho do modelo.

#### 3.2 OBJETIVOS

3.2.1 Objetivo Geral

Aperfeiçoamento e validação de um modelo matemático existente de um sistema industrial de fixação por microalgas de emissões de combustão de um motogerador.

Após a definição do objetivo geral a partir dos desafios identificados, baseados na revisão da literatura, definiram-se os seguintes objetivos específicos para atingir o objetivo geral:

#### 3.2.2 Objetivos Específicos

- a) Desenvolvimento de sistema piloto de tratamento de gases por microalgas e obtenção de dados experimentais;
- b) Caracterização do crescimento das microalgas frente às emissões da combustão
- Realização da modelagem matemática, ajuste e validação experimental do sistema;
- Realização de análise paramétrica para determinação dos impactos de parâmetros de projeto e operação na resposta e otimização do sistema.

#### 4 METODOLOGIA

Esse trabalho foi desenvolvido em conjunto com a aluna de mestrado Johana Guadalupe Blanco Martinez (MARTINEZ, 2018) no NPDEAS. A aluna utilizou todo o aparato instrumental e operacional desenvolvido pelo autor do presente trabalho. Está aqui representada a continuação do estudo e o aperfeiçoamento dos resultados obtidos, bem como o ajuste e validação do modelo matemático desenvolvido. Além disso, no presente estudo também foi realizada a análise paramétrica e otimização do modelo matemático desenvolvido.

# 4.1 DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA PILOTO DE TRATAMENTO DE GASES POR MICROALGAS E OBTENÇÃO DE DADOS EXPERIMENTAIS

Os cultivos com a microalga *Tetradesmus obliquus* (mostrada na FIGURA 10) foram realizados em escala piloto (FBR) com volume de 2,6 m<sup>3</sup>. A microalga *Tetradesmus obliquus* utilizada nesse trabalho foi isolada e obtida a partir da água da rede de abastecimento local. Em teste hidrostático realizado nos fotobiorreatores do NPDEAS, na Universidade Federal do Paraná, sem qualquer adição de nutrientes ou inoculo, essa espécie de microalga foi naturalmente selecionada. Como fonte de nutrientes utilizou-se meio de cultivo CHU (CHU, 1942). O inóculo de microalgas continha 170  $\pm$  2,64 x 10<sup>4</sup> células.mL<sup>-1</sup>. Os experimentos foram realizados pelo período de 10 dias.



FIGURA 10 – MICROALGA Tetradesmus obliguus UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS

FONTE: o autor (2018)

O FBR utilizado consiste em um sistema fechado composto por tubos de PVC transparente de 50 mm arranjados de forma vertical em 14 ramais, com volume total de 10 m<sup>3</sup>. O equipamento é registrado sob a patente US20170073622A1 (VARGAS, 2016). Para os experimentos desse estudo, foi utilizado apenas um ramal do sistema, totalizando 2,6 m<sup>3</sup>.

O sistema conta com um compressor de gases para injeção de ar à vazão de 56,54  $\pm$  1 L.min<sup>-1</sup>, necessário para a aeração e degaseificação dos cultivos. Isso se dá pela necessidade da retirada de oxigênio produzido pelas microalgas no processo de fotossíntese e também para suplementação do CO<sub>2</sub> consumido no processo. Isso garante que a produção de biomassa não seja interrompida. No topo do fotobiorreator há uma caixa de 2 m<sup>3</sup> que funciona como reservatório. Dentro dela há uma bomba submersa de potência 1 HP que garante a circulação do cultivo pelos ramais até a caixa.

A FIGURA 11 mostra um desenho esquemático e fotos reais do FBR utilizado:



FONTE: adaptado de Martinez (2018)

O gerador utilizado para fornecer as emissões utilizadas nesse trabalho é da marca MAQUIGERAL, modelo MAQ 12w e pode ser visto na FIGURA 12. O equipamento fornece energia à potência de até 55 kVA e pode operar por até 200 horas por ano. O gerador possui motor MWM D229/4 a diesel de quatro litros de capacidade (Manual Maquigeral MAQ 12W, 2016) e suas características técnicas podem ser vistas no ANEXO C. O combustível utilizado nos experimentos foi diesel S10.



FIGURA 12 – GERADOR DAS EMISSÕES UTILIZADAS NESSE TRABALHO

FONTE: Adaptado de Finger (2018)

A coluna de fixação de emissões utilizada nesse estudo é cilíndrica e construída em aço inoxidável (FIGURA 13). Possui 9 metros de altura e 0,384 m de diâmetro. A coluna internamente é dividida em 18 chicanas para aumentar o contato do cultivo com os gases de exaustão. O fluxo de circulação do cultivo dentro da coluna é de 2910 ± 225,4 L.h<sup>-1</sup> e dos gases de exaustão de 504000 ± 15120 L.h<sup>-1</sup>. Os fluxos são direcionados contracorrente. O contato entre os compostos químicos das fases gasosa e líquida faz com que haja dissolução dos gases. Isso justifica a menor concentração desses na saída da coluna. A velocidade dos gases foi determinada com anemômetro ICEL AN-3030, com especificação técnica de escala de velocidade de 1,00 - 25,00 m.s<sup>-1</sup> (ICEL, 2016).



FIGURA 13 - COLUNA DE FIXAÇÃO DE EMISSÕES DE GASES DE COMBUSTÃO

FONTE: Adaptado de Martinez (2018)

Para a medição das quantidades e concentrações dos gases foi utilizado analisador de gases da marca texto, modelo 350 (Testo SE &Co. KGaA, 2016). Tal analisador é formado por duas unidades. A primeira unidade é de controle e registro dos dados. Já a segunda conta com seis sensores para medição de diferentes gases. A medição de  $CO_2$  e  $O_2$  é realizada através de sensor infravermelho. Os outros gases são aferidos por sensores eletroquímicos. O tempo de medição dos gases é de 40 s e os resultados são expressos em % para as medições por infravermelho e em ppm para as medições eletroquímicas. A velocidade dos gases foi medida em anemômetro modelo ICEL AN-3030, de especificação de escala de velocidade de 1,00 - 25,00 m.s<sup>-1</sup> com uma exatidão de ± 3 % + 0,20 (ICEL, 2016). As especificações técnicas dos sensores utilizados no analisador de gases estão expressas na TABELA 06:

Gás medido	Faixa de medição	Exatidão
CO <sub>2</sub>	0 a +50 vol.%	±0,3 vol.% + 1 % do vm (0 a 25 vol.%)
		±0,5 vol.% + 1,5 % do vm (25 a 50 vol.%)
SO <sub>2</sub>	0 a +5000 ppm	±5 % do vm (+100 a +2000 ppm) ±10 % do vm (+2001 a +5000 ppm) ±5 ppm (0 a +99 ppm)
NO <sub>2</sub>	0 a +500 ppm	±5 % do vm (+100 a +500 ppm) ±5 ppm (0 a +9,99 ppm)

TABELA 06 – DADOS TÉCNICOS DOS SENSORES TESTO350

FONTE: Testo (2016).

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CRESCIMENTO DAS MICROALGAS FRENTE ÀS EMISSÕES DA COMBUSTÃO

A determinação de biomassa seca (g.L<sup>-1</sup>) foi realizada diariamente por metodologia gravimétrica, sempre em triplicata, em todos os cultivos. Foram utilizados microfiltros de fibra de vidro Macherey-Nagel GF-1, diâmetro de 47 mm para filtragem utilizando bomba a vácuo. Primeiramente, os microfiltros foram levados à estufa com temperatura de 60 °C até atingirem massa

constante para a retirada de sua umidade natural. A massa dos microfiltros secos foi aferida.

Depois disso, três amostras de 10 mL dos cultivos foram retiradas e filtradas separadamente. Os microfiltros com as amostras foram levados à estufa a temperatura de 60 °C até atingirem massa constante. O aparato de filtragem, consistindo de bomba, filtro, membrana e filtrado pode ser observado na FIGURA 14. As massas foram aferidas em balança analítica.



FONTE: O autor (2012)

O cálculo do método gravimétrico utilizado para mensuração da biomassa seca em gramas por litros (g.L<sup>-1</sup>) foi:

$$Bs(g.L^{-1}) = \frac{F_2 - F_1}{V}$$
(1)

em que:

Bs – biomassa seca da amostra (g.L<sup>-1</sup>);

 $F_1$  – massa do microfiltro seco (g);

 $F_2$  – massa do microfiltro com biomassa seca (g);

*V* – volume de cultivo filtrado (L).

## 4.3 REALIZAÇÃO DA MODELAGEM MATEMÁTICA, AJUSTE E VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DO SISTEMA

4.3.1 Balanço de massa para os componentes no domínio da coluna de fixação

Neste item será apresentado o modelo matemático de transferência de massa desenvolvido para o domínio da coluna de fixação de emissões. Os gases de exaustão e o cultivo de microalgas se encontram em fluxo contracorrente. A FIGURA 15 mostra esquematicamente esse domínio. O modelo proposto leva em consideração as possíveis reações químicas entre as substâncias, a transferência de massa e a diluição dos gases estudados (CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>) no cultivo de microalgas.



FIGURA 15 – ESQUEMA DA DIVISÃO DO SISTEMA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA ENTRE OS GASES DE COMBUSTÃO E O CULTIVO DE MICROALGAS NA COLUNA DE FIXAÇÃO

FONTE: Adaptado de Martinez (2018)

Considerou-se as seguintes hipóteses para a modelagem realizada na coluna de fixação de emissões:

- Os gases analisados foram o dióxido de carbono, dióxido de nitrogênio e dióxido de enxofre (CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>, respectivamente);
- A concentração molar dos gases não está em regime permanente;
- Utilizou-se a lei dos gases ideais (*P.V* = *N.R.T*) para as equações: V é o volume do elemento de volume, N o número de mols do respectivo composto, R a constante universal dos gases e T a temperatura no elemento de volume considerado;
- Utilizou-se a lei de Henry para a determinação da solubilidade dos gases avaliados (*S* = *P*.*H*), onde P representa a pressão parcial do gás e H a constante de Henry;
- A transferência de massa é estimada por *Tr* = *Kla*.(*S* [.]<sub>*aq*</sub>), onde Kla é o coeficiente de transferência de massa entre o gás e o meio aquoso, S a solubilidade do gás e [·] a concentração molar do componente estudado;
- Não há fotossíntese devido à ausência de luz na coluna, e, portanto, não há crescimento de biomassa de microalgas
- A velocidade dos fluidos é constante ( $\partial V_{el} / \partial t = 0$ ).

A reação química e de formação de íons dos gases estudados ( $CO_2$ ,  $NO_2$  e  $SO_2$ ) no meio de cultivo é demonstrada através nas equações a seguir (KRUMOV, 2016):

$$CO_2 + H_2O \xrightarrow{K_{CO_2}} HCO_3^- + H^+$$
(2)

$$NO_2 + H_2O \xrightarrow{K_{NO_2}} NO_3^- + H^+$$
(3)

$$SO_2 + H_2O \xrightarrow{K_{SO_2}} SO_3^- + 2H^+$$
 (4)

As reações diretas e reversas dos gases estão representadas pelas constantes K e K2, respectivamente.  $H^+$  representa o hidrogênio atômico,  $HCO_3^-$  o íon bicarbonato,  $NO_3^-$  o íon nitrato e  $SO_3^-$  o íon sulfito.

Posteriormente, substituiu-se a equação dos gases ideais na equação da lei de Henry ( $S = \frac{N}{V}R.T.H$ ). $\frac{N}{V}$  representa a concentração do gás estudado ( $\frac{N}{V} = [.]_{gas}$ ). Após a substituição nas equações, tem-se para os gases estudados:

$$TrCO_{2} = Kla_{CO_{2}} \left( [CO_{2}]_{gas} R.T_{i}.H_{CO_{2}} - [CO_{2}]_{aq} \right)$$
(5)

$$TrNO_{2} = Kla_{NO_{2}} \left( [NO_{2}]_{gas} R.T_{i}.H_{NO_{2}} - [NO_{2}]_{aq} \right)$$
(6)

$$TrSO_{2} = Kla_{SO_{2}} \left( [SO_{2}]_{gas} R.T_{i}.H_{SO_{2}} - [SO_{2}]_{aq} \right)$$
(7)

Os subscritos gás e aq representam, respectivamente, os estados gasoso e aquoso das substâncias químicas.

A representação do acúmulo de massa (C) no elemento de volume, como sistema aberto, para os compostos em estado gasoso e aquoso é dado pelas equações:

$$CCO_2 = \left[CO_2\right]_{en} - \left[CO_2\right]_{sai} \tag{8}$$

$$CNO_2 = \left[NO_2\right]_{en} - \left[NO_2\right]_{sai}$$
<sup>(9)</sup>

$$CSO_2 = [SO_2]_{en} - [SO_2]_{sai}$$
(10)

$$CHCO_{3}^{-} = [HCO_{3}^{-}]_{en} - [HCO_{3}^{-}]_{sai}$$
 (11)

$$CNO_{3}^{-} = [NO_{3}^{-}]_{en} - [NO_{3}^{-}]_{sai}$$
(12)

$$CSO_{3}^{-} = [SO_{3}^{-}]_{en} - [SO_{3}^{-}]_{sai}$$
(13)

$$CH^{+} = [H^{+}]_{en} - [H^{+}]_{s_{1}}$$
(14)

Os subscritos en e sai referem-se à concentração molar de entrada e de saída dos compostos, respectivamente.

Levando-se em consideração as hipóteses apresentadas para o domínio da coluna de fixação de emissões, as reações químicas apresentadas dos gases com o cultivo de microalgas, as definições e concentrações de transferência de massa dos componentes diluídos, considerando-se a transferência de massa entre o gás e a fase liquida do cultivo de microalgas e desconsiderando-se a produção de biomassa, determinou-se as seguintes equações:

$$\frac{d[CO_2]_{gas,i}}{dt} = \frac{Q_{gas}}{V_c} (CCO_2)_{gas} - TrCO_2$$
(15)

$$\frac{d[NO_2]_{gas,i}}{dt} = \frac{Q_{gas}}{V_c} (CNO_2)_{gas} - TrNO_2$$
(16)

$$\frac{d[SO_2]_{gas,i}}{dt} = \frac{Q_{gas}}{V_c} (CSO_2)_{gas} - TSO_2$$
(17)

$$\frac{d[CO_2]_{aq,i}}{dt} = \frac{Q_{liq}}{V_c} (CCO_2)_{aq} + TrCO_2 - K_{CO_2} [CO_2]_{aq} + K2_{CO_2} [H^+] [HCO_3^-]$$
(18)

$$\frac{d[HCO_3^-]_i}{dt} = \frac{Q_{liq}}{V_c} (CHCO_3^-) + K_{CO_2} [CO_2]_{aq} - K2_{CO_2} [H^+] [HCO_3^-]$$
(19)

$$\frac{d[NO_2]_{aq,i}}{dt} = \frac{Q_{liq}}{V_c} (CNO_2)_{aq} + TrNO_2 - K_{NO_2} [NO_2]_{aq} + K2_{NO_2} [H^+] [NO_3^-]$$
(20)

$$\frac{d[NO_3^-]_i}{dt} = \frac{Q_{liq}}{V_c} (CNO_3^-)_{aq} + K_{NO_2} [NO_2]_{aq} - K2_{NO_2} [H^+] [NO_3^-]$$
(21)

$$\frac{d[SO_2]_{aq,i}}{dt} = \frac{Q_{liq}}{V_c} (CSO_2)_{aq} + TrSO_2 - K_{SO_2} [SO_2]_{aq} + K2_{SO_2} [H^+] [SO_3^-]$$
(22)

$$\frac{d[SO_3^-]_i}{dt} = \frac{Q_{liq}}{V_c} (CSO_3^-)_{aq} + K_{SO_2} [SO_2]_{aq} - K2_{SO_2} [H^+] [SO_3^-]$$
(23)

$$\frac{d[H^+]_i}{dt} = \frac{Q_{liq}}{V_c} (CH^+) + K_{CO_2} [CO_2]_{aq} - K2_{CO_2} [H^+] [CO_3^-] + K_{NO_2} [NO_2]_{aq} - K2_{NO_2} [H^+] [NO_3^-] + K_{SO_2} [SO_2]_{aq} - K2_{SO_2} [H^+] [SO_3^-]$$
(24)

Qliq é a vazão do cultivo, Vc é o volume da coluna de fixação; para cada um dos subscritos, no cultivo de microalgas.

A FIGURA 16 mostra de forma esquematizada a representação de um elemento de volume genérico (i) da coluna de fixação e os fenômenos que ocorrem dentro do mesmo:



### FIGURA 16 – REPRESENTAÇÃO DE UM ELEMENTO DE VOLUME GENÉRICO DA COLUNA DE FIXAÇÃO

Por fim, o acúmulo de biomassa no domínio coluna de fixação se dá por:

$$\frac{d[X]_i}{dt} = \frac{Q_{liq}}{V_c} (X_e - X_s)$$
(25)

Em que X representa a biomassa das microalgas.

A TABELA 07 mostra os parâmetros iniciais que foram utilizados no desenvolvimento desse modelo matemático.

4.3.2 Balanço de massa para os componentes no domínio FBR

O domínio do FBR compacto (FIGURA 17) formado por tubos transparentes é dividido em  $EV_n$ . Analisou-se a transferência de massa dos fluidos e a influência dos gases no crescimento cinético da microalga.

Considerou-se as seguintes hipóteses para a modelagem realizada na coluna de fixação de emissões:

- Foi cultivada a espécie *Tetradesmus obliquus* através de metabolismo autotrófico (sem fornecimento de fonte de carbono orgânica);
- O consumo dos gases pelas microalgas foi representado através da equação de Pruvost. et. al. (2016);
- A temperatura, intensidade de luz e concentração dos nutrientes CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> são os fatores que influenciam a velocidade específica de crescimento das microalgas (μ);
- O crescimento de biomassa foi considerado apenas no FBR devido à exposição do cultivo à luz solar. Com isso há a realização do processo de fotossíntese pelas microalgas.

A figura 17 mostra um desenho esquemático do fotobiorreator e suas divisões:



FIGURA 17 – DESENHO ESQUEMÁTICO DO FOTOBIORREATOR (FBR)

FONTE: adaptado de Martinez (2018)

Para descrever o processo bioquímico de transformação dos nutrientes gasosos em biomassa de microalgas utilizou-se a equação de Pruvost et al. (2016), representada a seguir:

$$CO_2 + N_{tot} + S_{tot} + H_2O \xleftarrow{luz} CHONS + O_2$$
 (26)

 $N_{tot}$  e  $S_{tot}$  representam o nitrogênio total o enxofre total, respectivamente. CHONS é a composição de biomassa da microalga (carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre) e  $O_2$  é o oxigênio produzido como subproduto pela microalga no processo de fotossíntese.

De acordo com Kroumov et. al. (2016), a velocidade específica de crescimento das microalgas (µ) é afetada pelos seguintes parâmetros: temperatura ambiente  $\mu(T_{\infty})$ , incidência luminosa  $\mu(I_0)$ , CO<sub>2</sub>  $\mu(CO_2)$ , nitrogênio total  $\mu(N_{tot})$ , e enxofre total  $\mu(S_{tot})$ , como mostrado na equação 27.  $\mu_{max}$  é o

crescimento específico máximo da biomassa de microalgas. É importante ressaltar também que  $\mu(T_{\infty})$  é dado pela equação de Pavlova et al. (2010), representada pela equação 28. Nela, a, b e c são constantes empíricas. No presente trabalho, a temperatura foi considerada constante.

$$\mu = \mu_{\max}[\mu(T_2).\mu(I_0).\mu(CO_2).\mu(N_{tot}).\mu(S_{tot})]$$
(27)

$$\mu(T) = aT_{\infty}^2 + bT_{\infty} - c \tag{28}$$

Para calcular a velocidade de crescimento das microalgas em função da intensidade luminosa foi utilizada a equação de Aiba. (1982), representada a seguir:

$$\mu(I_0) = \frac{I_{med}}{\left(Ks_I + I_{med} + \frac{I_{med}^2}{Ki_I}\right)}$$
(29)

Ks é a constante de saturação luminosa e Ki a constante de inibição luminosa. I<sub>med</sub> é a representação da intensidade luminosa média, fornecida pela SIMEPAR (ANEXO A).

A equação de Andrew (1968) descreve o crescimento de biomassa de microalgas em função da concentração de CO<sub>2</sub>:

$$\mu(CO_{2}) = \frac{[CO_{2}]}{\left(Ks_{CO_{2}} + [CO_{2}] + \frac{[CO_{2}]^{2}}{Ki_{CO_{2}}}\right)}$$
(30)

E, finalmente, para representar o crescimento das microalgas em função no nitrogênio total e enxofre total, foi utilizada a equação de Araújo et. al. (2009) descritas a seguir. Ks é a constante de saturação para os dois elementos químicos.

$$\mu(N_{tot}) = \frac{\left[N_{tot}\right]}{\left(Ks_{N_{tot}} + \left[N_{tot}\right]\right)}$$
(31)

$$\mu(S_{tot}) = \frac{[S_{tot}]}{(Ks_{S_{tot}} + [S_{tot}])}$$
(32)

Para o domínio dos tubos do FBR, onde ocorre a fotossíntese e o crescimento das microalgas, foi realizado o balanço de massa por componente para cada elemento de volume do FBR, segundo as equações a seguir:

$$\frac{d[CO_2]_{aq,n}}{dt} = \frac{Q_{liq}}{V_{_{FBR}}} (CCO_2)_{aq} - K_{CO_2} [CO_2]_{aq} + K2_{CO_2} [H^+] [HCO_3^-]$$
(33)

$$\frac{d[HCO_3^-]_n}{dt} = \frac{Q_{liq}}{V_{_{FBR}}}(CHCO_3^-) + K_{CO_2}[CO_2]_{aq} - K2_{CO_2}[H^+][HCO_3^-] - Y_{CO_2/_x} \cdot \mu . X$$
(34)

$$\frac{d[NO_2]_{aq,n}}{dt} = \frac{Q_{liq}}{V_{_{FBR}}} (CNO_2)_{aq} - K_{NO_2} [NO_2]_{aq} + K2_{NO_2} [H^+] [NO_3^-]$$
(35)

$$\frac{d[NO_3^-]_n}{dt} = \frac{Q_{liq}}{V_{_{FBR}}} (CNO_3^-)_{aq} + K_{NO_2} [NO_2]_{aq} - K2_{NO_2} [H^+] [NO_3^-] - Y_{NO_2/_x} \cdot \mu.X$$
(36)

$$\frac{d[SO_2]_{aq,n}}{dt} = \frac{Q_{liq}}{V_{_{FBR}}} (CSO_2)_{aq} - K_{SO_2} [SO_2]_{aq} + K2_{SO_2} [H^+] [SO_3^-]$$
(37)

$$\frac{d[SO_3^-]_n}{dt} = \frac{Q_{liq}}{V_{_{FBR}}} (CSO_3^-)_{aq} + K_{SO_2} [SO_2]_{aq} - K2_{SO_2} [H^+] [SO_3^-] - Y_{SO_2/_x} \cdot \mu .X$$
(38)

$$\frac{d[H^+]_n}{dt} = \frac{Q_{liq}}{V_{_{FBR}}}(CH^+) + K_{CO_2}[CO_2]_{aq} - K2_{CO_2}[H^+][CO_3^-] + K_{NO_2}[NO_2]_{aq} - K2_{NO_2}[H^+][NO_3^-] + K_{SO_2}[SO_2]_{aq} - K2_{SO_2}[H^+][SO_3^-]$$
(39)

Em que Y é o coeficiente de rendimento de consumo dos nutrientes subscritos  ${}^{CO_2/_x}$ ,  ${}^{NO_2/_x}$ ,  ${}^{SO_2/_x}$  pelas microalgas e V<sub>FBR</sub> refere-se ao volume do domínio do FBR analisado.

A FIGURA 18 mostra de forma esquematizada a representação de um elemento de volume genérico (i) do fotobiorreator e os fenômenos que ocorrem dentro do mesmo:


O Balanço de massa para o crescimento da biomassa das microalgas é representado pela equação:

$$\frac{d[X]_n}{dt} = \frac{Q_{liq}}{V_{_{FBR}}} (X_e - X_s) + \mu X$$
(40)

4.3.3 Método Matemático para Análise Paramétrica e Otimização do Modelo Desenvolvido

Para a solução das EDOs (Eqs 15 – 25 e 33 – 40) foi utilizado o método de Runge-Kutta de quarta ordem (Vargas e Araki, 2017) em linguagem de programação FORTRAN<sup>®</sup>. O tempo de solução das EDOs pode ser considerado relativamente curto para EDOs de ordem intermediária (3 minutos). Os parâmetros e condições iniciais considerados para esse modelo podem ser verificados na seção Resultados e Discussão.

Os refinamentos dos elementos de volume (EV) constataram a convergência das grandezas físicas que foram simuladas nesse modelo. A verificação foi realizada pelo cálculo da variação da norma euclidiana do domínio computacional entre os refinamentos dos EV (VARGAS, 2013), como observado na equação 41:

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}_{EV} = \frac{\left\| \|\operatorname{var}\|_{EVI} - \|\operatorname{var}\|_{EVII} \right\|}{\left\| \operatorname{var} \right\|_{EVI}} \le 0,01$$
(41)

Em que var são as grandezas avaliadas nesse estudo, EVI e EVII são os elementos de volume menos e mais refinado, respectivamente.

4.4 REALIZAÇÃO DE ANÁLISE PARAMÉTRICA E OTIMIZAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DOS IMPACTOS DE PARÂMETROS DE PROJETO E OPERAÇÃO NA RESPOSTA DO SISTEMA

Para a realização da análise paramétrica e otimização do sistema foram avaliados os seguintes parâmetros: vazão volumétrica de gás (Q gás), vazão volumétrica de cultivo (Q líq) e coeficiente de transferência de massa (kla) na coluna de fixação. Como resposta foram avaliados os impactos desses parâmetros na eficiência de tratamento, velocidade de tratamento dos gases, produção de biomassa e gasto energético com insuflamento de gases na coluna. Foram mantidos constantes o volume da coluna de fixação e do fotobiorreator.

A eficiência de tratamento foi definida como:

$$\eta = 100 \left( \frac{\dot{m}_{g\dot{a}\sin} - \dot{m}_{g\dot{a}sout}}{\dot{m}_{g\dot{a}\sin}} \right)$$
(42)

Em que  $\dot{m}_{gasin}$  representa a vazão mássica de entrada de gases tratáveis (CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>) e  $\dot{m}_{gasout}$  vazão mássica de saída de gases tratáveis.

#### 4.5 ANÁLISE DE INCERTEZA

Os dados experimentais foram obtidos em triplicata. A precisão foi calculada através do dobro do desvio padrão com grau de confiança de 95 %. Para o cálculo da análise de incerteza foi utilizada a equação estabelecida pela Associação Americana de Engenheiros Mecânicos (KIM, SIMON e VISKANTA, 1993), que pode ser vista a seguir:

$$U_d = \sqrt{P_d^2 + B_d^2} \text{ ou } \frac{U_d}{d} = \sqrt{\left(\frac{P_d}{d}\right)^2 + \left(\frac{B_d}{d}\right)^2}$$
(43)

 $B_d$  representa o limite de polarização da quantidade,  $P_d$  o limite de precisão e  $U_d$  a incerteza das medições da quantidade.

# **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

# 5.1 CONDIÇÕES INICIAIS UTILIZADAS NO DESENVOLVIMENTO DO MODELO MATEMÁTICO

Os parâmetros iniciais que foram considerados e utilizados para a coluna de fixação de gases para as simulações através do modelo matemático podem ser conferidas na TABELA 07:

Parâmetro físico ou geométrico	Símbolo	Valor	Referência
Coeficiente de transferência de massa do CO <sub>2</sub>	Klaco <sub>2</sub>	3 [h <sup>-1</sup> ]	BALMANT et al., 2016
Coeficiente de transferência de massa do NO <sub>2</sub>	Kla <sub>NO<sub>2</sub></sub>	8 [h <sup>-1</sup> ]	BALMANT et al., 2016
Coeficiente de transferência de massa do SO <sub>2</sub>	Klaso₂	17 [h <sup>-1</sup> ]	BALMANT et al., 2016
Concentração inicial de biomassa de microalga	[X] <sub>i</sub>	0,106 [g.L <sup>-1</sup> ]	Neste experimento
Concentração molar de entrada do CO <sub>2</sub> no VC	[CO <sub>2</sub> ] <sub>en</sub>	4x10 <sup>-2</sup> [mol.L <sup>-1</sup> ]	Neste experimento
Concentração molar de entrada do NO <sub>2</sub> no VC	[NO <sub>2</sub> ] <sub>en</sub>	2x10 <sup>-3</sup> [mol.L <sup>-1</sup> ]	Neste experimento
Concentração molar de entrada do SO <sub>2</sub> no VC	[SO <sub>2</sub> ] <sub>en</sub>	1x14 <sup>-4</sup> [mol.L <sup>-1</sup> ]	Neste experimento
Constante da lei de Henry para o CO <sub>2</sub>	Hco <sub>2</sub>	3,4x10 <sup>-2</sup> [mol.L <sup>-1</sup> .atm <sup>-1</sup> ]	CARDOSO et al., 1997
Constante da lei de Henry para o NO <sub>2</sub>	HNO2	1x10 <sup>-2</sup> [mol.L <sup>-1</sup> .atm <sup>-1</sup> ]	CARDOSO et al., 1997
Constante da lei de Henry para o SO <sub>2</sub>	Hso <sub>2</sub>	1,24 [mol.L <sup>-1</sup> .atm <sup>-1</sup> ]	CARDOSO et al., 1997
Constante de reação direta do CO <sub>2</sub>	Kco <sub>2</sub>	60×10 <sup>2</sup> [h <sup>-1</sup> ]	MITCHELL et al.,2010
Constante de reação direta do NO <sub>2</sub>	HNO2	1000 [h <sup>-1</sup> ]	BALMANT et al., 2016
Constante de reação direta do SO <sub>2</sub>	Hso <sub>2</sub>	1000 [h <sup>-1</sup> ]	BALMANT et al., 2016
Constante universal dos gases	R	0,082057 [atm.L.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	BIRD et al., 2002
Massa molar do CO <sub>2</sub>	McO <sub>2</sub>	44,01 [g.mol <sup>-1</sup> ]	BIRD et al., 2002
Massa molar do NO <sub>2</sub>	MNO <sub>2</sub>	44,012 [g.mol <sup>-1</sup> ]	BIRD et al., 2002
Massa molar do SO <sub>2</sub>	Mso <sub>2</sub>	64,065 [g.mol <sup>-1</sup> ]	BIRD et al., 2002
Vazão volumétrica do cultivo	Q <sub>líq</sub>	3000 [L.h⁻¹]	Neste experimento
Volume da coluna de fixação	V	1000 [L]	Neste experimento

TABELA 07 -	PARÂMETROS	INICIAIS	UTILIZADOS	NO	MODELO	MATEMÁTICO	DA
COLUNA DE FIX	KAÇÃO DE GASE	ES					

FONTE: Adaptado de Martinez (2018)

Já os parâmetros iniciais que foram considerados e utilizados para o fotobiorreator (FBR) para as simulações através do modelo matemático são mostradas na TABELA 08:

Parâmetro físico ou geométrico	Símbolo	Valor	Referência
Coeficiente de rendimento de consumo de CO <sub>2</sub>	Y <sub>CO2/X</sub>	1,88 [g.g⁻¹]	BALMANT et al., 2011
Coeficiente de rendimento de consumo de NO <sub>2</sub>	Y <sub>NO2/X</sub>	0,0884 [g.g⁻¹]	PRUVOST et al., 2009
Coeficiente de rendimento de consumo de SO <sub>2</sub>	Y <sub>SO2/X</sub>	0,05 [g.g⁻¹]	PRUVOST et al., 2009
Constante a	а	-0,00291	PAVLIK et al., 2017
Constante b	b	0,8662	PAVLIK et al., 2017
Constante c	С	10,222	PAVLIK et al., 2017
Constante de saturação da luz	Ks	0,06	BALMANT et al., 2016
Constante de saturação do CO <sub>2</sub>	Ks <sub>CO2</sub>	0,000000463	BALMANT et al., 2016
Constante de saturação do N	Ks <sub>Ntot</sub>	0,0025	BALMANT et al., 2016
Constante de saturação do S	Ks <sub>Stot</sub>	0,001	BALMANT et al., 2016
Constante de inibição do CO <sub>2</sub>	Ki <sub>CO2</sub>	500,001	BALMANT et al., 2016
Constante de inibição da luz	Ki	0.55	BALMANT et al., 2016
Crescimento especifico máximo da microalga Tetradesmus obliquus	$\mu_{max}$	0,67[L.h <sup>-1</sup> ]	THIANSATHIT et al., 2015
Intensidade luminosa média	I <sub>med</sub>	400,981 [W.m <sup>-1</sup> ]	SIMEPAR (ANEXO A)
Temperatura mínima durante o cultivo	$T_{min}$	285.18[K]	SIMEPAR (ANEXO A)
Temperatura máxima durante o cultivo	T <sub>max</sub>	300.15 [K]	SIMEPAR (ANEXO A)
Volume do FBR	V	2600 [L]	Neste experimento

TABELA 08 – PARÂMETROS INICIAIS UTILIZADOS NO MODELO MATEMÁTICO DO FBR

FONTE: Adaptado de Martinez (2018)

5.2 TRANSFERÊNCIA DE MASSA DOS GASES DE COMBUSTÃO E O CULTIVO DE MICROALGAS

Nas FIGURAS 19 e 20 pode-se observar as medições de  $CO_2$  e  $NO_2$  na entrada e saída da coluna de tratamento de gases. Através dos dados observase que a eficiência de tratamento dos gases obtida foi baixa. As maiores eficiências de tratamento tanto do  $CO_2$  quanto do  $NO_2$  ocorreram no dia 8 de medição, 5,5 % e 11,96 % respectivamente. A baixa eficiência de tratamento pode-se justificar pela alta vazão de gases (504.000 L.h<sup>-1</sup>) que foi utilizada no sistema desenvolvido nesse trabalho. Com relação ao gás  $SO_2$ , os dados obtidos não foram demonstrados pois a eficiência de tratamento foi inferior 0,1 %.



FONTE: o autor (2018)





FONTE: o autor (2018)

As simulações do modelo matemático proposto nesse trabalho foram comparadas com os dados experimentais obtidos. Para isso, foram mensuradas as concentrações de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> na saída da coluna de fixação nos dias 4, 6 e 8 do experimento, através da metodologia descrita nos materiais e métodos. Foi medida também a concentração de biomassa durante todos os dias de duração do experimento (0 a 10 dias), uma vez por dia no mesmo horário de coleta.

Com relação à concentração de SO<sub>2</sub> no topo da coluna as simulações indicam que o modelo matemático se ajustou bem aos dados experimentais obtidos, havendo pequenas discrepâncias entre o modelo e os dados coletados (FIGURA 21).





FONTE: o autor (2018)

Da mesma forma, o mesmo pode ser observado para as concentrações de NO<sub>2</sub> (FIGURA 22) e de CO<sub>2</sub> no topo da coluna de fixação (FIGURA 23). Isso demonstra a flexibilidade e aplicabilidade do método de elementos de volume, uma vez que o sistema de absorção de gases é um sistema complexo que envolve efeitos hidrodinâmicos, de transferência de massa e de reações químicas. Como foi demonstrado experimentalmente, o tratamento de gases aconteceu de maneira pouco eficiente. Contudo, o modelo matemático foi capaz de simular o comportamento do sistema de tratamento de gases mesmo durante essa condição desfavorável.

O modelo proposto é relativamente simples e mesmo com muitas simplificações foi capaz de descrever com precisão a dinâmica de absorção de gases pela coluna de purificação. Apenas para via de comparação, uma simulação em DFC (Dinâmica de fluidos computacional) exigiria condições de contorno complexas, modelos de turbulência e apresentaria um tempo de simulação muito maior, o que tornaria a otimização desse processo praticamente impossível.

O tempo de simulação do modelo proposto nesse trabalho foi de aproximadamente 3 minutos, muito menor que o tempo de uma simulação em DFC, que para um sistema complexo como o apresentado pode levar horas ou dias. Durante o processo de otimização são necessárias várias simulações para encontrar os parâmetros ótimos de projeto e operação do sistema a ser otimizado. Sendo assim, um modelo matemático com baixo tempo de simulação, como o proposto nesse trabalho, é muito eficiente quando se realiza uma otimização do sistema estudado.



Contudo, embora as simulações do modelo tenham descrito com precisão as concentrações de gases no topo da coluna, estas foram coletadas apenas no dias 4, 6 e 8 após o inicio do cultivo, em que a concentração de gases no topo da coluna já havia atingido o estado estacionário. Como pode ser observado nas FIGURAS 21, 22 e 23, no início do processo de absorção dos gases, há um período transiente que dura aproximadamente 6 horas até se atingir o estado estacionário. Dessa forma, se mostra interessante a realização de um experimento que meça a concentração inicial de gases no topo da coluna de hora em hora. Esses dados poderiam ser utilizados para confirmar se o modelo possui precisão para descrever também a fase transiente de absorção de gases.

Seria importante, também, a realização da medição e determinação da concentração dos gases dissolvidos na saída de líquido da coluna. Contudo, neste caso, se faz necessária a aquisição de eletrodos sensíveis e muito caros, o que torna essa ação difícil de ser realizada.

Outro dado experimental importante a ser determinado é o valor do pH de saída do liquido da coluna. Embora o modelo matemático calcule esse parâmetro, não foram levantados dados experimentais dessa medida.

A FIGURA 24 mostra a simulação do modelo matemático desenvolvido relativo à produção de biomassa das microalgas realizada em estudo anterior (MARTINEZ, 2018). Pode-se observar que o modelo não conseguiu predizer os dados experimentais obtidos. Após a realização do ajuste e validação do modelo, realizados nesse trabalho, pode-se obter os resultados registrados na FIGURA 25. Nesse trabalho foi realizado um reescalonamento para que a primeira medida de biomassa coincidisse com o dia zero do experimento. As novas simulações do modelo matemático se ajustaram bem aos dados experimentais, com pequenas discrepâncias no ponto do dia 4 de cultivo. Isso indica a melhoria da calibração das constantes cinéticas do modelo matemático proposto nesse trabalho. O modelo conseguiu predizer tanto a fase estacionária de crescimento (até o quinto dia de cultivo), quanto a fase estacionária de crescimento (após o quinto dia de cultivo). A produção de biomassa seca é um dos parâmetros mais importantes a serem controlados, tendo em vista que é ela o produto comercial gerado pela fixação dos gases. O

modelo matemático não foi confrontado com os dados experimentais sobre a concentração de nutrientes dentro do fotobiorreator.



FONTE: adaptado de Martinez (2018)





FONTE: o autor (2018)

## 5.3 OTIMIZAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO

A partir do modelo matemático validado foi possível realizar a otimização (de 1<sup>a</sup> ordem) de alguns parâmetros operacionais do sistema. Para tal, manteve-se constante o volume da coluna de tratamento das emissões e avaliou-se o efeito da vazão volumétrica de gases sobre a eficiência de tratamento e a quantidade de gases tratados. Como pode ser observado na FIGURA 26, conforme se aumenta a vazão dos gases, diminui-se a eficiência de tratamento. Contudo, a velocidade de tratamento e a quantidade de gases tratados aumentam consideravelmente. Logo, existe uma relação ótima entre a eficiência de tratamento dos gases.





FONTE: o autor (2018)

Na FIGURA 27 é possível observar um máximo acentuado, em torno de 30000 L.h<sup>-1</sup>. Ou seja, esse é o ponto em que há a maior eficiência de operação

do sistema, correspondendo a 56,82 % de tratamento de gases e 699 g.h<sup>-1</sup> de gás tratado. É de fundamental importância se conhecer a melhor forma de operação das colunas de tratamento de gases, a fim de diminuir o tempo de operação, custos com energia e otimizar o processo de biotratamento.



FONTE: o autor (2018)

Outro parâmetro avaliado foi a vazão volumétrica de líquido na coluna de tratamento de gases. Como pode ser observado na FIGURA 28, existe também uma vazão de líquido ótima para a produção de biomassa (concentração final de biomassa ao final dos 10 dias de cultivo). Esse valor foi determinado em torno de 15000 L.h<sup>-1</sup>. Uma vazão muito baixa acarreta em baixa velocidade de trocas gasosas entre as fases, resultando menor produção de biomassa. Se a vazão for muito alta, o tempo de residência das microalgas na coluna de fixação se torna baixo, restando pouco tempo para que as trocas gasosas aconteçam e não sejam realizadas de forma adequada. Isso, também, acaba por gerar menos biomassa.



FONTE: o autor (2018)

O terceiro parâmetro escolhido para a otimização do sistema foi o kla (coeficiente volumétrico de transferência de Massa) da coluna. As vazões volumétricas dos gases e do líquido foram mantidas constantes e alterou-se a área de contato entre o líquido e o gás. O aumento da área de contato entre as fases aumenta as trocas gasosas e melhora a eficiência de tratamento. Contudo, isso aumenta consideravelmente energético 0 gasto de bombeamento do gás e do líquido. Logo, existe um ótimo entre a relação área de contato pela eficiência/potência. O ponto ótimo de kla encontrado foi em torno de 1 (FIGURA 29). Outros parâmetros, como o número de chicanas dentro da coluna de fixação de emissões, devem ser avaliados para aumentar o percurso dos gases e do líquido e a área de contato entre eles.



FONTE: o autor (2018)

### **6 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

#### 6.1 CONCLUSÕES

Após os resultados apresentados pode-se concluir, através da comparação com os dados experimentais, que o modelo matemático desenvolvido nesse trabalho foi representativo e pode descrever o processo de fixação de emissões por microalgas para o sistema estudado.

As principais conclusões com base nos resultados obtidos são:

- a) Foi possível desenvolver um sistema piloto de tratamento de emissões por cultivo de microalgas. Tal sistema conta com um fotobiorreator industrial e uma coluna de fixação de gases. A partir de seu funcionamento foi possível coletar dados experimentais para o desenvolvimento desse trabalho;
- b) Identificou-se o perfil de produção de biomassa das microalgas expostas às emissões e observou-se que o crescimento dos microrganismos não foi inibido, sendo possível a observação das fases exponencial e estacionária de crescimento após os 10 dias de experimento;
- c) A partir dos dados experimentais coletados, foi possível desenvolver um modelo matemático capaz de prever o funcionamento do sistema de forma aproximada. Também, pode-se realizar o ajuste e a validação experimental do modelo;
- d) Após o desenvolvimento do modelo matemático, realizou-se a análise paramétrica afim de identificar-se as oportunidades de otimização do sistema. A otimização de 1ª ordem foi realizada para os parâmetros vazão volumétrica de gás (Q gás), vazão volumétrica de cultivo (Q líq) e coeficiente de transferência de massa (kla), sendo possível a identificação de ótimos locais.

#### 6.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- Testar outros regimes de operação do sistema, como tempo de operação, vazão de cultivo e de emissões, tempo de exposição às emissões, meios de cultivo, volume e tipo de reator, período de tratamento e espécie de microalga.
- Realizar a otimização cruzada dos parâmetros avaliados, identificando a interferência e o impacto causados na resposta do sistema.
- Realizar a otimização de outros parâmetros que não foram objeto de estudo desse trabalho.
- 4. Analisar o consumo e biofixação pelas microalgas de outros gases de interesse presentes nas emissões.
- Analisar a tolerância das microalgas frente a emissões oriundas de outras matérias-primas combustíveis.

### 7 REFERÊNCIAS

ABRELPE (Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais). **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil**. 2016. 116 p. Relatório técnico.

AIBA, S. Growth kinetics of photosynthetic microorganisms. **Microbial reactions**, p. 85-156, 1982.

ANDREOLA, F.; BARBIERI, L.; HREGLICH, S.; LANCELLOTTI, I.; MORSELLI, L.; PASSARINI, F.; VASSURA, I. Reuse of incinerator bottom and fly ashes to obtain glassy materials. **Journal of hazardous materials**, v. 153, n. 3, p. 1270-1274, 2008.

ANDREWS, J. F. A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 10, n. 6, p. 707-723, 1968.

ARAUJO, O. Q.; GOBBI, C. N.; CHALOUB, R. M.; COELHO, M. A. 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, n. 2, p. 425-435, 2009.

AZEREDO, V. B. S. **Produção de Biodiesel a partir do cultivo de microalgas:** estimativa de custos e perspectivas para o Brasil. 188 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

BALDWIN, W. C; SAUSER, B. Modeling the characteristics of system of systems. In: System of Systems Engineering, SoSE 2009. IEEE International Conference on. IEEE, p. 1-6, 2009. Disponível em: http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?arnumber=5282345

BALMANT, W. et al. Stoichiometric model of the cultivation of microalgae in industrial systems. **HNO**, v. 397, n. 439.23, p. 439-23, 2011.

BALMANT, W., DILAY, E.; TAHER, D. M., MARIANO, A. B. Mathematical modeling of a column purification of waste incineration exhaust gases. **16° Brazilian congress of thermal science and engineering**, 1, 1 - 1, 2016.

BAYLESS, D. J.; ALAM, M. K.; RADCLIFF, R.; CAINE, J. Membrane-based wet electrostatic precipitation. **Fuel processing technology**, v. 85, n. 6, p. 781-798, 2004.

BENEMANN, J. R. CO<sub>2</sub> Mitigation with microalgae systems. **Energy Conversion and Management,** v.38, p. S475-S479, 1997.

BHAVE, A. G.; VYAS, D. K.; PATEL, J. B. A wet packed bed scrubber-based producer gas cooling–cleaning system. **Renewable Energy**, v. 33, n. 7, p. 1716-1720, 2008.

BIE, R.; CHEN, P.; SONG, X.; JI, X. Characteristics of municipal solid waste incineration fly ash with cement solidification treatment. **Journal of the Energy Institute**, v. 89, p. 704-712, 2016.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. Transport Phenomena. Second. J. Wiley, 2002.

BLIGH, E.; DYER, W. A rapid method for total lipid extraction and purification.
Canadian Journal of Biochemistry Physiology, v. 37, p. 911–917, 1959.
BORKENSTEIN, C. G.; KNOBLECHNER, J.; FRÜHWIRTH, H.; SCHAGERL,
M. Cultivation of *Chlorella* emersonii with flue gas derived from a cement plant. Journal of applied phycology, v. 23, n. 1, p. 131-135, 2011.

BRINCK K.; POULSEN T. G.; SKOV, H. Energy and greenhouse gas balances for a solid waste incineration plant: a case study. **Waste Management & Research**, v. 29, p. 13-19, 2011.

BROWN, L. M. Uptake of carbon dioxide from flue gas by microalgae. **Energy Conversion and Management**, v. 37, n. 6, p. 1363-1367, 1996.

BROWN, M.R.; JEFFREY, S.W.; VOLKMAN, J.K.; DUNSTAN, G.A. Nutritional properties of microalgae for mariculture. **Aquaculture.** v. 151 p.315-331, 1997.

CAMPOS, V. B.; BARBARINO, E.; LOURENÇO, S. O. Crescimento e composição química de dez espécies de microalgas marinhas em cultivos estanques. **Ciência Rural,** v.40, n.2, p. 339-347, 2010.

CARDOSO, A. A.; PEREIRA, E. A.; ROCHA, J. C. Gotas Suspensas: Uma Proposta para Amostragem e Análise de Gases Traços da Atmosfera. **Nota Técnica.** Instituto de Química de Araraquara – UNESP, 1997. CASTLE, G. S. P. Industrial applications of electrostatics: the past, present and future. **Journal of Electrostatics**, v. 51, p. 1-7, 2001.

CHEAH, W. Y.; SHOW, P. L.; CHANG, J.; LING, T. C.; JUAN, J. C. Biosequestration of atmospheric  $CO_2$  and flue gas-containing  $CO_2$  by microalgae. **Bioresource Technology**, v. 184, p. 190-201, 2015.

CHEN, P.; MIN, M.; CHEN, Y.; WANG, L.; LI, Y.; CHEN, Q.; WANG, C.; WAN, Y.; WANG, X.; CHENG, Y.; DENG, S.; HENNESSY, K.; LIN, X.; LIU, Y.; WANG, Y.; MARTINEZ, B.; RUAN, R. Review of the biological and enginering aspects of algae to fuels approach. **International Journal of Agricultural e Biological Engineering**, v. 2, n. 4, p. 1-30, 2009.

CHENG, J.; YANG, Z.; HUANG, Y.; HUANG, L.; HU, L.; XU, D.; ZHOU, J.; CEN, K. Improving growth rate of microalgae in a 1191 m<sup>2</sup> raceway pond to fix CO2 from flue gas in a coal-fired power plant. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 235-241, 2015.

CHIMENOS, J. M.; FERNÁNDEZ, A. I.; CERVANTES, A.; MIRALLES, L.; FERNÁNDEZ, M. A.; ESPIELL, F. Optimizing the APC residue washing process to minimize the release of chloride and heavy metals. **Waste Management**, v. 25, n. 7, p. 686-693, 2005.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. **Biotechnology Advances**, v. 25, p. 249-306, 2007.

CHIU, S. Y.; KAO, C. Y.; HUANG, T. T.; LIN, C. J.; ONG, S. C.; CHEN, C. D.; CHANG, J. C.; LIN, C. S. 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, n. 19, p. 9135-9142, 2011.

CHU, S. P. The influence of the mineral composition if the medium on the growth of planktonic algae. **Journal of Ecology**, v. 30, n. 2, p. 284–325, 1942.

CHUA, K. H.; ENDANG, J. M. S.; LEONG, Y. P. Sustainable municipal solid waste management and GHG abatement in Malaysia. In: 15TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ISO & TQM. 2011. COOPER, C. D.; ALLEY, F. C. **Air pollution control: A design approach**. Waveland Press, 2002.

COX, P. M.; BETTS, R. A.; JONES, C. D.; SPALL, S. A.; TOTTERDELL, I. J. Acceleration of global warming due to carbon-cycle feedbacks in a coupled climate model. **Nature**, v. 408, n. 6809, p. 184-187, 2000.

DAMEN, K.; FAAIJ, A.; TURKENBURG, W. Health, safety and environmental risks of underground CO<sub>2</sub> storage–overview of mechanisms and current knowledge. **Climatic Change**, v. 74, n. 1, p. 289-318, 2006. DARCOVICH, K.; JONASSON, K. A.; CAPES, C. E. Developments in the control of fine particulate air emissions. **Advanced Powder Technology**, v. 8, n. 3, p. 179-215, 1997.

DASGUPTA, C.N.; GILBERT, J.J.; LINDBLAD, P.; HEIDORN, T. BORGVANG, S.A.; SKJANESC, K.; DAS, D. Recent trends on the development of photobiological processes and photobioreactors for the improvement of hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 10218-10238, 2010.

DE GODOS, I.; BLANCO, S.; GARCÍA-ENCINA, P. A.; BECARES, E.; MUÑOZ, R. Influence of flue gas sparging on the performance of high rate algae ponds treating agro-industrial wastewaters. **Journal of hazardous materials**, v. 179, n. 1, p. 1049-1054, 2010.

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

DESHWAL, B. R.; JIN, D. S.; LEE, S. H.; MOON, S. H.; JUNG, J. H.; LEE, H. K. Removal of NO from flue gas by aqueous chlorine-dioxide scrubbing solution in a lab-scale bubbling reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 649-655, 2008.

DILAY, E.; VARGAS, J. V. C.; SOUZA, J. A.; ORDONEZ, J. C.; YANG, S.; MARIANO, A. B.. A volume element model (VEM) for energy systems engineering. **International Journal of Energy Research**, v. 39, n. 1, p. 46-74, 2014.

DOUCHA, J.; STRAKA, F.; LÍVANSKÝ, K. Utilization of flue gas for cultivation of microalgae (*Chlorella* sp.) in an outdoor open thin-layer photobioreactor. **Journal of Applied Phycology**, v. 17, n. 5, p. 403-412, 2005.

DOUSKOVA, I.; DOUCHA, J.; LIVANSKY, K.; MACHAT, J.; NOVAK, P.; UMYSOVA, D.; ZACHLEDER, M.; VITOVA, M. Simultaneous flue gas bioremediation and reduction of microalgal biomass production costs. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 82, n. 1, p. 179-185, 2009.

FERNÁNDEZ, F. G. A.; GONZÁLEZ-LÓPEZ, C. V.; SEVILLA, J. F.; GRIMA, E. M. Conversion of  $CO_2$  into biomass by microalgae: how realistic a contribution may it be to significant  $CO_2$  removal?. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 96, n. 3, p. 577-586, 2012.

FERNÁNDEZ, I.; ACIÉN, F. G.; GUZMÁN, J. L.; BERENGUEL, M.; MENDOZA, J. L. Dynamic model of an industrial raceway reactor for microalgae production. **AlgalResearch**, v. 17, p. 67-78, 2016.

FINGER, G. S. W. Aumento da Biomassa de Microalgas Cultivadas em Fotobiorreatores Pela Injeção de Emissões de Grupo Motogerador Diesel. 2018, p. 141. Dissertação (Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

GARCÍA-CUBERO, R.; MORENO-FERNÁNDEZ, J.; GARCÍA-GONZÁLEZ, M. Modelling growth and CO<sub>2</sub> fixation by *Scenedesmus vacuolatus* in continuous culture. **Algal Research**, v. 24, p. 333-339, 2017.

GHOUGASSIAN, B. Waste-to-energy technologies. Disponível em: http://www.afedmag.com/english/ArticlesDetails.aspx?id=12. Accesso em 08/02/2017.

GRIERSON, S.; STREZOV, V.; BENGTSSON, J. Life cycle assessment of a microalgae biomass cultivation, bio-oil extraction and pyrolysis processing regime. **Algal Research**, v. 2, n. 3, p. 299-311, 2013.

HAMASAKI, A.; SHIOJI, N.; IKUTA, Y.; HUKUDA, Y.; MAKITA, T.; HIRAYAMA, K.; MATUZAKI, H.; TUKAMOTO, S.; SASAKI, S. Carbon dioxide fixation by microalgal photosynthesis using actual flue gas from a power plant. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 45, n. 1, p. 799-809, 1994.

HE, L.; CHEN, A. B.; YU, Y.; KUCERA, L.; TANG, Y. Optimize flue gas settings to promote microalgae growth in photobioreactors via computer simulations. **Journal of visualized experiments**: JoVE, n. 80, 2013.

HE, L.; SUBRAMANIAN, V. R.; TANG, Y. J. Experimental analysis and modelbased optimization of microalgae growth in photo-bioreactors using flue gas. **Biomass and Bioenergy**, v. 41, p. 131-138, 2012.

HELWANI, Z.; WIHEEB, A. D.; KIM, J.; OTHMAN, M. R. I. In situ carbon dioxide capture and fixation from a hot flue gas. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 6, p. 179-188, 2012.

HEPPLE, R. P.; BENSON, S. M. Implications of surface seepage on the effectiveness of geologic storage of carbon dioxide as a climate change mitigation strategy. **Lawrence Berkeley National Laboratory**, 2002.

HERZOG, H. J. What future for carbon capture and sequestration?. **Environmental science & technology**, v. 35, n. 7, p. 148-153, 2001.

HO, S. H.; CHEN, C. Y.; LEE, D. J.; CHANG, J. S. Perspectives on microalgal CO<sub>2</sub>-emission mitigation systems—a review. **Biotechnology advances**, v. 29, n. 2, p. 189-198, 2011.

HOORNWEG, D.; BHADA-TATA, P. What a waste: a global review of solid waste management. **Urban development series knowledge papers**, v. 15, p. 1-98, 2012.

ICEL. Manual de instruções do anemômetro modelo an-3030. Disponível em:<http://www.icel-anaus.com.br/produto\_descricao.php?id=716>. Acesso em: 20 nov.2016.

JANG, J. G.; KIM, G.M.; KIM, H.J.; LEE, H.K. Review on recent advances in CO2 utilization and sequestration technologies in cement-based materials. **Construction and Building Materials**, v. 127, p. 762-773, 2016.

JAWOREK, A.; CZECH, T.; RAJCH, E.; LACKOWSKI, M. Laboratory studies of back-discharge in fly ash. **Journal of electrostatics**, v. 64, n. 5, p. 326-337, 2006.

JIANG, Y.; ZHANG, W.; WANG, J.; CHEN, Y.; SHEN, S.; LIU, T. Utilization of simulated flue gas for cultivation of *Scenedesmus dimorphus*. **Bioresource technology**, v. 128, p. 359-364, 2013.

KANAKIDOU, M.; SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N.; BARNES, I.; DENTENER, F. J.; FACCHINI, M. C.; VAN DINGENEN, R.; ERVENS, B.; NENES, A.; NIELSEN, C. J.; SWIETLICKI, E.; PUTAUD, J. P.; BALKANSKI, Y.; FUZZI, S.; HORTH, J.; MOORTGAT, G. K.; WINTERHALTER, R.; MYHRE, C. E. L.; TSIGARIDIS, K.; VIGNATI, E.; STEHPANOU, E. G.; WILSON, J. Organic aerosol and global climate modelling: a review. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 5, n. 4, p. 1053-1123, 2005.

KANDIMALLA, P.; DESI, S.; VURIMINDI, H. Mixotrophic cultivation of microalgae using industrial flue gases for biodiesel production. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 9345-9354, 2016.

KAO, C. Y.; CHEN, T. Y.; CHANG, Y. B.; CHIU, T. W.; LIN, H. Y.; CHEN, C. D.; CHANG, J. S.; Lin, C. S.. Utilization of carbon dioxide in industrial flue gases for the cultivation of microalga *Chlorella* sp. **Bioresource technology**, v. 166, p. 485-493, 2014.

KAŠTÁNEK, F.; ŠABATA, S.; ŠOLCOVÁ, O.; MALÉTEROVÁ, Y.; KAŠTANEK, P.; BRÁNYIKOVÁ, I.; KUTHAN, K.; ZACHLEDER, V. 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, n. 11, p. 961-966, 2010.

KIM, H. T.; JUNG, C. H.; OH, S. N.; LEE, K. W. Particle removal efficiency of gravitational wet scrubber considering diffusion, interception, and impaction. **Environmental engineering science**, v. 18, n. 2, p. 125-136, 2001.

KIM, J. H.; SIMON, T. W.; VISKANTA, R. Editorial– Journal of heat transfer policy on reporting uncertainties in experimental measurements and results. **Journal of Heat Transfer**, v. 115, n. 1, p. 5-6, 1993.

KIM, M. K.; GIRAUD, G. Characters of neutral lipids of *Detonula* sp. in culture. **Algae,** v. 4, p 55–61, 1989.

KIM, M. K.; SMITH, R. E. H. Effect of ionic copper toxicity on the growth of green alga, *Selenastrum capricornutum*. **Journal of Microbiology e Biotechnology,** v. 11, p. 211–216, 2001.

KROUMOV, A. D.; MÓDENES, A. N.; TRIGUEROS, D. E. G.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, C. E.; SCHEUFELE, F. B.; HINTERHOLZ, C. L. A systems approach for  $CO_2$  fixation from flue gas by microalgae - Theory review. **Process Biochemistry**, 2016.

KUMAR, A.; ERGAS, S.; YUAN, X.; SAHU, A.; ZHANG, Q.; DEWULF, J.; MALCATA, F. X.; VAN LANGENHOVE, H. Enhanced CO<sub>2</sub> fixation and biofuel production via microalgae: recent developments and future directions. **Trends in biotechnology**, v. 28, n. 7, p. 371-380, 2010.

KUMAR,K.; DASGUPTA, C. N.; NAYAK, B.; LINDBLAD, P.; DAS, D. Development of suitable photobioreactors for CO<sub>2</sub> sequestration addressing global warming using green algae and cyanobacteria. **Bioresource technology**, v. 102, n. 8, p. 4945-4953, 2011.

LAM, M. K.; LEE, K. T. Renewable and sustainable bioenergies production from palm oil mill effluent (POME): win–win strategies toward better environmental protection. **Biotechnology Advances**, v. 29, n. 1, p. 124-141, 2011.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R.. Current status and challenges on microalgae-based carbon capture. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 10, p. 456-469, 2012.

LARA-GIL, J. A.; ÁLVAREZ, M. M.; PACHECO, A. Toxicity of flue gas components from cement plants in microalgae CO2 mitigation systems. **Journal of Applied Phycology**, v. 26, p. 357-368, 2014. LARA-GIL, J. A.; SENÉS-GUERRERO, C.; PACHECO, A. Cement flue gas as a potential source of nutrients during CO<sub>2</sub> mitigation by microalgae. **Algal Research**, v. 17, p. 285-292, 2016.

LEE, J. N.; LEE, J. S.; SHIN, C. S.; PARK, S. C.; KIM, S. W. Methods to enhance tolerances of Chlorella KR-1 to toxic compounds in flue gas. In: **Twenty-First Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals**. Humana Press, 2000. p. 329-342.

LEE, J. S.; KIM, D. K.; LEE, J. P.; PARK, S. C.; KOH, J. H.; CHO, H. S.; KIM, S. W. Effects of SO<sub>2</sub> and NO on growth of Chlorella sp. KR-1. **Bioresource Technology**, v. 82, n. 1, p. 1-4, 2002.

LEE, K.; JUNG,K.; PARK, S. Development and application of a novel swirl cyclone scrubber—(1) Experimental. **Journal of Aerosol Science**, v. 39, n. 12, p. 1079-1088, 2008.

LEE, Y. K. Microalgal mass culture systems and methods: Their limitation and potential. **Journal Applied Phycology**, v. 13, p. 307-315, 2001.

LI, F. F.; YANG, Z. H.; ZENG, R.; YANG, G.; CHANG, X.; YAN, J. B.; HOU, Y. L. Microalgae capture of CO<sub>2</sub> from actual flue gas discharged from a combustion chamber. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 10, p. 6496-6502, 2011.

LIND, T.; HOKKINEN, J.; JOKINIEMI, J. K.; SAARIKOSKI, S.; HILLAMO, R. Electrostatic precipitator collection efficiency and trace element emissions from co-combustion of biomass and recovered fuel in fluidized-bed combustion. **Environmental science & technology**, v. 37, n. 12, p. 2842-2846, 2003.

LOURENÇO, S. O. Cultivo de microalgas marinhas – princípios e aplicações. São Carlos: RiMa, 2006. ISBN 8576561131.

MAEDA, K.; OWADA, M.; KIMURA, N.; OMATA, K.; KARUBE, I. CO<sub>2</sub> fixation from the flue gas on coal-fired thermal power plant by microalgae. **Energy Conversion and Management**, v. 36, n. 6, p. 717-720, 1995.

MARGALLO, M. B. Life cycle model of waste to energy technologies in **Spain and Portugal**. Tese - Universidade de Cantábria, Cantábria-Santander, 2014.

MARGALLO, M.; ALDACO, R.; IRABIEN, A. Environmental management of bottom ash from municipal solid waste incineration based on a life cycle assessment approach. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 16, n. 7, p. 1319-1328, 2014.

MARGALLO, M.; TADDEI, M. B. M.; HERNÁNDEZ-PELLÓN, A.; ALDACO, R.; IRABIEN, A. Environmental sustainability assessment of the management of municipal solid waste incineration residues: a review of the current situation. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 17, p. 1333-1353, 2015.

MARKANDYA, A; WILKINSON, P. Electricity generation and health. **The Lancet**, v. 370, n. 9591, p. 979-990, 2007.

MARTINEZ, J. G. B. Modelagem e Simulação da Fixação de Emissões de Grupo Motogerador por Cultivo de Microalgas em Fotobiorreatores Industriais. 2018, p. 80. Dissertação (Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

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

MATSUMOTO, H.; HAMASAKI, A.; SIOJI, N.; IKUTA, Y. Influence of CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and NO in Flue Gas on Microalgae Productivity. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 30, n. 4, p. 620-624, 1997.

MCGINN, P. J.; DICKINSON, K. E.; BHATTI, S.; FRIGON, J. C.; GUIOT, S. R.; O'Leary, S. J. Integration of microalgae cultivation with industrial waste remediation for biofuel and bioenergy production: opportunities and limitations. **Photosynthesis research**, v. 109, n. 1-3, p. 231-247, 2011.

McLACHLAN, J. Growth media – marine. In: STEIN, J.R. Handbook of **Phycological Methods – Culture Methods and Growth Measurements.** Cambridge University Press, Cambridge, 1973. p. 25–51.

MEIKAP, B. C.; KUNDU, G.; BISWAS, M. N. Modeling of a novel multi-stage bubble column scrubber for flue gas desulfurization. **Chemical Engineering Journal**, v. 86, n. 3, p. 331-342, 2002.

MIAO, X.; WU, Q. High yield bio-oil production from fast pyrolysis by metabolic controlling of *Chlorella protothecoides*. **Journal of Biotechnology**, v. 110, p.85-93, 2004.

MITCHELL, M. J.; JENSEN, O. E.; CLIFFE, A.; MAROTO-VALER, M. M. A model of carbon dioxide dissolution and mineral carbonation kinetics. In: **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.** The Royal Society, 2010. p. 1265-1290.

MURATA, N.; TAKAHASHI, S.; NISHIYAMA, Y.; ALLAKHVERDIEV, S. I. Photoinhibition of photosystem II under environmental stress. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics,** v. 1767, p. 414–421, 2007.

NAGASE, H.; YOSHIHARA, K. I.; EGUCHI, K.; OKAMOTO, Y.; MURASAKI, S.; YAMASHITA, R.; HIRATA, K.; MIYAMOTO, K.; Uptake pathway and continuous

removal of nitric oxide from flue gas using microalgae. **Biochemical Engineering Journal**, v. 7, n. 3, p. 241-246, 2001.

NICHOLS, H.W. Growth media – freshwater. In: STEIN, J.R. **Handbook of Phycological Methods – Culture Methods and Growth Measurements.** Cambridge University Press, Cambridge, 1973. p. 7–24.

OLIVEIRA, A.; C.; D. Síntese enzimática do biodiesel de microalgas a partir de lipases produzidas por fungos endofíticos. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR, 2013.

OLOFSSON, M.; LINDEHOFF, E.; FRICK, B.; SVENSSON, F.; LEGRAND, C. Baltic Sea microalgae transform cement flue gas into valuable biomass. **Algal Research**, v. 11, p. 227-233, 2015.

OUTLOOK, Annual Energy. 2014. **US Energy Information Administration**, Washington. 2014.

OUTLOOK, Annual Energy. **US Energy Information Administration**, Washington. 2013.

PACKER, M. Algal capture of carbon dioxide; biomass generation as a tool for greenhouse gas mitigation with reference to New Zealand energy strategy and policy. **Energy Policy**, v. 37, n. 9, p. 3428-3437, 2009.

PARK, S. H.; JUNG, C. H.; JUNG, K. R.; LEE, B. K.; LEE, K. W. Wet scrubbing of polydisperse aerosols by freely falling droplets. **Journal of Aerosol Science**, v. 36, n. 12, p. 1444-1458, 2005.

PASIC, H. Membrane based electrostatic precipitation. **Filtration & separation**, v. 38, n. 9, p. 28-31, 2001.

PAVLIK, D. ZHONG, Y.; DAIEK, C.; LIAO, W.; MORGAN, R.; CLARY, W.; LIU, Y. Microalgae cultivation for carbon dioxide sequestration and protein

production using a high-efficiency photobioreactor system. **Algal Research**, v. 25, p. 413-420, 2017.

PAVLOVA, V.; SEVDALINA, F.; ROSE, J.; ANDREEVA, R.; BRATANOVA, Z.; NAYAK, A. Effect of temperature and light intensity on the growth, chlorophyll a concentration and microcystin production by *Microcystis aeruginosa*. **General and Applied Plant Physiology**, v. 36, n. 3-4, p. 148-158, 2010.

PILLAI, K. C.; CHUNG, S. J.; RAJU, T.; MOON, I. Experimental aspects of combined  $NO_x$  and  $SO_2$  removal from flue-gas mixture in an integrated wet scrubber-electrochemical cell system. **Chemosphere**, v. 76, p. 657-664, 2009.

PIRES, J. C. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; MARTINS, F. G.; SIMÕES, M. Carbon dioxide capture from flue gases using microalgae: Engineering aspects and biorefinery concept. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 3043-3053, 2012.

PRADHAN, L.; BHATTACHARJEE, V.; MITRA, R.; BHATTACHARYA, I.; CHOWDHURY, R. Biosequestration of CO<sub>2</sub> using power plant algae (*Rhizoclonium hieroglyphicum* JUCHE2) in a Flat Plate Photobio-Bubble-Reactor-Experimental and modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 275, p. 381-390, 2015.

PRUVOST, J.; Le GOUIC, B.; LEPINE, O.; LEGRAND, J.; Le BORGNE, F. Microalgae culture in building-integrated photobioreactors: Biomass production modelling and energetic analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 850-861, 2016.

PRUVOST, J.; Van VOOREN, G.; COGNE, G.; LEGRAND, J. Investigation of biomass and lipids production with *Neochloris oleoabundans* in photobioreactor. **Bioresource technology**, v. 100, n. 23, p. 5988-5995, 2009.

PSOMOPOULOS, C. S.; BOURKA, A.; THEMELIS, N. J. Waste-to-energy: A review of the status and benefits in USA. **Waste management**, v. 29, n. 5, p. 1718-1724, 2009.

PULZ, O. Cultivation techniques for microalgae in open and closed ponds. **Proceedings of the 1st European workshop on microalgal biotechnology.** Potsdam, 1992. p. 61.

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

RADMANN, E. M. CAMERINI, F. V.; SANTOS, T. D.; COSTA, J. A. V. Isolation and application of  $SO_x$  and  $NO_x$  resistant microalgae in biofixation of  $CO_2$  from thermoelectricity plants. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 10, p. 3132-3136, 2011.

RENOSAM, R. The most efficient Waste management system in Europe, Waste--to--Energy in Denmark. 2006.

REZAEI, F.; ROWNAGHI, A. A.; MONJEZI, S.; LIVELY, R. P.; JONES, C. W. SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> Removal from Flue Gas Streams by Solid Adsorbents: A Review of Current Challenges and Future Directions. **Energy Fuels**, v. 29, p. 5467-5486, 2015.

RICHMOND, A. Large scale microalgal culture and applications. In: ROUND, F.E.; CHAPMAN, D.J. **Progress in physiological research**, v. 7, Biopress, Bristol, 1990. p. 269-330.

RIFFAT, S. B.; MA, X. Performance testing of an optimal photocatalytic mop fan air cleaning system. **International Journal of Energy Research**, v. 37, p. 1389-1396, 2012.

RINGSMUTH, A. K.; LANDSBERG, M. J.; HANKAMER, Ben. Can photosynthesis enable a global transition from fossil fuels to solar fuels, to mitigate climate change and fuel-supply limitations?. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 134-163, 2016.

RODRÍGUEZ, J. A.; PALAU, L. C.; LÓPEZ, M. O. A. Extracción y cuantificación de lípidos". 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. 47-57.

RONDA, S. R.; KETHINENI, C.; PARUPUDI, L. C. P.; THUNUGUNTLA, V. B. S. C.; VEMULA, S.; SETTALURI, V. S.; ALLU, P. R.; GRANDE, S. K.; SHARMA, S.; KANDALA, C. V. A growth inhibitory model with SOx influenced effective growth rate for estimation of algal biomass concentration under flue gas atmosphere. **Bioresource technology**, v. 152, p. 283-291, 2014.

RONDA, S. R.; Kethineni, C.; Parupudi, L. C. P.; Thunuguntla, V. B. S. C.; Vemula, S.; Settaluri, V. S.; ALLU, P. R. Kandala, C. V.; A growth inhibitory model with SOx influenced effective growth rate for estimation of algal biomass concentration under flue gas atmosphere. **Bioresource technology**, v. 152, p. 283-291, 2014.

RONDA, S. R.; KETHINENI, C.; PARUPUDI, L. C.; THUNUGUNTLA, V. B. S. C.; VEMULA, S.; SETTALURI, V. S.; ALLU, P. R.; GRANDE, S. K.; SHARMA, S.; KANDALA, C. V. A growth inhibitory model with  $SO_x$  influenced effective growth rate for estimation of algal biomass concentration under flue gas atmosphere. **Bioresource technology**, v. 152, p. 283-291, 2014.

RYU C. K. Potential of municipal solid waste for renewable energy production and reduction of greenhouse gas emissions in South Korea. **J Air Waste Management Association**, v. 60, p. 176-183, 2010.

SABBAS, T.; POLETTINI, A.; POMI, R.; ASTRUP, T.; HJELMAR, O.; MOSTBAUER, P.; CAPPAI, G.; MAGEL, G.; SALHOFER, S.; SPEOSE, C.; HEUSS-ASSBICHLER, S.; KLEIN, R.; LECHNER, P. Management of municipal solid waste incineration residues. **Waste management**, v. 23, n. 1, p. 61-88, 2003.

SALCEDO, R. L. R.; CHIBANTE, V. G.; FONSECA, A. M.; CÂNDIDO, G. Fine particle capture in biomass boilers with recirculating gas cyclones: Theory and practice. **Powder Technology**, v. 172, n. 2, p. 89-98, 2007.

SANZ, D.; ROJAS, E.; RODRÍGUEZ-MAROTO, J. J.; RAMOS, R.; BORJABAD, E.; ESCALADA, R.; GARCÍA-ALONSO, S.; GUTIERREZ-CANAS, C.;

ARAGON, G.; MUGICA, I.; IBARRA, I.; CELADES, I.; SANFELIX, V. Review of critical parameters in biomass combustion emissions control by means of hybrid filter. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 28, n. 1, 2015.

SCHROEDER, L.; SCHAFRANSKI, A. S.; MELLO, T. C.; BARBOSA, F. T; MARIANO, A. B.; VARGAS, J. V. C. Methodology for Fatty Acid Extraction from *Scenedesmus spp* Biomass for Production of Biodiesel. In: 21° INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING. 2011, Natal.

SHAPIRO, B. Creating compact models of complex electronic systems: an overview and suggested use of existing model reduction and experimental system identification tools. **IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies**, v. 26, n. 1, p. 165-172, 2003.

SHARMA, A. K.; WALLIN, H.; JENSEN, K. A. High volume electrostatic fieldsampler for collection of fine particle bulk samples. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 2, p. 369-381, 2007.

SHIPLEY, A.; HAMPSON, A.; HEDMAN, B. Combined heat and power. Effective energy solutions for a sustainable future. Disponível em: http:// www1.eere.energy.gov/manufacturing/distributedenergy/pdfs/chp\_report\_12-08.pdf. Acesso em 03/03/2017.

SHUKLA, A; ABDALLA, E.; RIFFAT, S. Modelling and design optimisation of MOP fan of biomass boiler. 2010. In: 5° INTERNATIONAL EGE ENERGY SYMPOSIUM AND EXHIBITION (IEESE-5), 2010, Denizli,Turkey.

SINGH, J.; GU, S. Commercialization potential of microalgae for biofuels production. **Renewable Sustainable Energy Reviews,** v. 14, p. 2596-2610, 2010.

SINGH, R.; SHUKLA, A. A review on methods of flue gas cleaning from combustion of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 854-864, 2014.

SOUSA, C.; COMPADRE, A.; VERMUE, M.H.; WIJFFELS, R.H.Effect of oxygen at low and high light intensities on the growth of *Neochloris oleoabundans*. **Algal Research**, v. 2, p. 122-126, 2013.

SPOLAORE, P.; JOANNIS-CASSEN, C.; DURAN, E.; ISAMBERT, A. Comercial applications of microalgae: Review. Journal of Bioscience and Bioengineering, v. 101, n. 2, p. 87-96, 2006.

TABATA, T. Waste-to-energy incineration plants as greenhouse gas reducers: a case study of seven Japanese metropolises. **Waste Management & Research**, v. 31, p. 1110-1117, 2013.

TAHER, D. M. **Biodiesel de microalgas cultivadas em dejeto suíno biodigerido**. 2013, p. 107. Dissertação (Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

TAŞTAN, B. E.; DUYGU, E.; İLBAŞ, M.; DÖNMEZ, G. Utilization of LPG and gasoline engine exhaust emissions by microalgae. **Journal of hazardous materials**, v. 246, p. 173-180, 2013.

TASTAN, B. E.; TEKINAY, T. A novel coal additive from microalgae produced from thermal power plant flue gas. **Journal of Cleaner Production**, v. 133, p. 1086-1094, 2016.

TEIXEIRA, C. M.; MORALES, M. E. Microalga como matéria-prima para a produção de Biodiesel. In: I CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL, 2006, Brasília. **Anais do 1º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel**, 2006. p. 91-96.

TESTO. CatÁlogo do produto: Flue gas analyzer for industry. Disponível em:<https://media.testo.com/media/d2/a1/e34d86293cb1/testo-350-Data-sheet.pdf>. Acesso em: 13 nov.2016.

THIANSATHIT, W.; KEENER, T. C.; KHANG, S.; RATPUKDI, T.; HOVICHITR, P. The kinetics of *Scenedesmus obliquus* microalgae growth utilizing carbon dioxide gas from biogas. **Biomass and bioenergy**, v. 76, p. 79-85, 2015.

TRIANTAPHYLIDÈS, C.; KRISCHKE, M.; HOEBERICHTS, F.A.; KSAS, B.; GRESSER, G.; HAVAUX, M.; BREUSEGEM, F. V.; MUELLER, M.J. SINGLET Oxygen is the major reactive oxygen species involved in photooxidative damage to plants. **Plant Physiology**, v. 148, p. 960–968, 2008.

TSANG, C.; BIRKHOLZER, J.; RUTQVIST, J. A comparative review of hydrologic issues involved in geologic storage of CO<sub>2</sub> and injection disposal of liquid waste. **Environmental Geology**, v. 54, n. 8, p. 1723-1737, 2008.

UGWU, C.U.; AOYAGI, H.; UCHIYAMA. H. Photobioreactors for mass cultivation of algae. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 4021-4028, 2008.

VALIORGUE, P.; HADID, H. B.; HAJEM, M. E.; RIIMBAUD, L.; MULLER-FEUGA, A.; CHAMPAGNE, J. Y. CO<sub>2</sub> mass transfer and conversion to biomass in a horizontal gas–liquid photobioreactor. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 10, p. 1891-1897, 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, n. 6, p. 1405-1424, 2012.

VARGAS, J. V. C. **Modelagem e simulação de processo de geração de hidrogênio via cultivo de microalgas em fotobiorreatores compactos**. 102 f. Monografia (Especialização em Ciências Biológicas) - setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Paraná, Curitiba, 2013.

VARGAS, J. V. C.; ARAKI, L. **Cálculo numérico aplicado**. Barrueri, SP:Manole, 2017

VARGAS, J. V. C.; BALMANT, W.; STALL, A.; MARIANO, A. B.; ORDONEZ, J. C.; ZOHROB, H.; DILAY, E. **Enhanced Photobioreactor System**. U.S. Patent Application n. 15/362,182, 16 mar. 2016.

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

VOGG, H.; BRAUN, H.; METZGER, M.; SCHNEIDE, J. The specific role of cadmium and mercury in municipal solid waste incineration, **Waste Management & Research**, v. 4, p. 65-74, 1986.

WANG, Y.; LAI, N.; ZUO, J.; CHEN, G.; DU, H. Characteristics and trends of research on waste-to-energy incineration: A bibliometric analysis,1999–2015. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 66, p. 95-104, 2016.

WHITE, H. J. Resistivity problems in electrostatic precipitation. **Journal of the Air Pollution Control Association**, v. 24, n. 4, p. 313-338, 1974.

YOSHIDA, H.; ONO, K.; FUKUI, K. The effect of a new method of fluid flow control on submicron particle classification in gas-cyclones. **Powder technology**, v. 149, n. 2, p. 139-147, 2005.

YOSHIDA, H.; YOSHIKAWA, S.; FUKUI, K.; YAMAMOTO, T. Effect of multiinlet flow on particle classification performance of hydro-cyclones. **Powder Technology**, v. 184, n. 3, p. 352-360, 2008.

YOUNG, S. S.; YOUNG, K. K.; SUNG, H. K.; SEUNG, W. R.; WOO, K. L. The adsorption characteristics of heavy metals by various particle sizes of MSWI bottom ash, **Waste Management**, v. 23, p. 851-857, 2003.

ZACCO, A.; Gianoncelli, A.; Ardesi, R.; Sacrato, S.; Guerini, L.; Bontempi, E.; Tomasoni, G.; Alberti, M.; Depero, L. E. Use of colloidal silica to obtain a new inert from municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash: first results about reuse. **Clean technologies and environmental policy**, v. 14, n. 2, p. 291-297, 2012.

ZEILER, K. G.; HEACOX, D. A.; TOON, S. T.; KADAM, K. L.; BROWN, L. M. The use of microalgae for assimilation and utilization of carbon dioxide from fossil fuel-fired power plant flue gas. **Energy Conversion and Management**, v. 36, n. 6, p. 707-712, 1995.

ZENZ, F. A. Cyclone-design tips. **Chemical Engineering**, v. 108, n. 1, p. 60, 2001.
ZHANG, D.; WANG, H.; WANG, Q.; LI, W.; JIANG, W.; HUO, P.; ZHANG, J.; ZHU, L. DUAN, G.; DUA, C. Interactions of nitric oxide with various rank coals: Implications for oxy-coal combustion flue gas sequestration in deep coal seams with enhanced coalbed methane recovery. **Fuel**, v. 182, p. 704-712, 2016.

ZHAO X. G.; JIANG G. W.; LI A.; LI Y. Technology, cost, a performance of waste-to-energy incineration industry in China. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 115-130, 2016.

ZHAO, B.; SU, Y. Process effect of microalgal-carbon dioxide fixation and biomass production: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 121-132, 2014.

ZHAO, B.; SU, Y.; ZHANG, Y.; CUI, G. Carbon dioxide fixation and biomass production from combustion flue gas using energy microalgae. **Energy**, v. 89, p. 347-357, 2015.

ZHU, B.; SUN, F.; YANG, M.; LU, L.; YANG, G.; PAN, K. Large-scale biodiesel production using flue gas from coal-fired power plants with *Nannochloropsis* microalgal biomass in open raceway ponds. **Bioresource technology**, v. 174, p. 53-59, 2014.

## ANEXO A-TEMPERATURA E RADIAÇÃO SOLAR EM CURITIBA NO PERÍODO DO EXPERIMENTO

Estação: Curitiba, Código ANA: 2549101, Município: Curitiba, Intervalo: 05/11/2017 a 16/11/2017 Data de geração: 11/12/2017.

Data	Intensidade Solar	Temperatura Máxima	Temperatura Mínima	Temperatura Média
Dia/mês/ano	(W.m <sup>-2</sup> )		(°C)	
06/11/2017	123,737	16,4	11,2	13,803
07/11/2017	365,780	20,7	10,5	14,892
08/11/2017	142,624	18,2	12,1	14,938
09/11/2017	308,223	26,0	14,3	18,705
10/11/2017	257,689	26,5	15,1	18,535
11/11/2017	485,662	24,8	13,4	18,344
12/11/2017	594,468	26,9	13,1	19,493
13/11/2017	585,847	28,0	9,6	18,309
14/11/2017	584,468	24,9	10,1	17,890
15/11/2017	561,313	30,3	10,9	21,460
16/11/2017	487,617	31,6	17,0	24,359
17/11/2017	379,362	27,5	15,7	20,561

FONTE: SIMEPAR (2017)

## ANEXO B-PEDIDO DE PATENTE DE SISTEMA DE PROCESSAMENTO DE **RESÍDUOS SÓLIDOS PARA GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICAE** CAPTURA DE EMISSÃO POR MICROALGAS





Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2018 016135 0

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANA Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica CPF/CNPJ: 75095679000149 Nacionalidade: Brasileira Qualificação Jurídica: Órgão Público Endereço: Rua João Negrão, 280 20 andar Cidade: Curitiba Estado: PR CEP: 80010-200 País: Brasil Telefone: (41) 3360 7441 Fax: (41) 3360 7416 Email: coord.pi@ufpr.br



PETICIONAMENTO Esta solicitação foi enviada pelo sistema Peticionamento Eletrônico em 07/08/2018 às 15:45, Petição 870180068584

Petição 870180068584, de 07/08/2018, pág. 1/30

Dados do Pedido

Natureza Patente:	10 - Patente de Invenção (PI)
Huttheza Fateme.	
Título da Invenção ou Modelo de	SISTEMA DE PROCESSAMENTO DE RESIDUOS SOLIDOS PARA
Utilidade (54):	GERAÇÃO DE ENERGIA ELETRICA E CAPTURA DE EMISSOES
Resumo:	Esta patente reivindica um processo biotecnológico para o
results.	tratamento térmico de resíduos sólidos urbanos (RSU) e
	hospitalares, podendo ser adaptado para qualquer tipo de resíduo
	(e.g., sólido, pastoso, líquido), de caráter residencial ou industrial,
	com a finalidade principal de gerar energia elétrica empregando o
	cicio Rankine. As emissões gasosas provenientes do processo
	nocivas (nases) e retirada de particulados (5), que opera em contra
	corrente com fluxo descendente de meio de cultivo de microalgas e
	fluxo ascendente de emissões oriundas de um incinerador (1). O
	meio de cultivo de microalgas segue para um sistema de
	fotobiorreatores podendo trabalhar de forma unitária ou em consórcio
	com outros modulos para maximizar a produção final de biomassa
	fim como conroduto do processo, a biomassa é utilizada para
	produção de biodiesel, ácidos graxos poliinsaturados, carotenóides.
	ração animal, ou ainda qualquer outros produtos de interesse
	biotecnológico. Este processo de tratamento térmico de RSU é
	caracterizado por conter um incinerador (1), um trocadore de calor
	recuperador/gerador de vapor (2), e uma unidade de geração de
	unidade para tratamento de emissões via fotossintese de microaldas
	contendo coluna de fixação de gases (5) e sistema de
	fotobiorreatores para produção de biomassa (7).
Figura a publicar	1

Figura a publicar: 1



 PETICIONAMENTO ELETRÔNICO
 Esta solicitação foi enviada pelo sistema Peticionamento Eletrônico em 07/08/2018 às 15:45, Petição 870180068584

Petição 870180068584, de 07/08/2018, pág. 2/30

ANEXO C-CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DO GERADOR MAQ12W

Fabricante	MAQUIGERAL
Modelo	12 W
Motor	Diesel MWM D229/4
Regime de Funcionamento	Stand By
Fator de Potência	0,8
Potência (kVA)	55
Ciclo do Motor	4 Tempos
Número de Cilindros	4 em linha
Sistema de Injeção	Automático - Bosch®
Partida	Elétrica com Motor de Arranque
Lubrificação	Forçada por Engrenagem
Tensões Nominal (V)	220/127
Frequência (Hz)	60
Aspiração	Natural
Nível de Ruído a 1 metro (dB)	105
Rotação (rpm)	1800
Alternador de Carga da Bateria (V)	12
Alternadores	Trifásico de 4 pólos
Arrefecimento	Radiador com Ventilador no Eixo
Consumo de Combutível (L/h)	11,9 (Densidade do diesel de 840 g/cm <sup>3</sup> )