

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL**

LEONARDO JOSÉ BASTOS FERREIRA DE SOUZA

**MODELAGEM DE PRODUÇÃO FOTO-BIOLÓGICA DE HIDROGÊNIO
À PARTIR DE RESÍDUOS ORGÂNICOS**

**CURITIBA
2014**



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE TECNOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

LEONARDO JOSÉ BASTOS FERREIRA DE SOUZA

**MODELAGEM DE PRODUÇÃO FOTO-BIOLÓGICA DE HIDROGÊNIO
À PARTIR DE RESÍDUOS ORGÂNICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do Diploma de Bacharel em Engenharia Ambiental no Curso de Graduação em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Risso Errera

CURITIBA

2014



TERMO DE APROVAÇÃO DE PROJETO FINAL

LEONARDO JOSÉ BASTOS FERREIRA DE SOUZA

MODELAGEM DE PRODUÇÃO FOTO-BIOLÓGICA DE HIDROGÊNIO
À PARTIR DE RESÍDUOS ORGÂNICOS

Projeto Final de Curso, aprovado como requisito parcial para a obtenção do Diploma de Bacharel em Engenharia Ambiental no Curso de Graduação em Engenharia Ambiental do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, com nota 85, pela seguinte banca examinadora:

Orientador: _____

Prof. Dr. Marcelo Rizzo Errera

Universidade Federal do Paraná / Departamento de Engenharia Ambiental

Membro 1: _____

Prof. Dr. Sandro Froehner

Universidade Federal do Paraná / Departamento de Engenharia Ambiental

Membro 2: _____

Prof. Dr. George Stanescu

Universidade Federal do Paraná / Departamento de Engenharia Mecânica

Curitiba, 03 de Dezembro de 20

Às futuras gerações.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a meus pais, por todas as oportunidades e experiências oferecidas.

Meu agradecimento especial a minha esposa e minha filha, que sempre me apoiaram, mesmo nas horas mais difíceis.

“Na natureza nada se perde, nada se cria, tudo se transforma.”

(Antoine Laurent de Lavoisier)

“Se, a princípio, a ideia não é absurda, então não há esperança para ela.”

(Albert Einstein)

RESUMO

Bactérias púrpuras não sulfuradas (PNS) possuem pigmentos fotossintéticos e produzem hidrogênio sempre que haja um ambiente adequado, incluindo iluminação suficiente, ausência de oxigênio, presença de ácidos orgânicos e limitação de nitrogênio. A modelagem do comportamento de um sistema composto por bactérias fermentativas e foto-fermentativas, utilizando glicose como substrato, é proposto. Modelos matemáticos auxiliam na automação e no controle do bioprocessamento para uma fotoprodução de hidrogênio em escalas maiores, inclusive a industrial, reduzindo custos no desenvolvimento do sistema ideal. Uma modelagem numérica preliminar utilizando o software MATLAB® serviu para estudos de variações dos parâmetros, em regime de batelada. Depois, um modelo numérico adimensional de reator tubular contínuo foi modelado com o software COMSOL Multiphysics®. Os parâmetros bioquímicos para rodar o modelo adimensional foram buscados em literatura e combinações de parâmetros físicos são propostas para degradação de uma carga diária fixa. O número adimensional de Damkohler foi utilizado para estudar combinações de maior viabilidade econômica, sendo que os casos de Damkohler igual a 14,5 são desejáveis. Otimizações são propostas a fim de obter resultados mais confiáveis, maiores taxas de conversão, de mistura e de retirada do produto desejado: o hidrogênio gasoso.

Palavras-chave: Hidrogênio; Modelagem; Resíduos orgânicos; Bactérias PNS; Foto-fermentação; Damkohler.

ABSTRACT

Purple non-sulfur bacteria (PNS) have photosynthetic pigments and produce hydrogen when there is a suitable environment, which includes adequate light penetration, lack of oxygen, the presence of organic acids and nitrogen limitation. A mathematical model of photo-fermentative bacteria fermentation, using glucose as substrate, is proposed. Mathematical models help in the automation and control of bioprocess for hydrogen photoproduction at larger scales, including industrial, reducing costs in the development of the ideal system. A preliminary numerical modeling using the software MATLAB® was used to verify parameter variations studies in batch system. Then a dimensionless numerical model of continuous tubular reactor was modeled with COMSOL Multiphysics® software. Biochemical parameters to run the dimensionless model were obtained in literature and combinations of physical parameters are proposed for degradation of a fixed daily organic load. The dimensionless number of Damköhler was used to study combinations for greater economic viability, and cases where Damköhler equal to 14.5 are desirable. Different approaches are proposed in order to obtain more reliable results, higher conversion rates, mixing and removal of the desired product: gaseous hydrogen.

Key-words: Hydrogen. Modeling. Organic residues. Photo-fermentation. PNS bacteria; Damkohler.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Rotas de degradação da biomassa.....	14
Figura 2 - Sequência de tratamentos	18
Figura 3 - Tipos de reatores	19
Figura 4 - Rotas biológicas para degradação.....	21
Figura 5 - Visão geral do sistema proposto	22
Figura 6 - Esquema geral de produção de hidrogênio com bactérias PNS.....	24
Figura 7 - Duas etapas para degradação completa da glicose	26
Figura 8 - Modelo de Monod.....	35
Figura 9 - Absorção de radiação solar por bactérias PNS	18
Figura 10 - Absorção do espectro por bactérias PNS	40
Figura 11 - Modelo de inibição de Haldane	43
Figura 12 - Modelo de Lambert-Beer.....	45
Figura 13 - Consumo de Glicose no reator A.	51
Figura 14 - Produção de ácidos acético e butírico no reator A.....	51
Figura 15 - Hidrogênio cumulativo produzido no reator A	52
Figura 16 - Consumo de ácido acético e butírico no reator B	52
Figura 17 - Crescimento das bactérias no reator B.....	53
Figura 18 - Produção de hidrogênio no reator B	53
Figura 19 - Desenho Esquemático do Modelo	56
Figura 20 - Geometria com eixo de simetria.....	57
Figura 21 - Revolução em torno do eixo de simetria e planos de estudo.....	57
Figura 22 - Variação Paramétrica ($L=400 - 1000m$) e ($r=0,05 - 0,2$)	63
Figura 23 - $L=700$ e $1000m$ com $r=0,175$ e $0,2m$	64
Figura 24 - $L=400$ e $7000m$ com $r= 0,2m$	65
Figura 25 - Damkohler em função do Raio e do Comprimento	66
Figura 26 - TRR x Concentração de Substrato	67
Figura 27 - TRR x Concentração de Substrato.	68
Figura 28 - Duas dimensões para crescimento da biota	68
Figura 29 - Proposta de Reatores	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Equações para produção biológica de Hidrogênio.....	13
Tabela 2 - Utilização do ácido acético.....	29
Tabela 3 – Resumo dos Dados utilizados	62
Tabela 4 – Resumo das configurações para 90% de degradação.....	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Aeróbia	Presença de Oxigênio
Anaeróbia	Ausência de Oxigênio
CH ₄	Gás Metano
C/N	Razão Carbono / Nitrogênio
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CO ₂	Dióxido de carbono
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
GJ	Giga-Joule
H ₂	Gás Hidrogênio
HAc	Ácido Acético
ISBN	<i>International Standard Book Number</i>
K _s	Constante de dissociação
λ	Comprimento de onda
lux	Unidade de intensidade luminosa
μ	Taxa de crescimento específica
NBR	Norma Brasileira Regulamentar
OD	Oxigênio Dissolvido
PHB	Poly- β -hydroxy - Reservas celulares
PNS	Púrpuras não sulfuradas
ϕ	Coeficiente de inibição pela iluminação
RAFA	Retores Anaeróbios de Fluxo Ascendente
REL	Razão da energia líquida
RFA	Radiação fotossintética ativa
TRR	Tempo de Residência no Reator
UFPR	Universidade Federal do Paraná

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	HIDROGÊNIO	12
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	RELAÇÃO ENTRE A MATÉRIA ORGÂNICA E OS MICRORGANISMOS	16
3.2	PROCESSOS BIOLÓGICOS AERÓBIOS NATURAIS	17
3.3	PROCESSOS BIOLÓGICOS ANAERÓBIOS NATURAIS	17
3.4	BIOREATORES	18
3.5	ROTAS DE DEGRADAÇÃO	20
4	TEORIA	23
4.1	METABOLISMO	23
4.2	BACTÉRIAS PÚRPURAS NÃO SULFURADAS (PNS)	23
4.3	ESTEQUIOMETRIA	25
4.4	CINÉTICA DE CRESCIMENTO DAS BACTÉRIAS	27
4.5	CINÉTICA DO CONSUMO DE SUBSTRATO ORGÂNICO	28
4.6	CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE PRODUTOS	29
4.7	ESCOAMENTO CONTÍNUO	30
4.8	PARÂMETROS	31
4.8.1	Taxa de crescimento	31
4.8.2	pH	33
4.8.3	Temperatura	34
4.8.4	Fator Carbono/Nitrogênio	34
4.8.5	Tempo de Residência no Reator (TRR)	35
4.8.6	Radiação e Comprimento de Onda	36
4.8.7	Intensidade de iluminação	39
4.8.8	Turbidez	41
4.9	QUESTÕES ECONÔMICAS	42
5	MATERIAIS E MÉTODOS	45
5.1	ANÁLISE BIOQUÍMICA PRELIMINAR	45
5.2	RESULTADOS PRELIMINARES	48

6	COMSOL MULTIPHYSICS.....	52
6.1	MODELO ADIMENSIONAL	52
6.2	GEOMETRIA.....	54
6.3	MODELO BIOQUÍMICO.....	56
6.4	MODELO DE TRANSPORTE	57
6.5	CONDIÇÕES DE CONTORNO	58
6.6	PARÂMETROS UTILIZADOS.....	59
7	RESULTADOS	61
8	CONCLUSÃO	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
9	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
10	REFERÊNCIAS	72
	ANEXO A – MODELAGEM PRELIMINAR	75

1 INTRODUÇÃO

Energia é vital para a sociedade moderna. A primeira a ser utilizada foi a do Sol a milhares de anos atrás, sendo que milhares de calorias de energia por metro quadrado são bombardeados na Terra pelo Sol a cada segundo. Na descoberta do fogo o homem evoluiu, e assim, da mesma forma que encontrou uma nova fonte de energia disponível, desenvolveu a cada nova descoberta.

Rifkin, J. 2003, cita Joseph A. Tainter autor de “The Collapse of Complex Societies”, explica que um dos motivos pelos quais as grandes civilizações entraram em colapso é quando o fluxo de energia é interrompido, então a menos que uma nova fonte de energia for encontrada, o colapso é inevitável. A energia eólica por exemplo, possibilitou circunavegar o mundo e encurtou distâncias. Assim como as locomotivas com energia do carvão, mas a Europa acabou utilizando quase todas as suas florestas antes de descobrir e viabilizar a utilização de carvão mineral. Isso acontece porque sempre se tende a utilizar as formas mais prontamente disponíveis.

A nova era se baseia no petróleo. Criamos um complexo organismo social com petróleo fluindo por todas as artérias. Os primeiros poços foram perfurados nos Estados Unidos da América no final do século XIX e o ouro negro foi substituindo o carvão nas indústrias. O refinamento do petróleo traz diversos diferentes componentes como plásticos, óleo diesel, querosene, gasolina entre outros. Com Karl Benz e Gottlieb Daimler, na Alemanha, os primeiros motores a combustão interna sobre rodas foram inventados em 1885, mas somente com Henry Ford uma linha de montagem para produção em massa de automóveis movidos a gasolina fez do petróleo e dos automóveis uma nova era. Novamente, outra fonte de energia impulsionou o desenvolvimento de nossa sociedade.

Duas guerras mundiais que enfatizaram a importância estratégica política do petróleo no mundo. A Primeira Guerra impulsionou novas formas de locomoção que o petróleo sustentava como motocicletas, jipes, caminhões até tanques e aviões. Na Segunda Guerra, ao chegar nas reservas russas, o exército alemão descobriria que eles já haviam detonado os poços e instalações de refinamento. Uma ironia pois os alemães ficaram sem energia buscando energia.

1.1 HIDROGÊNIO

Com os exemplos trazidos percebe-se a necessidade política, de segurança e de paz social, para que haja uma diversificação de fontes de energéticas. Nesse processo entra o hidrogênio, por ser o elemento mais leve e onipresente no nosso planeta. Além de ser o combustível das estrelas e do sol, é utilizado em diversos processos industriais. Não existe fonte natural, não ocorre na forma molecular, mas pode ser produzido de diversas maneiras. Estudos recentes de BASAK, et al. 2013 relatam que produção biológica é o caminho mais ambientalmente amigável e que o gás hidrogênio (H_2) serve como meio de armazenamento, transporte e utilização da energia por produzir grandes quantidades de energia por unidade de peso ($143GJ\ ton^{-1}$ na combustão).

A obtenção por *eletrólise* necessita de uma fonte de energia elétrica para separar as moléculas da água. O hidrogênio serve como armazenamento dessa energia, que pode ser recuperada pelo processo inverso numa célula a combustível, com as devidas perdas. Funciona como uma bateria, mas numa célula a combustível não há ácidos tóxicos e enquanto houver fluxo de hidrogênio por ela, haverá fluxo de eletricidade. O uso da energia de placas solares, geradores eólicos ou hidráulicos ou outras fontes sazonais não necessariamente coincide com o potencial de geração, sendo que toda a eletricidade deve ser utilizada ou armazenada quando produzida e com isso o hidrogênio pode ser uma alternativa para armazenar esta energia excedente.

A forma mais utilizada e economicamente viável hoje, para produção de hidrogênio, é a *reforma a vapor*. Hidrocarbonetos são compostos por várias moléculas de hidrogênio e se, por exemplo, o gás natural (mais utilizado) for exposto a altas temperaturas é transformado em hidrogênio e monóxido de carbono, e este se oxida para dióxido de carbono (CO_2) quando em contato com o vapor. Ainda, o gás natural utilizado é de origem fóssil, que não é ambientalmente vantajoso, entretanto, sabe-se que metano de origens renováveis como a degradação anaeróbia de resíduos orgânicos é uma rota promissora para viabilização do uso do hidrogênio mas mesmo assim a quantidade de CO_2 é similar com o que se forma na combustão.

Entre outras formas de produção de hidrogênio, vale a pena destacar as biológicas: gaseificação de biomassa; bio-fotólise usando algas e cianobactérias;

Fermentação de compostos orgânicos; Foto-fermentação; ou sistemas híbridos usando fermentativas e fotossintéticas (DAS, et al. 2001), sendo que o último é o foco apresentado por este trabalho.

A produção biológica de hidrogênio, comparado com processos termoquímicos e eletroquímicos, possui menor perda de energia (UYAR, et al. 2009). A fermentação no escuro é operada em temperatura ambiente e com pressão atmosférica, por isso consome menos energia e já é amplamente usada. A conversão de compostos orgânicos em H₂, por quaisquer caminhos metabólicos, incluindo processos dependentes da luz, são de grande interesse tanto para reduzir resíduos orgânicos quanto para produção de gás H₂.

A tabela 1 abaixo mostra as equações gerais de cada processo. Nota-se o quinto processo mostrado, com duas reações em sequência, a segunda reação (b) utiliza o produto da primeira (a) para oxidação(degradação) completa do resíduo. Uma análise será feita sobre utilizar uma segunda etapa de reação de foto-fermentação (processo 2), que utiliza os produtos da reação (5a) pelas bactérias fermentativas, que se desenvolvem em ambientes escuros.

Tabela 1 - Equações para produção biológica de Hidrogênio

Processo	Reações Globais	Microorganismos usados
1 Biotólise direta	$2 \text{ H}_2\text{O} + \text{light} \rightarrow 2 \text{ H}_2 + \text{O}_2$	Microalgas
2 Fotofermentação	$\text{CH}_3\text{COOH} + 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{light} \rightarrow 4 \text{ H}_2 + 2 \text{ CO}_2$	Bactérias púrpuras e microalgas
3 Biotólise Indireta	a $6 \text{ H}_2\text{O} + 6 \text{ CO}_2 + \text{light} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{ O}_2$	Microalgas
	b $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{ H}_2 + 2 \text{ CH}_3\text{COOH} + 2 \text{ CO}_2$	Cianobactérias
	c $2 \text{ CH}_3\text{COOH} + 4 \text{ H}_2\text{O} + \text{light} \rightarrow 8 \text{ H}_2 + 4 \text{ CO}_2$	
	Overall reaction: $12 \text{ H}_2\text{O} + \text{light} \rightarrow 12 \text{ H}_2 + 6 \text{ O}_2$	
4 Oxidação do CO	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Bactérias fermentativas e fotossintéticas
5 Biodigestor	a $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{ H}_2 + 2 \text{ CH}_3\text{COOH} + 2 \text{ CO}_2$	Bactérias fermentativas e metanogênicas
	b $2 \text{ CH}_3\text{COOH} \rightarrow 2 \text{ CH}_4 + 2 \text{ CO}_2$	
6 Fermentação no escuro	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 12 \text{ H}_2 + 6 \text{ CO}_2$	Bactérias fermentativas

Fonte: Adaptado de REITH , 2003

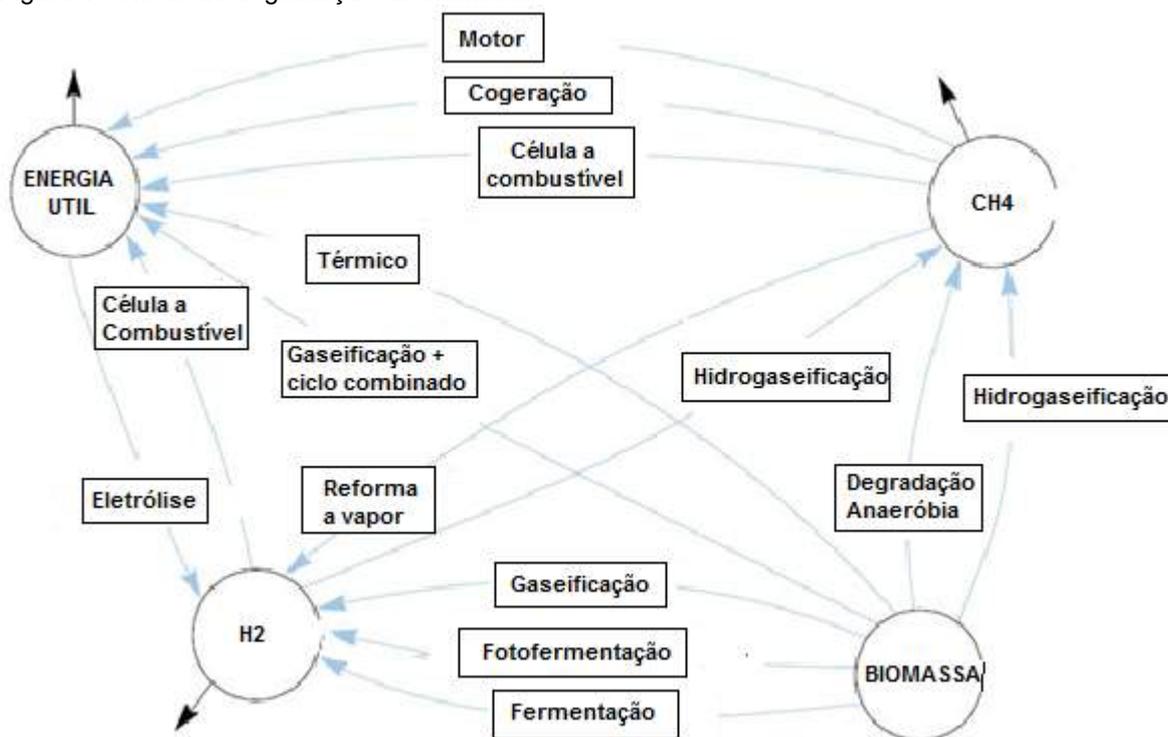
Existem aplicações comerciais na Califórnia nos Estados Unidos da América, uma que utiliza resíduos de uma fábrica de conservas como substrato para um reator anaeróbio contínuo, produzindo metano, que é reformado, e por fim o

hidrogênio é utilizado na própria fábrica como combustível (JOSSE, 2010). Entre outras, existe uma que reforma o metano de uma estação de tratamento de esgoto para uso na própria estação e todo o excesso é direcionado para postos de combustível oferecendo hidrogênio para os carros elétricos que utilizam hidrogênio como combustível para as células a combustível (ENERGY.GOV).

A figura 1 abaixo mostra as rotas de transformação da biomassa. Como o objetivo deste trabalho é a produção de hidrogênio, uma degradação anaeróbia no escuro completa produzindo metano, levaria o sistema a ter que gastar mais energia em um processo de remoção das moléculas de hidrogênio do metano. Este caminho requer altas temperaturas, então demanda muita energia para funcionamento.

Além das bactérias acidogênicas produzirem hidrogênio na fermentação no escuro, elas produzem ácidos orgânicos. A proposta do presente trabalho, é criar um sistema em sequência, onde bactérias fermentativas transformam a matéria orgânica em hidrogênio e ácidos orgânicos, para que outras bactérias, usando a foto-fermentação, possam produzir ainda mais hidrogênio consumindo aqueles ácidos.

Figura 1 - Rotas de degradação da biomassa



Fonte: Adaptado de REITH, 2003

A vantagem dessa variação é, teoricamente, obter a oxidação completa dos compostos orgânicos, obtendo H_2 e CO_2 , alcançando uma mistura gasosa mais fácil de separar do que o biogás, que possui elementos corrosivos misturados e devem ser filtrados. Processos de transformação de energia que se dá por processos térmicos possuem baixas eficiências (REITH, 2003), por isso é previsto que o hidrogênio deve chegar a ser o combustível principal utilizado até o final do século 21, devido a todos os investimentos e desenvolvimento de novas tecnologias mais eficientes realizados até agora (OBEID, et al. 2009).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Modelar a cinética da produção biológica de hidrogênio, para degradação de resíduos orgânicos, utilizando os softwares MatLab® e COMSOL®. Bactérias fermentativas no escuro e bactérias fermentativas púrpuras não sulfuradas fotossintetizantes produzem hidrogênio quando presentes em um ambiente adequado para seu desenvolvimento, então o modelo matemático auxilia na automação, no controle do bioprocessamento e na otimização, reduzindo custos e permitindo uma fotoprodução de hidrogênio para escalas maiores, inclusive a industrial.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do trabalho são:

- a) Modelar comportamento de bactérias;
- b) Otimizar parâmetros físicos do reator contínuo;
- c) Identificar gargalos;
- d) Propor idéias para projetos futuros;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 RELAÇÃO ENTRE A MATÉRIA ORGÂNICA E OS MICRORGANISMOS

A matéria orgânica é a causadora de um dos principais problemas de poluição das águas, por servir como alimento para os microrganismos presentes. Estes proliferam consumindo o oxigênio dissolvido, essencial para a vida em águas naturais. A água possui propriedades de solvente e capacidade de transportar partículas, por isso incorpora diversas impurezas. A necessidade do tratamento das águas impuras resultantes da interferência do homem torna-se cada vez mais importante com a conscientização global que a água de boa qualidade está cada vez mais difícil de obter. O uso da água é inevitável, então existe uma busca contínua por métodos de tratamento para atingir a qualidade desejada. As impurezas podem ser classificadas por características físicas, químicas ou biológicas (SPERLING, 2005). O foco do trabalho é o tratamento de materiais orgânicos presentes na água, classificados como impurezas químicas.

Microrganismos presentes na água assumem papel importante nos processos de depuração dos despejos orgânicos. Bactérias por exemplo, são organismos unicelulares, algumas são patogênicas, porém outras são as principais responsáveis pela degradação da matéria orgânica em águas naturais. Os principais componentes orgânicos são a proteína, o carboidrato, a gordura e os óleos.

Normalmente métodos indiretos são utilizados para quantificação da matéria orgânica. A DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e a DQO (demanda química de oxigênio) são os parâmetros utilizados para retratar o consumo de oxigênio dissolvido na água pelos microrganismos decompositores específicos, se tivessem disponibilidade de oxigênio. Este trabalho trata de reações anaeróbias, ou seja, sem a presença do oxigênio mas isso não impede de que essa medição indireta seja feita, pois ela mede o potencial de consumo de oxigênio dissolvido(OD) se houvesse disponibilidade de OD. A desvantagem da DQO é que não distingue a matéria orgânica biodegradável da não biodegradável.

3.2 PROCESSOS BIOLÓGICOS AERÓBIOS NATURAIS

O processo industrial de transformação de matéria prima em produtos cobijados normalmente resulta em formação de subprodutos indesejados. No caso desses subprodutos serem orgânicos, a maioria das vezes estes são transportados pela água. Outros exemplos incluem a grande quantidade de esgoto doméstico com alta carga orgânica, enviado às estações de tratamento, e o resíduo orgânico, principalmente restos de comida, destinados aos aterros sanitários.

Um despejo incorreto, diretamente nos corpos d'água ou no solo, pode causar transtornos muito sérios no ciclo natural, por exemplo a eutrofização, a depleção do oxigênio dissolvido, e a contaminação tanto dos aquíferos quanto locais de abastecimento humano. Problemas de saúde pública podem ser evitados com um tratamento adequado para os resíduos orgânicos.

Bactérias aeróbias presentes nos corpos d'água naturalmente, possuem enzimas necessárias para acelerar o processo de degradação. Elas utilizam o oxigênio dissolvido no processo de decomposição da matéria orgânica para crescer e reproduzir. Oxidando o restante com a respiração, aproveita a energia e metaboliza os elementos mais complexos e reduzidos em elementos mais simples e oxidados. A eutrofização ocorre pelo excesso de nutrientes (Nitrogênio e Fósforo) lançados em um corpo d'água, possibilitando proliferação de bactérias tóxicas.

3.3 PROCESSOS BIOLÓGICOS ANAERÓBIOS NATURAIS

Nos corpos d'água, principalmente no fundo de reservatórios, o OD pode ser totalmente consumido por bactérias que se fixam nos sedimentos. Então se houver ausência de OD, outras bactérias que sobrevivem na ausência do oxigênio, proliferam. Estas bactérias metanogênicas produzem o gás metano (CH₄) como produto. Com isso surgem discussões sobre a sustentabilidade de hidrelétricas, sobre o potencial de geração do gás metano no fundo dos

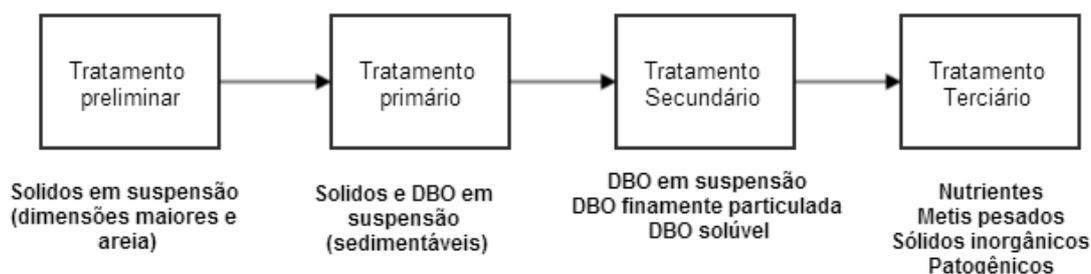
reservatórios onde este CH_4 é considerado 22 vezes mais prejudicial à camada de ozônio do que o CO_2 .

Existem também as bactérias facultativas, que sobrevivem tanto na presença quanto na ausência de oxigênio no sistema. Para evitar que o OD nos rios seja consumido, uma diminuição da concentração da matéria orgânica na água pode ser feita antes do destino final, e nesse processo energia útil pode ser extraída, armazenada e utilizada.

3.4 BIOREATORES

Existem três etapas de tratamento da matéria orgânica, lembrando que o primeiro inclui processos de remoção de resíduos sólidos em suspensão e o último remove nutrientes. Este trabalho está focado no tratamento secundário, com a remoção biológica da matéria orgânica dissolvida na água, para que quando lançada nos corpos d'água, não sejam uma ameaça ao ciclo natural.

Figura 2 - Sequência de tratamentos



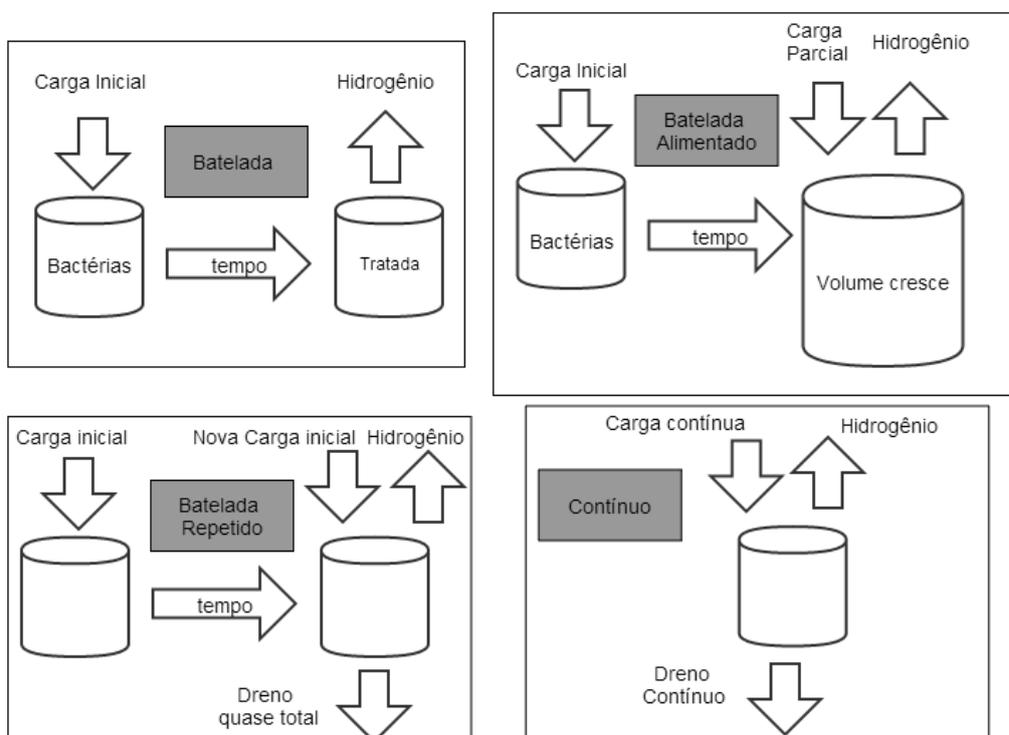
Fonte: Adaptado de SPERLING, 2005

Os processos anaeróbios são preferidos, pois ao contrário dos que utilizam oxigênio, não precisam de um gasto a mais com constante aeração. Também porque o produto final possui mais energia disponível para utilização (KUNMAR, et al. 2012). Houve um consenso que tratamento anaeróbio era muito demorado, não removia mais que 50% da carga orgânica e precisava de altas temperaturas. No entanto, técnicas de engenharia como, biofilmes e fluxos ascendentes, têm possibilitado tratamento de altas concentrações de resíduo

orgânico, resultando em capacidade de tratar altas taxas de carga diária no reator (RATLEDGE, et al. 2001). Ao contrário das reações aeróbias, que são limitadas pela disponibilidade do oxigênio (i.e necessário reaeração), os processos fermentativos anaeróbios são limitados pela capacidade de processamento da bactéria (REITH et al., 2003).

O processo fechado para obtenção de energia pode ser feito de diversas maneiras: batelada, onde as bactérias crescem num volume fixo de substrato; batelada alimentado, que ao adicionar substrato aumenta o volume, por não ter fluxo de saída; batelada repetido, a maioria da colônia é drenada é mantida uma pequena porção das bactérias para recomençar o processo, com um novo substrato, no mesmo volume fixo; e por fim a contínua, que alimenta o sistema com a mesma diluição para evitar o dreno da colônia ali presente (BASAK, et al. 2014). A figura 3 foi criada para visualização.

Figura 3 - Tipos de reatores



Fonte: Baseado em BASAK, et al. 2014

A fotoprodução biológica de hidrogênio é fechada para garantir ausência de oxigênio e evitar dispersão do gás hidrogênio produzido. O fator de iluminação por unidade de volume, condições de montagem e eficiência de mistura e de remoção do gás produzido, devem ser levadas em conta. Várias formas diferentes de montar um reator já foram testadas, incluindo reatores de placas planas, camadas de placas planas ou tubulares, e também variação no tipo de iluminação ou de biofilme utilizado, sempre buscando maior produção de hidrogênio no final (ADESS, et al. 2013). Dados reais podem calibrar modelos e assim podemos estudar diferentes fatores separadamente.

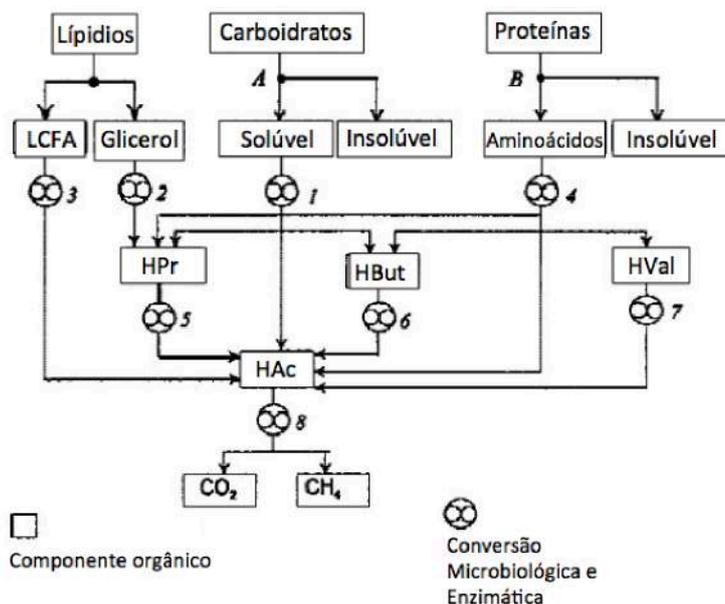
3.5 ROTAS DE DEGRADAÇÃO

Os principais constituintes da matéria orgânica são grandes moléculas, compostos complexos de cadeia longa, possuem função energética e difícil degradação. Basicamente se divide em carboidratos, lipídios e proteínas. Os lipídios são as gorduras e óleos, são encontradas em frituras, carnes gordas, e derivados do leite. Proteínas são moléculas grandes (macromoléculas) encontradas na carne, nos peixes, ovos, legumes, etc.

Carboidratos podem ser divididos em três classes: monossacarídeos, são os mais simples e inclui as hexoses: glicose ($C_6H_{12}O_6$), frutose e galactose; dissacarídeos são combinações de monossacarídeos, por isso possui cadeias um pouco maiores então são moléculas mais complexas, incluem lactose (glicose+galactose): encontrada no leite; sacarose (glicose+frutose): encontrada por exemplo em frutas, cana-de-açúcar e beterraba; e maltose (glicose + glicose), proveniente do amido, malte e cereais por exemplo; e os polissacarídeos: combinações de dissacarídeos, possuem longas cadeias, incluem celulose e o amido, e são os mais difíceis de ser degradados.

A figura 4 exemplifica as rotas biológicas de conversão enzimática da matéria orgânica de um biodigestor comum, com o foco de obter metano ao final. Os números são usados para mostrar que são bactérias diferentes que atuam em cada caso. Desta figura, o principal subproduto da primeira etapa de fermentação é o Ácido Acético (HAc), o mais simples entre os ácidos orgânicos.

Figura 4 - Rotas biológicas para degradação



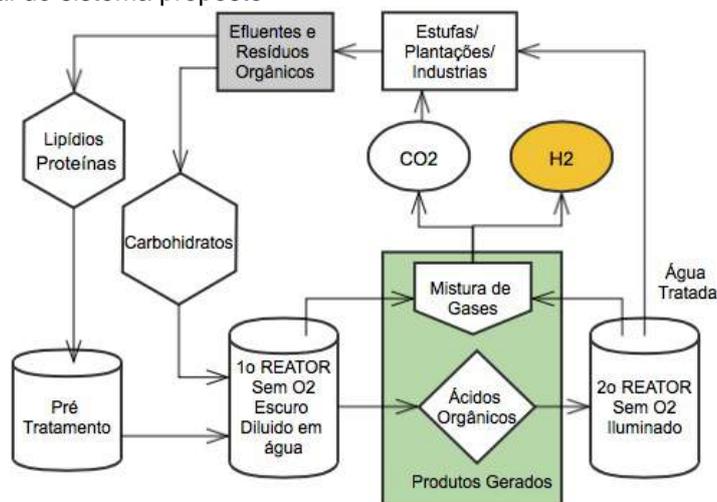
Fonte: ANGELIDAKI, et al. 1999

Polissacarídeos, carboidratos de cadeias mais longas, são hidrolisados em composições de sacarose, lactose e maltose que são novamente hidrolisados em misturas de glicose, frutose e galactose. A hidrólise degrada estes compostos complexos em moléculas com cadeias menores por diversas rotas diferentes, sendo assim podemos considerar que as bactérias acidogênicas serão alimentadas com produtos finais da hidrólise, que possuem as menores cadeias.

Normalmente num biodigestor ou em um tratamento anaeróbio convencional, a segunda etapa é consumidora dos ácidos orgânicos e produtora de metano (já mostrado na Figura 4). São processos em sequência, porém ocorrem no mesmo reator e o metano pode ser reaproveitado com sua queima ou para obter hidrogênio utilizando a reforma a vapor. Este presente trabalho substitui a última etapa, cria condições adequadas para que bactérias fotossintetizantes substituam as metanogênicas. Este sistema é de grande interesse por ter função dupla, reduzindo resíduos orgânicos e produção limpa do combustível.

A figura 5 mostra as rotas propostas por este trabalho. O quadro verde representa os produtos gerados por estas duas etapas, que inclui o hidrogênio puro. A quantidade de CO₂ gerado é muito inferior comparando com a utilização de qualquer outro combustível (BORAN, et al. 2009).

Figura 5 - Visão geral do sistema proposto



Bactérias acidogênicas da primeira etapa são formadoras de esporos, podem sobreviver a condições bastante adversas. Existem estudos que inibem o crescimento das metanogênicas com vários métodos, como por exemplo aplicação de luz com comprimento de onda específico (OLSON, et al. 1991), tratamento de calor (KRAEMER, et al. 2007; MARIN, 2007), de pH (ZHU, et al. 2006), radiação Ultra-Violeta, adição de 1% peróxido de hidrogênio (KESKIN, et al. 2011) entre outros.

Novas tecnologias e designs estão sendo estudadas para otimização deste processo de degradação da matéria orgânica. Essas inovações permitem por exemplo, ter uma fonte de luz para emitir somente o espectro das cores que as bactérias realmente precisam para sobreviver, reduzindo o consumo de energia no processo e consequentemente maiores eficiências de degradação. Métodos para aumentar superfície de fixação para as bactérias também foram avaliadas recentemente e obtiveram aumento na eficiência (KESKIN, et al. 2011).

Um estudo utilizando duas etapas em sequência, uma foto-fermentativa, foi atingido 90,8% de degradação, utilizando argila para imobilizar a colônia de bactérias, agitadores magnéticos e fibra ótica como iluminação artificial (ADESSI, et al. 2013). É uma ideia promissora quando comparada com o processo fermentativo com produção de metano, cuja eficiência de degradação com RAFA (Retores Anaeróbios de Fluxo Ascendente) atinge média de até 70% (SPERLING, 2005).

4 TEORIA

4.1 METABOLISMO

Nem todas as reações possíveis de acontecer, acontecem necessariamente, e algumas reações podem ser mais lentas que as outras. O mesmo acontece com a taxa de crescimento do organismo, que inclusive pode ditar o tempo em que uma reação ocorra. A taxa de produção de hidrogênio é sempre menor que a teórica estequiométrica pois parte do substrato é utilizado para o crescimento microbiano e pelo seu metabolismo (KESKIN, et al. 2011). O modelo matemático desse metabolismo bacteriano auxilia na automação e no controle do bioprocesso para uma fotoprodução de hidrogênio para escalas maiores, inclusive a industrial (OBEID, et al. 2009).

4.2 BACTÉRIAS PÚRPURAS NÃO SULFURADAS (PNS)

Ao contrário de algumas algas ou cianobactérias, que podem produzir hidrogênio separando as moléculas da água, existem os grupos de bactérias fototróficas fermentativas. As primeiras utilizam a luz como fonte de energia e CO_2 como fonte de carbono. As bactérias púrpuras não sulfuradas (PNS) são bastante versáteis, podendo crescer tanto em ambientes aeróbios (presença de O_2) quanto anaeróbios (ausência de O_2) e viver como autótrofas, heterotróficas, quimiotrófica ou fototrófica, podendo alternar dependendo das condições e da fonte de carbono (ADESSI, et al. 2013).

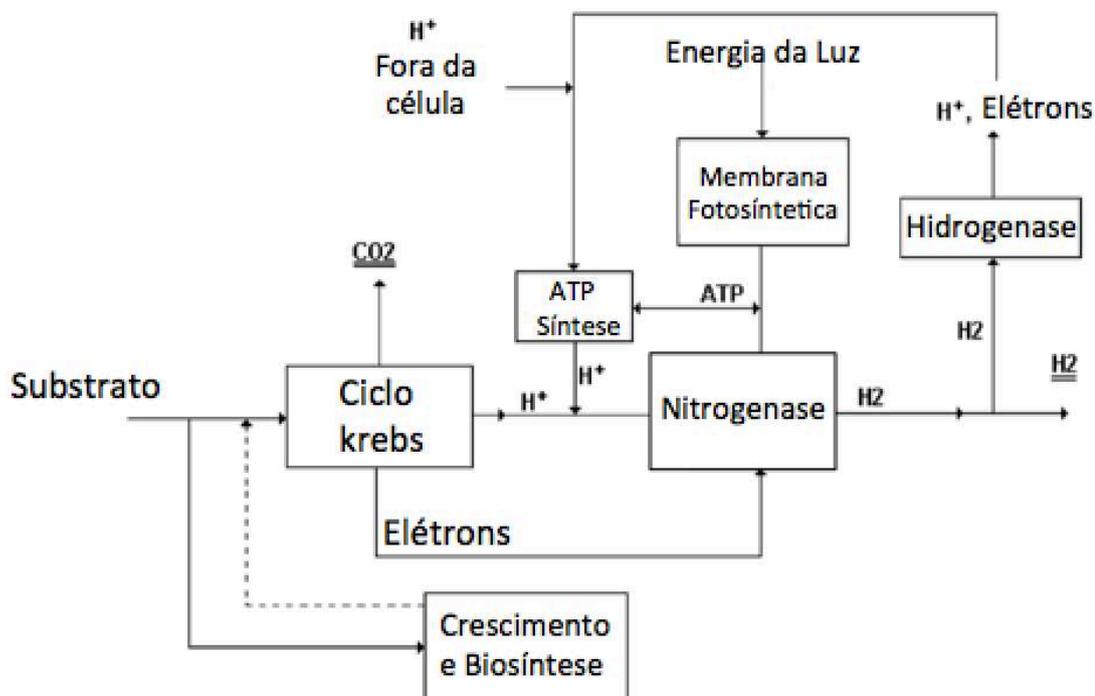
Espécies de bactérias PNS, num ambiente anóxico (i.e sem oxigênio), produzem hidrogênio com a presença de luz por um processo fotossintético fermentativo (UYAR, et al. 2007; ADESSI, et al. 2013). Elas têm habilidade de usar diversos substratos, como por exemplo açúcares, glicose, frutose, sucrose, esgotos industriais e de agricultura, mas demonstram preferência por ácidos orgânicos, produtos da fermentação no escuro. Substratos ricos em carboidratos são preferidos por serem mais facilmente degradados e não necessitarem de pré-tratamento químico.

Estudos indicam que é possível utilizar um processo sequencial para produção biológica de hidrogênio fotofermentativo utilizando os produtos da

fermentação no escuro pelas bactérias acidogênicas (*Clostridium* sp. ou *Enterobacter* sp.). Estas não vivem em ambientes iluminados, fermentam os complexos orgânicos em ácidos orgânicos, álcoois, CO_2 e H_2 (FANG, et al. 2005; KESKIN, et al. 2011) e estes ácidos usualmente são alimento para as produtoras de metano dentro de um biodigestor comum (CHEN, et al. 2008). No biodigestor, as duas etapas de fermentação acontecem no mesmo local, com as metanogênicas consumindo os ácidos excretados pelas acidogênicas.

Processos de dois estágios, um com uma fermentação no escuro e outra com bactérias fotosintéticas, possui eficiência maior do que qualquer processo fermentativo de um estágio só (UYAR, et al. 2008). *Rhodobacter sphaeroides* O.U 001 por exemplo, uma espécie de bactéria PNS, produz gás hidrogênio a partir de ácidos orgânicos, açúcares, álcoois, e alguns compostos sulfurados (SASIKALA, et al. 1991), utilizando as enzimas nitrogenase e hidrogenase (BASAKA, et al. 2014). A figura 6 abaixo facilita a visualização da função das enzimas.

Figura 6 - Esquema geral de produção de hidrogênio com bactérias PNS.



Fonte: Adaptado de YIGIT, et al. 1999

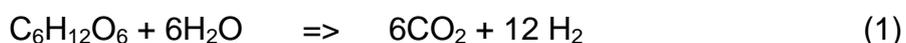
Em 1948 dois cientistas, Gest e Kamen conseguiram produção de H₂ pela bactéria PNS *Rhodospirillum rubrum*, e hoje diversas outras são testadas. Entre elas as *Rhodobacter sphaeroides*, já mencionada anteriormente e também, *Rhodobacter capsulatus*, *Rhodobacter palustres*, *Rhodospirillum rubrum*, *Rhodopseudomonas*, etc. Estas bactérias são capazes de suportar condições de reatores contínuos (KESKIN, et al. 2011; BASAK, et al. 2014).

Em um estudo de CHEN, et al., 2008, *Rhodopseudomonas palustis* WP3-5 foi isolada de uma planta de tratamento de esgoto, de uma produção de suínos em Taiwan, mostrando facilidade de encontrar estas bactérias. O crescimento da colônia foi feito em um meio *Rhodospirillaceae*, com suplemento de ácidos butírico e acético, em um ambiente sem oxigênio, com lampadas de tungstênio, para ser inserida no biorreator e acelerar o processo de produção de hidrogênio.

Bactérias PNS são grandes candidatas a produções em larga escala, devido a variedade de substratos obtidos à partir de resíduos orgânicos que podem ser utilizados (OBEID, et al. 2009). Além disso ela suporta reatores em batelada, contínuo ou reatores que imobilizam as colônias. A imobilização aumenta a eficiência de produção, aumentando a superfície de contato. Exemplos incluem gel agar, espumas, e vidro poroso (BASAK, et al. 2014). Entretanto, se houver insuficiência de luz, ela passa a formar os ácidos orgânicos ao invés de hidrogênio, revertendo a reação de degradação (EROGLU, et al. 2008).

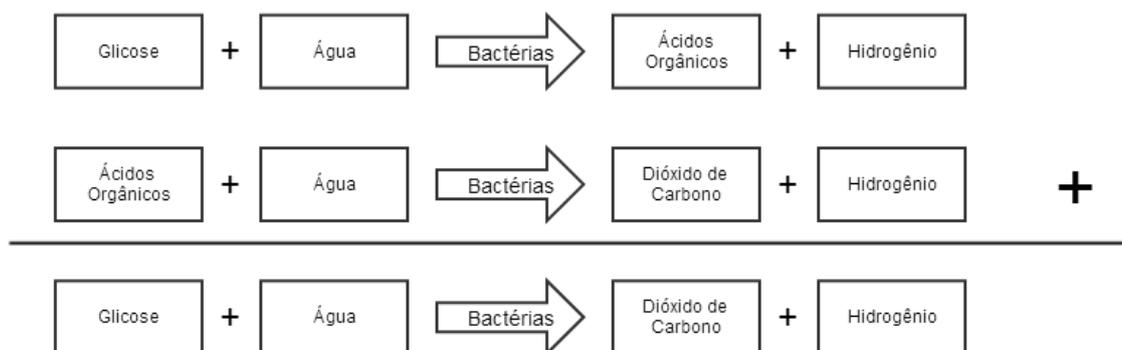
4.3 ESTEQUIOMETRIA

O substrato diluído deve possuir alto teor de carboidratos pela maior facilidade de conversão para os ácidos voláteis de cadeia curta. A glicose diluída em água é usada para simular a carga orgânica e teoricamente, a oxidação(degradação) completa da glicose produz 12 mols de hidrogênio para cada mol de resíduo (KESKIN, et al. 2011):



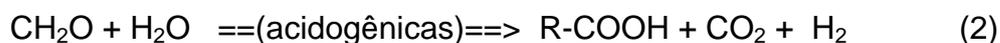
Esta oxidação é feita por etapas em sequência, com vários caminhos possíveis. A figura 7 abaixo mostra o funcionamento geral simplificado. Cada etapa é feita por um grupo de bactérias diferentes.

Figura 7 - Duas etapas para degradação completa da glicose

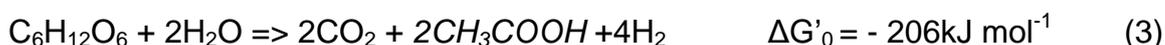


Fonte: Adaptado de KESKIN, 2011

Pode-se separar as equações, detalhando o processo geral. A fotofermentação por bactérias PNS, utiliza ácidos orgânicos como substrato, que são produzidos na primeira etapa pela fermentação no escuro, realizada por bactérias acidogênicas. Na primeira etapa podem ser criados diversos ácidos orgânicos diferentes, dependendo das condições. A equação 2 apresenta uma forma genérica não balanceada de escrever a degradação para ácidos orgânicos (R-COOH), que são diferenciados pelo radical(R). O composto com menor cadeia é o acetato CH₃-COOH.



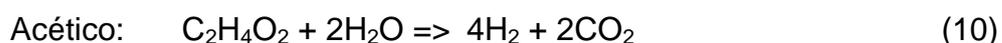
As bactérias PNS podem utilizar energia da luz para superar a barreira de energia livre de ativação ($\Delta G'_0$) positiva. Ambas as etapas são anaeróbias (i.e sem oxigênio) e nessas condições podemos obter os 12mol de H₂ por mol de glicose. As equações a seguir exemplificam a degradação da glicose utilizando ácido acético como subproduto (BASKA, et al. 2014):



As equações (3) e (4) somadas resultam na oxidação completa. Utilizando a massa molar, é possível reescrever a equação(1) com base em massa [g]:



Uma grama de glicose produz 0.13g de hidrogênio gasoso ao final da degradação teórica completa da glicose. As reações dos ácidos orgânicos(6-10), produzidos na primeira etapa de fermentação, mostram os diferentes caminhos para produção de hidrogênio (UYAR, et al. 2008; ADESSI, et al. 2013):



Um parâmetro usado para caracterizar a produção de hidrogênio é a eficiência (η) de conversão do substrato, que mede o quanto foi utilizado para produção do H₂ e não para crescimento ou formação de outros produtos. O ácido butírico é mais facilmente convertido em reservas PHB (poly- β -hydroxy) (YIGIT,1999) para crescimento das bactérias, ao invés de produzir o gás hidrogênio.

4.4 CINÉTICA DE CRESCIMENTO DAS BACTÉRIAS

A taxa de crescimento teórica, por bipartição, da colônia de bactérias (KOKU, et al. 2003) é modelado com uma equação de primeira ordem, assumindo que a taxa de crescimento específica pode variar conforme o ambiente:

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad (11)$$

Onde :

X = concentração seca da célula [g L^{-1}]

μ = taxa de crescimento específica [h^{-1}]

4.5 CINÉTICA DO CONSUMO DE SUBSTRATO ORGÂNICO

Do mesmo modo, o consumo de substrato (S) pelas bactérias também é descrito por uma equação de primeira ordem (UYAR, et al. 2009)(EROGLU, et al. 2008):

$$\frac{dS}{dt} = -\mu X \frac{1}{Y_x} \quad (12)$$

Utilizando:

μ = taxa de consumo do substrato [h^{-1}]

Y_x = utilização de substrato para crescimento bacteriano [kg kg^{-1}]

O termo de utilização é introduzido representando a variação de biomassa pela variação de substrato, sendo considerado constante ao longo do experimento, é obtido experimentalmente por:

$$Y_x = \frac{dX}{dS} = \frac{\Delta X}{\Delta S} \quad (13)$$

O fator de utilização tem o objetivo de separar o consumo do substrato direcionado para o crescimento bacteriano daquele direcionado à produção. Pela tabela 2, podemos verificar as rotas de utilização, porém o substrato direcionado ao metabolismo será desconsiderado, usando a hipótese de que será convertido em biomassa bacteriana.

A tabela 2 resume os resultados de BORAN, et al. 2010, que estima os caminhos da utilização do ácido acético como exemplo, ou seja tenta mostrar quantitativamente como o substrato é utilizado pela bactéria, então mesmo que o substrato seja completamente consumido, somente 16% seria direcionado para a produção dos produtos.

Tabela 2 - Utilização do ácido acético

Crecimento Microbiano	37 %
Produção dos Produtos	16 %
Manutenção e biossíntese(noite)	16 %
Manutenção e biossíntese(dia)	31 %
Parâmetro de conversão de H ₂	0.6 mol H ₂ / mol Ac

Fonte: Adaptado de BORAN, et al. 2010.

A taxa de consumo também depende de diversos parâmetros, entre eles a temperatura, pH e intensidade luminosa. Testando diferentes reatores, utilizando o substrato puro, demonstrou que estas bactérias são capazes de consumir todos os cinco ácidos graxos voláteis testados por UYAR et al. 2008, que estão presentes no efluente de reatores anaeróbios fermentativos com ausência de iluminação.

No caso de mistura de ácidos orgânicos como substrato, podem ser feitas duas abordagens: uma inicia o decaimento do substrato logo no início do processo, e outra aguarda o consumo dos outros na mistura. Misturando, bactérias consomem primeiro o acetato, depois a preferência é pelo propionato, e por último na preferência das bactérias é o butirato, e a sua taxa de consumo aumenta significativamente uma vez que os compostos minoritários são consumidos (UYAR, et al. 2008).

Por outro lado, SEVINC, 2011 investigou ácido láctico, descobrindo que é consumido muito mais rápido que ácido acético no caso de uma mistura. Nessa mistura, a análise foi separada, com o consumo de ácido acético iniciando somente depois de todo o láctico ser consumido, que inclusive tinha menor quantidade inicial.

4.6 CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE PRODUTOS

Dos diversos modelos, para *Rhodobacter sphaeroides* O.U 001, a produção pode ser feita com o modelo de Luedeking Piret, que depende da variação da população de bactérias(dX/dt) e da população em fase estacionária(X):

$$\frac{dP}{dt} = \alpha \frac{dX}{dt} + \beta X \quad (14)$$

Com :

X = concentração da colônia [g L^{-1}]

P = concentração de produto [g L^{-1}]

α = constante de crescimento [h^{-1}]

β = constante de da fase estacionária [h^{-1}]

Este modelo abrange o fato de que além de liberar produtos, a bactéria pode assimilar em sua biomassa parte do substrato. Por isso além da produção pelo crescimento, também inclui a produção pela fase estacionária. Nesse caso, a produção do biocombustível é inferior porque parte do hidrogênio fica na composição da biomassa.

4.7 ESCOAMENTO CONTÍNUO

O objetivo é modelar um reator bioquímico tubular tridimensional, onde reações fotossintéticas governam o consumo do substrato, crescimento bacteriano e formação de produtos. Pelo teorema de transporte de Reynolds, é possível estudar as variações temporais de certa propriedade extensiva dentro de um volume de controle fixo.

Utilizando a hipótese de conservação de massa, a equação de Reynolds diz que a taxa de variação temporal da concentração de um soluto (C_i) deve ser igual ao somatório das fontes e sumidouros, que podem ser divididas entre as que ocorrem no interior do volume e as que atravessam a superfície por processos não advectivos.

As fontes e sumidouros neste caso são os processos bioquímicos de consumo, crescimento e produção, realizados pelas bactérias foto-fermentativas. As bactérias são modeladas como uma espécie química e que a sua concentração diluída governa as reações dos outros elementos. O solvente usado é a água e será usada a hipótese que a densidade e a difusividade permanecem constantes e que não há fluxos difusivos pela superfície, a conservação de massa de um fluxo contínuo se torna:

$$\frac{\delta}{\delta t} C_i + (\mathbf{u} \cdot \nabla) C_i - D_i \nabla^2 C_i = \sum k_i C_i \quad (15)$$

Em princípio, todos os problemas são tridimensionais que variam no espaço e no tempo. Estes modelos são extremamente complexos e há um custo computacional elevado, por isso, uma redução de dimensão e um estudo em regime permanente são aplicados para simplificar o processo de resolução.

4.8 PARÂMETROS

A produção depende de diversos parâmetros simultaneamente. Modelos de simulação são utilizados para reduzir custos de obtenção de condições ótimas para a questão. Estes parâmetros não são controlados mas medidos, por isso monitoramos a resposta do sistema para cada variação. Dados medidos de modelos experimentais são comparados com os parâmetros utilizados e a com a resposta do sistema utilizando os modelos computacionais. Entre os parâmetros, se incluem: idade do inóculo (colônia de bactérias), tipo e intensidade de luz aplicada, eficiência de conversão, a razão de carbono e nitrogênio(C/N) do substrato, tempo de residência no reator(TRR), ciclos luz/escuro, entre outros, além da temperatura e do pH (BASAK, et al. 2014; SEVINC, et al. 2011; OZKAN, et al. 2011; EROGLU,et al. 2010).

4.8.1 Taxa de crescimento

A taxa de crescimento para *R. capsulatus* IR3 por exemplo, com o modelo de Monod apresenta boa aproximação comparando com modelos experimentais. (OBEID, et al. 2009):

$$\mu = \mu_{max} \left(\frac{S}{K_s + S} \right) \quad (16)$$

Onde:

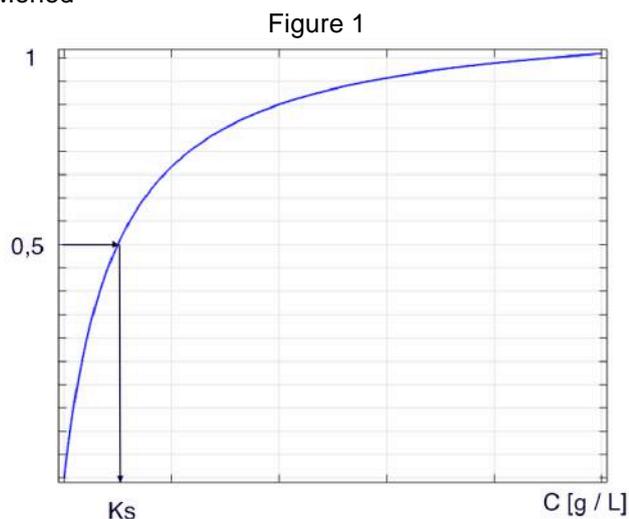
K_s = constante de dissociação [g L⁻¹]

S = concentração do substrato (ácidos orgânicos) [g L⁻¹]

μ_{max} = máxima taxa de degradação [h⁻¹]

Comparando com resultado experimental, OBEID, et al. 2009 obtiveram boas aproximações numéricas com os parametros $K_s=10\text{g/L}$, $\mu_{max}=0.3\text{h}^{-1}$ com ácido láctico como substrato. A figura 8 a seguir foi criada para exemplificar o modelo.

Figura 8 - Modelo de Monod



O modelo de Monod, mesmo com suas variações não encaixou com os resultados experimentais de BASAK, et al. 2014. Além desse modelo de Monod, as variações de Contois, Moser ou de Andrew, foram comparados com os dados experimentais estudando a *R. sphaeroides* O.U 001, mas estas variações aumentam o número de parâmetros a serem estudados. Uma outra abordagem similar, também utilizada por EROGLU, et al. 2008 com boa aproximação do experimento, é com o modelo de crescimento logístico:

$$\mu = \mu_{max} \left(1 - \frac{X}{X_{max}}\right) \quad (17)$$

Onde:

X_{max} = máximo peso seco da célula produzido [g L^{-1}]

Compararam resultados experimentais reais com essas equações cinéticas para um reator batelada (i.e volume fixo) com *R. sphaeroides*, e calcularam um parâmetro de exatidão R^2 (entre zero e um), que é um utilizado

para medir dispersão entre dados medidos e calculados (cálculos não disponíveis), obtendo $R^2 = 0.98$ demonstrando que também é uma boa aproximação. Valores de μ_{\max} variam para cada tipo de substrato EROGLU, et al. 2008, obteve valores entre 0.033 e 0.063 h⁻¹ para malato, 0.18 h⁻¹ para acetato com iluminação artificial .

O modelo modificado de Haldane, também chamado de Andrews, incorpora uma inibição pela alta concentração do substrato, pois nesse caso, foi verificado uma perda de eficiência quando há excesso de substrato disponível, sendo que pode afetar fatores como por exemplo a infiltração da luz ou a falta de contato com enzimas. Além de afetar a taxa de crescimento, conseqüentemente também afeta a taxa de produção da bactéria. O modelo modificado fica:

$$\mu = \mu_{\max} \left(\frac{S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_{si}}} \right) \quad (18)$$

Onde:

K_s = constante de dissociação [g L⁻¹]

K_{si} = constante de inibição [g L⁻¹]

4.8.2 pH

O pH indica alcalinidade(pH>7), acidez(pH<7) ou neutralidade(pH=7) do sistema, com faixa entre 0 e 14. A variação influencia no equilíbrio entre reações, compostos químicos e no crescimento de microrganismos e sabe-se que bactérias PNS crescem em ambiente com pH entre 6-9. Nas investigações sobre diferentes temperaturas e intensidades luminosas de SEVINC, et al. 2011, na faixa de 20-30°C e para todas as intensidades luminosas, o reator se manteve no pH entre 6.5 e 7.5 com aumento para 8 no caso da temperatura ser mantida em 38°C.

Estudos de EROGLU, et al. 2008, com reatores externos usando o sol, iniciaram com pH 7.0, porém observaram que houve aumento para 7.7, se manteve constante e ainda observaram que durante a noite, sem produção de hidrogênio, o pH diminui. Nesse mesmo estudo, o autor menciona um

experimento utilizando malato como substrato, onde houve crescimento rápido de bactérias (*R. sphaeroides* O.U 001) e da produção de hidrogênio nas primeiras 20h, mas as bactérias morrem após 30h por ter um pH próximo de dez ao final do experimento. Nesses casos de pH, o gás carbônico permanece como carbonato e bicarbonato na forma líquida e assim o gás produzido é 100% puro hidrogênio. Já com ácido láctico sendo o substrato, após 20h o meio ficou ácido, e nessa faixa de pH próximo a cinco, todas as bactérias morreram e nenhum carbonato ou bicarbonato foi encontrado (EROGLU, et al. 2008).

4.8.3 Temperatura

É uma medição da intensidade de calor, e sua variação afeta solubilidade e taxas de reações e transferências. Como é um processo que envolve enzimas, a temperatura é fator limitante. Flutuações de temperatura, entre 15-40°C diminuem produção quando comparados à manter a temperatura constante de 30°C. Nessa faixa, a temperatura de 30°C é ótima para qualquer faixa de intensidade de luz, enquanto 38°C produz a menor quantidade de hidrogênio para qualquer intensidade de luz (SEVINC, et al. 2011).

Métodos de controle de temperatura podem ser usados para garantir estabilidade. Em qualquer processo fermentativo há liberação de calor, e como as bactérias foto-fermentativas são sensíveis a variações de temperatura, métodos de resfriamento podem aumentar custo de operação, mas garante produção uniforme. Entre os métodos se destaca uma recirculação de água, mas aquecer a água pode gerar um benefício a mais no sistema geral. Em experimentos abertos, onde o fator dia/noite afeta o sistema, temperaturas atingiram um mínimo de 8°C, mas a baixa temperatura não mostrou ser letal a estas bactérias PNS (OZKAN, et al. 2011).

4.8.4 Fator Carbono/Nitrogênio

O reator deve manter um ambiente com limitação de nitrogênio (i.e alto fator Carbono/Nitrogênio) para induzir o acúmulo de energia na forma de gás hidrogênio e não em biomassa (UYAR, et al. 2008). A produção de hidrogênio

pelas bactérias PNS é mediada pela enzima chamada nitrogenase, que catalisa (acelera o processo) a fixação do o gás nitrogênio (N_2). Na limitação de nitrogênio, a nitrogenase reduz os prótons para formar hidrogênio molecular, porém esta enzima é sensível à presença de amônia e de O_2 . (BORAN, et al. 2012). O nitrogênio não foi modelado neste sistema, onde a hipótese de que é suficiente e não inibitória é assumida.

4.8.5 Tempo de Residência no Reator (TRR)

A velocidade, a área da seção transversal de entrada, e o comprimento total são os fatores determinantes para calcular o tempo de residência no reator. Para uma mesma carga diluída inicial, uma maior área de entrada diminui a necessidade de maiores velocidades de entrada, se comparado com uma área menor. Porém, para garantir o mesmo volume degradado, o comprimento deve ser modificado também. O objetivo é identificar os parâmetros físicos do reator para degradação completa da carga fixa diária, então o TRR muda ao variar estes parâmetros físicos.

O TRR está diretamente relacionado com a idade do inóculo. Grandes TRR podem levar à mudança no comportamento da bactéria e assim seu metabolismo pode excretar outros produtos não desejados. E ainda, acredita-se que um inóculo mais velho, que foi criado em um ambiente para crescimento, quando colocado no reator para produção, obtêm piores resultados, comparando a produção final (KOKU, et al. 2003). Para reatores que não possuem técnicas de imobilização da colônia, que então cresce suspensa, TRRs baixos podem vir a lavar toda a colônia presente no reator para a saída, além de possuir baixos fatores de conversão e de produção de hidrogênio (KESKIN, et al. 2011).

Em um biodigestor comum, um TRR muito curto, metano não é produzido e uma mistura de ácidos eleva o pH. Por exemplo, um mínimo de 15 dias(20°C) é necessário para garantir tanto a hidrólise, acidificação dos lipídios quanto a metanogênese. Se a temperatura for menor, o TRR para garantir a metanogênese deve ser maior (REITH , 2003).

No caso de um reator contínuo, uma carga fixa inicial pode variar o TRR pois a velocidade de entrada varia conforme diferentes combinações de

parâmetros físicos. Uma velocidade muito rápida não deixa os processos bioquímicos ocorrerem por completo, e velocidades muito baixas podem resultar em degradação completa muito antes do fim do reator. Por isso o estudo do TRR ajuda na análise dos resultados e na busca pelos parâmetros ótimos para operação conforme o projeto for desenvolvido.

4.8.6 Radiação e Comprimento de Onda

Radiação [W m^{-2}] pode incidir sobre uma superfície, sendo oriunda do sol ou de outras superfícies de interesse. Em problemas de engenharia, os líquidos são considerados opacos e os gases transparentes (INCORPERA, 2008).

Segundo INCOPERA (2008, pg. 461):

“Uma teoria vê a radiação como propagação de um conjunto de partículas chamados *fótons* ou *quanta*. Alternativamente, a radiação pode ser vista como uma propagação de *ondas eletromagnéticas*. (...) As radiações de pequeno comprimento onda ($\lambda < 10e-1 \mu\text{m}$), são de interesse de físicos de altas energias e engenheiros nucleares enquanto as que possuem grandes comprimentos de onda ($\lambda > 10e5 \mu\text{m}$) são de interesse de engenheiros elétricos. A porção intermediária do espectro ($0,1 \leq \lambda \leq 100 \mu\text{m}$) inclui todo o visível e uma porção do ultravioleta e do infravermelho. “

Para a radiação se propagando em determinado meio, os padrões de frequência ν [s^{-1}] e comprimento de onda λ [μm] estão relacionados por c [m s^{-1}] que é a velocidade da luz no meio. Para o vácuo, $c=2,998 \times 10^8$ m/s:

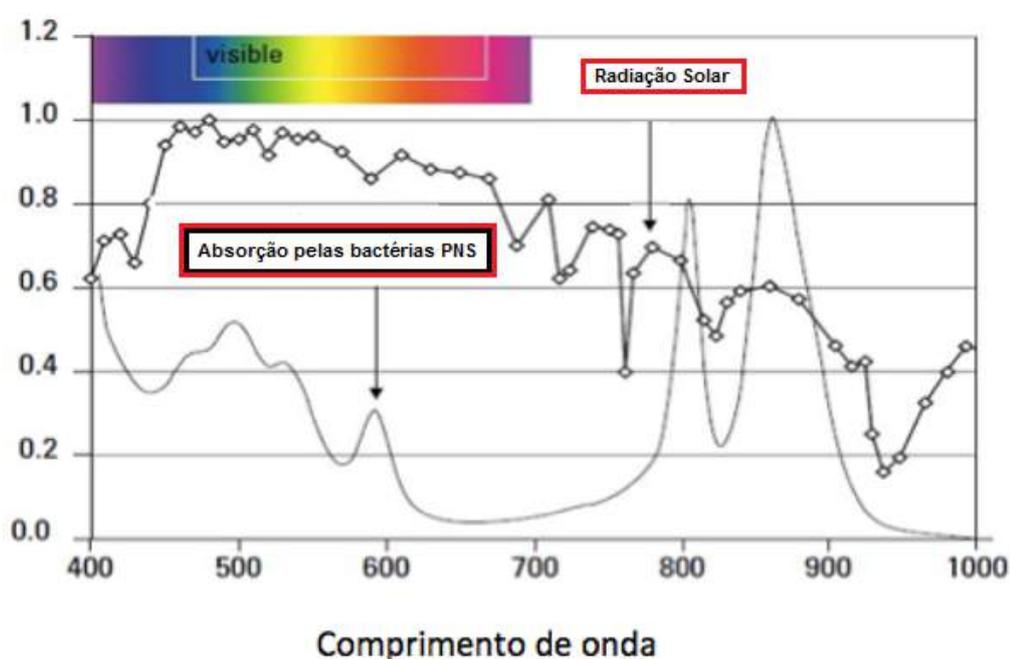
$$\lambda = c / \nu \quad (19)$$

As questões mais importantes sobre um processo fotossintético são relacionados com a luz, que incluem intensidade de iluminação, qualidade, e o tipo da fonte de luz, bem como a sua distribuição no reator. A figura 9 abaixo mostra a luz solar e a absorção pela bactéria PNS para os diferentes comprimentos de onda. Absorção da luz por bactérias PNS abrange os dois extremos do visível.

Luzes artificiais podem ser selecionadas, entre elas a fibra ótica, neon ou diodos emissores, combinadas entre elas, ou incluindo a luz solar. Lâmpadas de halogênio ou incandescentes também são empregadas, mas o filamento de

tungstênio é a mais utilizada, por emitir todo o espectro absorvido pelas bactérias PNS, incluindo parte do infravermelho. A nova tecnologia dos diodos emissores de luz(LED) possuem a vantagem de ter dez vezes mais vida útil e ainda reduzir 98% no consumo de energia comparando com o tungstênio, além de que é possível utilizar somente as faixas do espectro de interesse (ADESSI, et al. 2013).

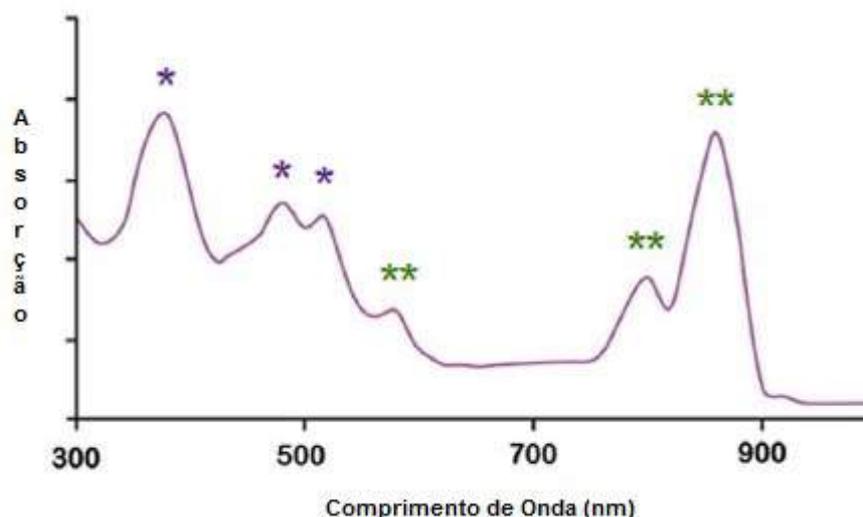
Figura 9 - Absorção de radiação solar por bactérias PNS



Fonte: Adaptado de REITH,2003).

A figura 10, mostra a absorção para os dois tipos diferentes pigmentos encontrado nessas bactérias. *Carotenoides*(*) são pigmentos também encontrados em plantas, que absorvem certas regiões do espectro eletromagnético da luz. Servem como catalisadores para o processo fotoquímico. O outro pigmento encontrado nas bactérias PNS é o *Bacteriochlorophylls*(**), que absorve uma diferente região do espectro (ADESSI, et al.2013).

Figura 10 - Absorção do espectro por bactérias PNS



Fonte: Adaptado de ADESSI, et al. 2013

Estudos de UYAR, et al. 2007, verificaram que a absorção máxima ocorrem em 375, 590, 805 e 860 nm para *bacteriochlorophyll* e 450, 482 e 514nm pelo *carotenoid*. No mesmo estudo, o bloqueio do infravermelho próximo ao visível aumenta significativamente o *lag time* (i.e tempo para adaptação) e quase 60% de perda de produção. O espectro do vermelho e infravermelho (750-950nm) é essencial para a produção do gás e crescimento das bactérias. Por isso em aplicações ao ar livre, tanto o por-do-sol quanto o nascer devem atingir o reator. Bloqueio do azul também afeta negativamente a produção mas não tanto quanto a inibição do infravermelho.

Resumindo, as bactérias PNS são capazes de absorver uma grande faixa do espectro (522-860nm) para produção de gás H₂, na ausência de oxigênio (BASAK, et al, 2014). A incidência do infravermelho (750-900nm) é essencial (UYAR, et al, 2007). Ciclos luminados/escuros não só representam benefício econômico com o ciclo diário do sol, mas também concluíram que foi benéfico para a produção de hidrogênio (KOKU, et al, 2003). No caso de reatores externos com luz solar e ciclo dia/noite, o *lag time* foi maior.

4.8.7 Intensidade de iluminação

A intensidade de luz é fator limitante para as bactérias fotossintetizantes para que estas possam produzir as enzimas nitrogenase e hidrogenase, e com isso conseguem se alimentar dos ácidos orgânicos. A produção de nitrogenase é diretamente afetada com a diferença em intensidade de luz. Foi encontrado inibição acima de 5000lux por UYAR, et al. 2007, porém foi estudado por OBEID, et al. 2009, que valores entre 6000 e 50,000 lux com ácido láctico obtinha produção total seis vezes maior na iluminação máxima, no mesmo intervalo de tempo.

Existe relação direta entre intensidade de luz e temperatura, 5000lux é ótima para 20°C e 3000lux para temperaturas entre 30° e 38°C, dentro dos parâmetros do estudo (SEVINC, et al, 2011). Para maiores escalas, o ciclo diário tem que ser estudado. A falta de iluminação não é letal a estas bactérias e assim que as condições adequadas são restauradas, a produção retorna normalmente, mas foi observado que a insuficiência de iluminação ou período escuro a bactéria PNS é capaz de reverter o processo e formar ácidos orgânicos (EROGLU, et al, 2008).

Autores utilizam diferentes maneiras de calcular a energia da luz. Das diferentes formas se incluem: iluminação lâmpadas ou do sol, medidos com luxômetros; alguns utilizam a diferença de radiação incidente e a luz na superfície oposta; outros corrigem a energia absorvida com a radiação fotossintética ativa (RFA) da bactéria, descrita como a porcentagem de absorção das diferentes cores do espectro da luz; e ainda, outros que não explicam como fazem a medição. Num estudo de OBEID, et al. 2009 com lâmpadas artificiais de vapor de sódio, um fator de conversão de 0.0138 entre a iluminação [lux] e RFA [$\mu\text{Em}^{-2}\text{s}^{-1}$] foi utilizado.

Não existe fator de conversão único entre radiação [W/m^2] e a medida de iluminação [lux], que deveria ser feito para cada comprimento de onda e tipo de fonte de luz. Em um modelo experimental interno com fonte artificial de lâmpadas de tungstênio de SEVINC, et al, 2011, utilizaram um fator $1\text{W}/\text{m}^2 = 14.8$ lux. Para condições externas solares, BORAN, et al. 2012 e EROGLU, et al. 2008 utilizaram um fator $0.009\text{W}/\text{m}^2$ para os dados medidos a cada 15min com

luxômetro, e integraram com a regra trapezoidal para obter a quantidade total no dia.

A quantidade de luz incidente é um fator limitante para a taxa de crescimento das bactérias, e conseqüentemente para a produção do biocombustível proposto. A produção de hidrogênio está diretamente ligada com a incidência de energia luminosa, sendo que esta deve ser suficiente e não excedente. Um modelo proposto por AIBA, et al. (1985), parecido com a inibição de Haldane, leva em conta estas duas limitações.

$$\phi(I) = \left(\frac{I}{K_{I,s} + I + \frac{I^2}{K_{I,i}}} \right) \quad (20)$$

Com:

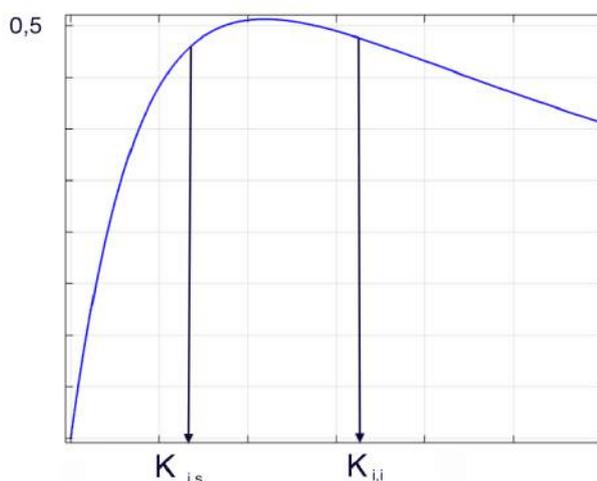
ϕ = Coeficiente de Inibição pela iluminação [-]

$K_{I,s}$ = Constante de meia saturação de iluminação [$W\ m^{-1}$]

$K_{I,i}$ = Constante de inibição por iluminação [$m^2\ W^{-1}$]

Os termos $K_{I,s}$ e $K_{I,i}$ representam a meia saturação de uma limitação por insuficiência de iluminação e por foto-inibição, respectivamente. A figura 11 abaixo foi criada pra exemplificar este modelo. Um termo de foto-adaptação a um novo meio deveria ser adicionado, pois afeta drasticamente a taxa de crescimento/produção, não será abordado nesse modelo.

Figura 11 – Modelo com inibição de Haldane



Já OBEID, 2009 utilizou um parâmetro modificado parecido com o de Monod. A modificação foi elaborada utilizando a hipótese que a energia luminosa é necessária para duas funções, produzir a enzima nitrogenase e pelo metabolismo fotossintético:

$$\phi(I) = \frac{I^2}{K_I + I^2} \quad (21)$$

Com:

K_I = Constante de meia saturação de iluminação [$W^2 m^{-4}$]

4.8.8 Turbidez

A turbidez representa grau de interferência com a passagem de luz através da água, prejudicando a atividade de microrganismos fotossintéticos. (SPERLING, 2005). A intensidade tende a diminuir quando a densidade de microrganismos cresce dentro do reator. Estudos com placas planas comprovam que produção de hidrogênio descrece aumentando profundidade do reator, e enfatizam o fato de que se houver ausência total, ou penetração insuficiente de luz, a produção de hidrogênio cessa. Isso com limite mínimo de $270W m^{-1}$ na parte mais escura (BASAK, et al, 2014), por isso todas as partes internas do biorreator deve ter esse mínimo de intensidade de iluminação. Além do fato de que a energia da fonte diminui exponencialmente com a profundidade do reator (UYAR, et al, 2007).

A eficiência do reator esta diretamente ligada a quantidade de fótons disponível, sendo que esta energia é necessária para a enzima nitrogenase, responsável pela produção de hidrogênio. Quando a luz penetra no foto-biorreator, ela é absorvida pelas bactérias fotossintéticas e pelo meio onde elas se encontram, além de ser refletida pela superfície do reator, por bolhas dos gases formados e pelas próprias bactérias.

A lei de Lambert-Beer, exemplificada na figura 12 é usualmente usada para modelar a extinção da irradiação, que representa a absorção e reflexão da luz ao penetrar no reator uni-dimensional, simulando uma variação espacial na intensidade luminosa:

$$I(y) = I_0 e^{-yX\epsilon} \quad (22)$$

Com:

y = Distância a partir da superfície [m]

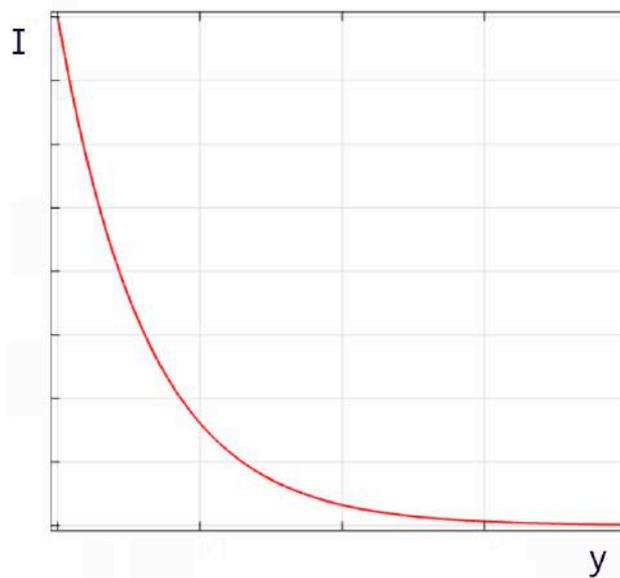
I = Irradiação efetiva [W m^{-2}]

I_0 = Incidência na superfície [W m^{-2}]

ϵ = coeficiente de extinção/reflexão/absorção [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]

X = concentração de bactérias [g m^{-3}]

Figura 12 – Modelo de Lambert-Beer



4.9 QUESTÕES ECONÔMICAS

A economia do hidrogênio como combustível depende do custo de produção, transporte do gás, estrutura de célula a combustível, armazenamento e segurança (RIFKIN, 2003). A eficiência de conversão da luz tem importante

papel no custo da produção foto-fermentativa do hidrogênio, pois é o fator determinante na construção de um foto-bioreator.

Uma variedade de substratos podem ser utilizados, porém alguns precisam de algum pré-tratamento e outros diluição. O custo de obter o efluente adequado também deve ser levado em conta. Efluentes brutos utilizados na literatura incluem desde sabugos de milho, que precisam de um pré tratamento, até resíduos de indústrias de queijo. Esta última possui problemas com excesso de nitrogênio, que inibe a produção de hidrogênio.

A idéia é utilizar resíduos de origem antropogênica não só pela quantidade de compostos orgânicos, mas também para pela facilidade de se obter, enfatizando o fato que é importante ter uma fonte orgânica suficiente (OZKAN, et al. 2012). Esterco bovino foi utilizado por MARIN,2007, porém o esgoto de uma fábrica de laticínios (SEVINC, 2011) ou de conservas também são outros exemplos pois possuem grandes concentrações de matéria orgânica.

Foi estimado que uma produção de 8 mol H₂ / mol de glicose é suficiente para viabilizar este combustível, e já foram encontrados casos com até 7 mol H₂ / mol de glicose (KESKIN, et al. 2011). Diferentes estratégias são encontradas nos estudos, por exemplo a agitação influencia na distribuição da energia luminosa, na mistura e na separação do gás H₂ de dentro do reator. Borbulhamento com gás inerte inclinando o reator tem mesmo resultado, aumentando taxa de separação e de transferência de massa (BORAN, et al. 2010).

A razão da energia líquida(REL) depende da energia total produzida (em termos de hidrogênio e biomassa) e a energia requerida para operação da planta, que pode incluir agitação (manter mistura completa), bombeamento, corrigir temperatura, iluminação, etc.(BASAK, et al. 2014):

$$REL = \frac{\sum \text{Energia produzida (Hidrogênio e biomassa)}}{\sum \text{Energia Requerida}} \quad (23)$$

O objetivo é sempre buscar o REL >1. Nos últimos dez anos o número de artigos lidando com as bactérias PNS tem aumentado significativamente, com um número considerável buscando otimização de reatores fotossintéticos. Entre os processos biológicos, a eficiência global do sistema composto de

fermentação no escuro e fermentação fotossintética possui menor emissão de CO₂, maior REL e maior energia líquida final (ADESSI, et al. 2013).

Outro parâmetro utilizado é a produtividade diária por área superficial iluminada. Um reator tubular chega a ser duas vezes mais produtivo por área superficial:

$$P_{H_2} = \frac{\text{mols de } H_2 \text{ obtido}}{\text{área superficial iluminada}} \quad (24)$$

Os modelos experimentais servem para validar os modelos matemáticos, comparando os dados reais com os previstos. Muitos modelos experimentais foram criados nos últimos dez anos servem como base para projetos futuros, evitando retrabalhos e ainda inspirando para novas idéias. Com os parâmetros obtidos comparando com modelos experimentais, diversos ambientes diferentes podem ser testados.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 ANÁLISE BIOQUÍMICA PRELIMINAR

A produção de hidrogênio e o crescimento das bactérias, pelo consumo da matéria orgânica, depende das enzimas que facilitam as reações de ocorrerem. Estas enzimas são produzidas pelas próprias bactérias por suas funções metabólicas e sabe-se que raças da mesma espécie de organismos possuem diferentes taxas de metabolismo e de produção. Por existir várias variáveis a serem levadas em conta, inicialmente diversas simplificações são feitas, para buscar padrões e ordens de grandeza.

Uma programação matemática foi desenvolvida no MatLab® para se obter resultados preliminares, para reações bioquímicas em reatores de batelada, por isso é um sistema fechado com dimensão zero, então não há variações espaciais no reator. Este programa segue a linha de MARIN 2007 e de FEDALTO 2009, a fim de modelar uma sequência de dois reatores, sendo que segundo, fotobiológico, produz mais hidrogênio utilizando os ácidos orgânicos produzidos na primeira etapa como substrato, ao invés de produzir metano.

Foi elaborado MARIN, 2007 uma modelagem de produção de hidrogênio em uma etapa com fermentação no escuro com bactérias *Clostridium*, inibindo as archeas metanogênicas por um processo térmico. Tornou-se necessário incluir o estudo sobre a variação de pH, e com isso foi confirmada a produção de hidrogênio. Dados experimentais validaram o modelo matemático, que considerou: a glicose pura diluída em água como substrato, inibição total das archaeas metanogênicas, mistura completa (com agitadores magnéticos) e temperatura constante.

Já FEDALTO,2009 fez uma análise energética e exergética, comparando dois sistemas diferentes para produção de metano e hidrogênio, buscando o sistema que acumularia mais energia útil ao final. Um simulava um biodigestor comum, o outro sistema era composto por dois reatores em sequência. O primeiro reator(A) produz ácidos orgânicos com bactérias *Clostridium* e outro (reator B) produz metano com archeas metanogênicas utilizando os produtos da primeira etapa como substrato inicial, ambos sem iluminação.

O novo modelo criado foi baseado na mesma cinética de Monod, também chamado de Michaelis-Menten foi utilizado por ambos os trabalhos para modelar o crescimento das bactérias(X).

Na modelagem preliminar foi considerado:

- temperatura constante
- volume fixo, com uma carga inicial (batelada)
- reatores completamente misturados
- ausência total de oxigênio
- taxas de degradação constantes
- nenhum fluxo advectivo ou difusivo
- intensidade luminosa no reator B constante e suficiente

Reator A: Uma biota de *Clostridium* é teoricamente inserida num reator de volume fixo, junto com substrato diluído para completar o volume do reator, visando garantir ausência de oxigênio. A taxa de variação do substrato é dada por:

$$\frac{dS}{dt} = - \left(\mu_{max} \frac{S}{K_S + S} I_{pH} \right) X_A \quad (25)$$

Onde :

S = a concentração do substrato, neste caso a glicose[mmol L⁻¹]

X_A = concentração seca da biomassa no reator A [mmol L⁻¹]

μ_{máx} = máximo consumo de glicose [h⁻¹]

K_s = constante de meia saturação [mmol L⁻¹]

I_{pH} = fator de inibição pelo pH (LIN,2007)

O crescimento bacteriano é função do consumo de substrato e da parcela do substrato que é direcionada para crescimento(Y):

$$\frac{dX_B}{dt} = Y \left(- \frac{dS}{dt} \right) \quad (26)$$

Sendo que :

Y = fator consumo de substrato para crescimento bacteriano [mmol mmol⁻¹]

A taxa de produção dos ácidos acético (27) e butírico(28), bem como a de hidrogênio(29), dependem da parcela remanescente de substrato (1-Y) e do fator de conversão (f) de cada produto, onde o dióxido de carbono não foi considerado.

$$\frac{dC_{Ac}}{dt} = (1 - Y)f_{Ac}\left(-\frac{dS}{dt}\right) \quad (27)$$

$$\frac{dC_{But}}{dt} = (1 - Y)f_{But}\left(-\frac{dS}{dt}\right) \quad (28)$$

$$\frac{dH_2}{dt} = (1 - Y)f_{H_2}\left(-\frac{dS}{dt}\right) \quad (29)$$

Onde:

f_{ac}, f_{but} = fatores de produção de acetato e butirato [mmol mmol⁻¹]

C_{ac}, C_{but} = concentrações de acetato e butirato [mmol L⁻¹]

Reator B: Uma colônia isolada de *Rhodobacter sphaeroids* O.U 001 é teóricamente inserida num volume fixo com os produtos das reações da primeira etapa. A cinética de consumo dos substratos é dada por:

$$\frac{dAc}{dt} = -\mu_{max}^{Ac} \frac{Ac}{K_{Ac} + Ac} \varphi X_B \quad (30)$$

$$\frac{dBut}{dt} = -\mu_{max}^{But} \frac{But}{K_{But} + But} \varphi X_B \quad (31)$$

Considerando:

Ac, But, X_B = concentrações de acetato e buritato [g L⁻¹]

K_{Ac}, K_{Ac} = constante de meia saturação [g L⁻¹]

$\mu_{max}^{Ac}, \mu_{max}^{But}$ = taxa máxima de degradação [g L⁻¹]

φ = fator de inibição pela iluminação [-]

O crescimento das bactérias depende também do rendimento de utilização (Y) de cada substrato para esta finalidade:

$$\frac{dX_B}{dt} = \left(\mu_{Ac} \frac{1}{Y_{Ac,X_2}} + \mu_{But} \frac{1}{Y_{But,X_2}} \right) X_B \quad (32)$$

Além destes parâmetros, a produção de hidrogênio e dióxido de carbono pode ser modelado da seguinte forma:

$$\frac{dH_2}{dt} = (\mu_{Ac}(1 - Y_{Ac,X_2})f_{H_2,Ac} + \mu_{But}(1 - Y_{But,X_2})f_{H_2,But}) X_B \quad (33)$$

$$\frac{dCO_2}{dt} = (\mu_{Ac}(1 - Y_{Ac,X_2})f_{CO_2,Ac} + \mu_{But}(1 - Y_{But,X_2})f_{CO_2,But}) X_B \quad (34)$$

Onde:

H_2, CO_2 = concentrações de gás hidrogênio e gás carbônico [$g L^{-1}$]

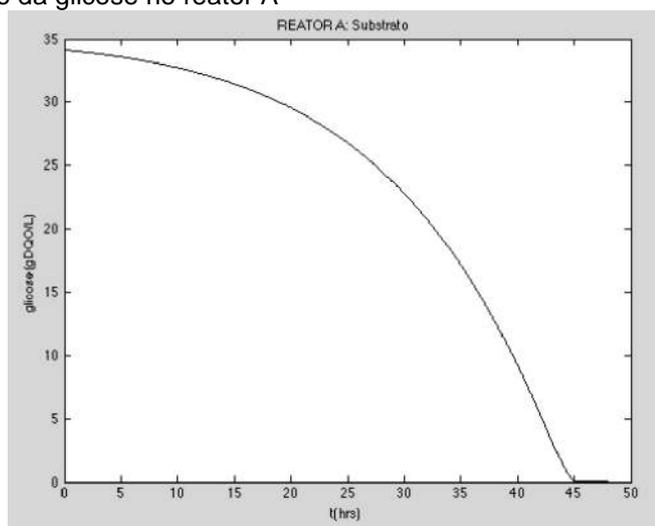
μ_{Ac}, μ_{But} = taxa de degradação para acetato e butirato [$g L^{-1}$]

f = fator de conversão: produto criado por substrato consumido [$g g^{-1}$]

5.2 RESULTADOS PRELIMINARES

A utilização de diferentes unidades de medidas permitem facilitar o entendimento e para enfatizar a importância, pois estas diferenças podem mudar muitas ordens de grandeza os resultados. As figuras 13-18 mostram os resultados preliminares da modelagem bioquímica, utilizando o método Runge-Kutta de ordem 4 para resolver o sistema acoplado com o software MATLAB®. Variando os parâmetros foi possível verificar a resposta do sistema, identificando as diferenças para otimizar o sistema.

Figura 13 - Consumo da glicose no reator A



Em ambos os reatores, o crescimento e produção cessam quando todos os substratos são completamente consumidos.

Figura 14 - Produção de ácidos acético e butírico no reator A

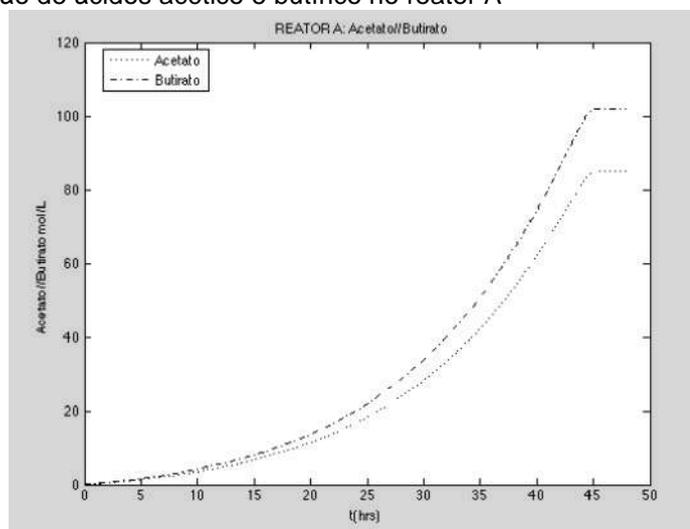
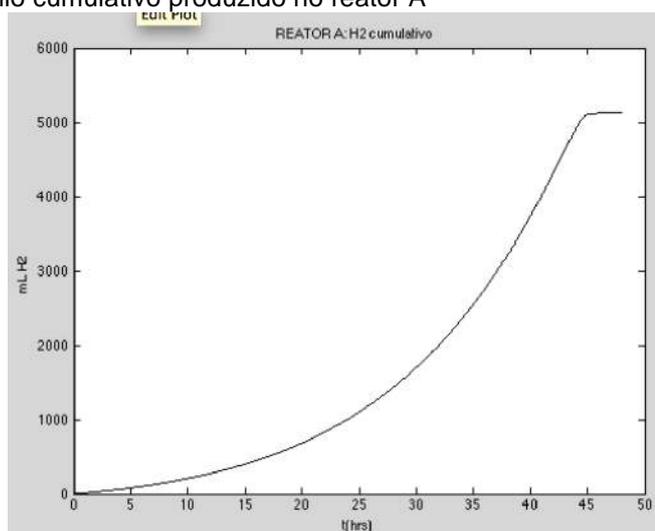


Figura 15 - Hidrogênio cumulativo produzido no reator A



No reator B, uma variação nos parâmetros é possível ver que, no caso de serem dois substratos, ao acabar com um, as taxas de produção total ficam menores.

Figura 16 - Consumo de ácido acético e butírico no reator B

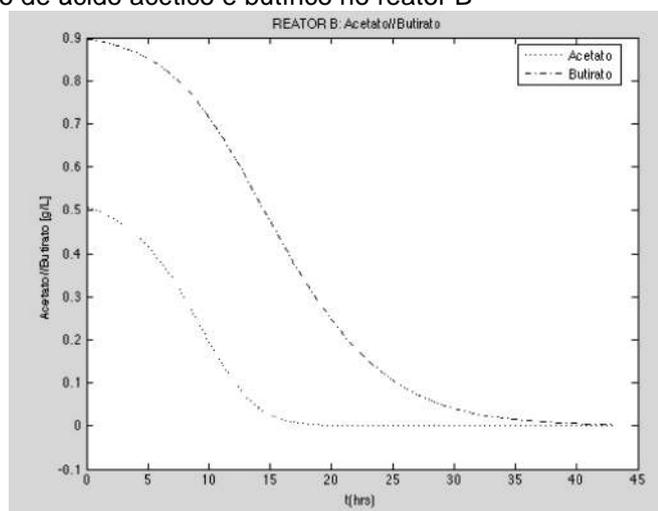


Figura 17 - Crescimento das bactérias no reator B

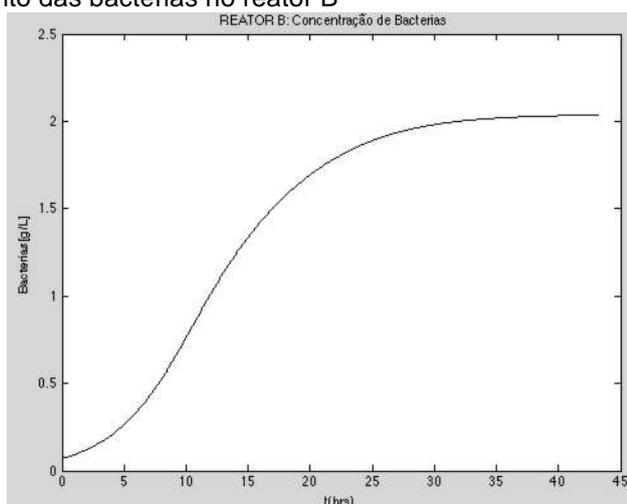
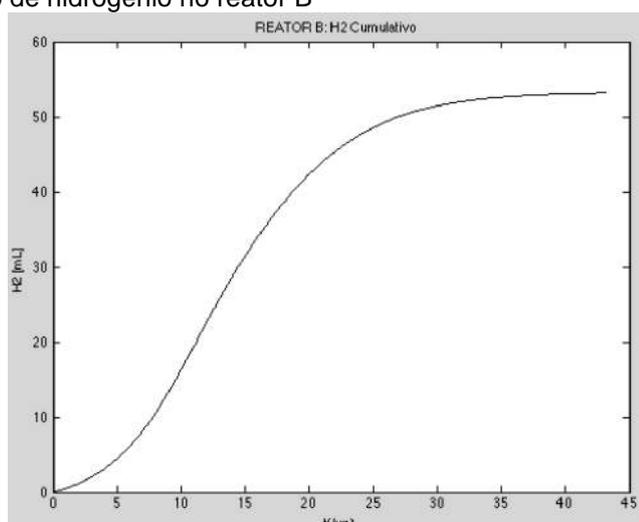


Figura 18 - Produção de hidrogênio no reator B



Primeiramente o modelo foi rodado com parâmetros próximos em ordem de grandeza, resultados quantitativos não devem ser levados em conta nessas figuras. A próxima etapa do presente trabalho será buscar os parâmetros corretos em literatura e desenvolver um modelo adimensional, implementado no COMSOL®, para estudar o comportamento das variações nos parâmetros.

6 COMSOL MULTIPHYSICS

Software que possui capacidade de modelagem tridimensional. O Software COMSOL MultiPhysics® era uma ferramenta do MATLAB®, agora conta com uma interface própria e simples, para resolver problemas complexos. Serve de ferramenta computacional para entender o funcionamento do sistema inteiro, numa abordagem multifísica. Facilita otimizações, incluindo a de geometrias, para que não seja necessário criar protótipos e obter dados experimentais para todos os parâmetros físicos desejados. Módulos podem ser adicionados ao programa principal, com interfaces para diferentes aplicações, incluindo reações químicas para engenharia, escoamentos e transferência de calor. Torna-se necessário a modelagem com o menor número de variáveis possível, para obtenção de resultados cada vez mais confiáveis. Com isso os custos de pesquisa e desenvolvimento reduzem drasticamente.

A solução utilizada é o método de elementos finitos, uma técnica numérica para solução de equações diferenciais. Trata-se de dividir a geometria em elementos espaciais e utilizar os princípios da conservação para encontrar uma matriz de solução estável para o domínio estudado. Criar uma boa malha de elementos requer muita experiência. Esta divisão traz uma série de vantagens, incluindo uma melhor representação do domínio em contornos irregulares por exemplo. O software possui uma função de gerar a malha de pontos automaticamente, e um procedimento simples permite comparar soluções com diferentes malhas.

6.1 MODELO ADIMENSIONAL

Fundamentado em um estudo de conteúdo similar (KEIJZER, et al, 1999) e na teoria da mecânica dos fluidos (FOX e MCDONALD, 2001), o modelo contínuo adimensional para um fluxo unidimensional de espécies químicas diluídas foi criado para facilitar a otimização dos parâmetros físicos, com base nos parâmetros bioquímicos buscados em literatura. Como a malha de pontos e

o método numérico permanecem constantes, essa análise possibilita uma variação de parâmetros físicos sem alterar os componentes geométricos.

Como pouquíssimos escoamentos reais podem ser solucionados utilizando apenas métodos analíticos, os resultados de um modelo numérico comparado com o experimental se torna essencial para uma análise do problema. Contudo, trabalho experimental é demorado e dispendioso, por isso o objetivo é sempre obter o maior número de informações por experimento. A análise dimensional e os parâmetros adimensionais são importantes ferramentas que auxiliam nesse objetivo. Quando o teste experimental é proibitivo por qualquer motivo, a análise laboratorial é utilizada, com base em leis de escala conhecidas. Com isso muitos experimentos podem ser descartados antes de se tornarem um custo para o projeto.

Já que a maioria dos fenômenos da mecânica dos fluidos depende dos parâmetros da geometria e do escoamento, a proposta é obter os parâmetros físicos de um reator para degradar uma certa carga fixa de substrato orgânico. Definindo os parâmetros físicos adimensionais:

$$Z = \frac{z}{L} \quad R = \frac{r}{r_{max}} \quad T = \frac{u_0 t}{L} \quad (35)$$

Desta forma, as dimensões normalizadas se tornam sempre uma fração da total, facilitando a visualização de casos onde o comprimento é de muitas ordens de grandeza maiores que a largura do tubo. Se L for o comprimento total, r_{max} o raio do tubo, e u_0 a velocidade constante, os parâmetros físicos se tornam: Z como sendo o comprimento, R o raio e T o tempo, todos unitários.

Definindo os grupos adimensionais pertinentes: número de Peclet (Pe) e o número de Damkohler (L_k):

$$P_e = \frac{u_0 L}{D} \quad L_k = \frac{\mu_m L}{u_0} \quad (36)$$

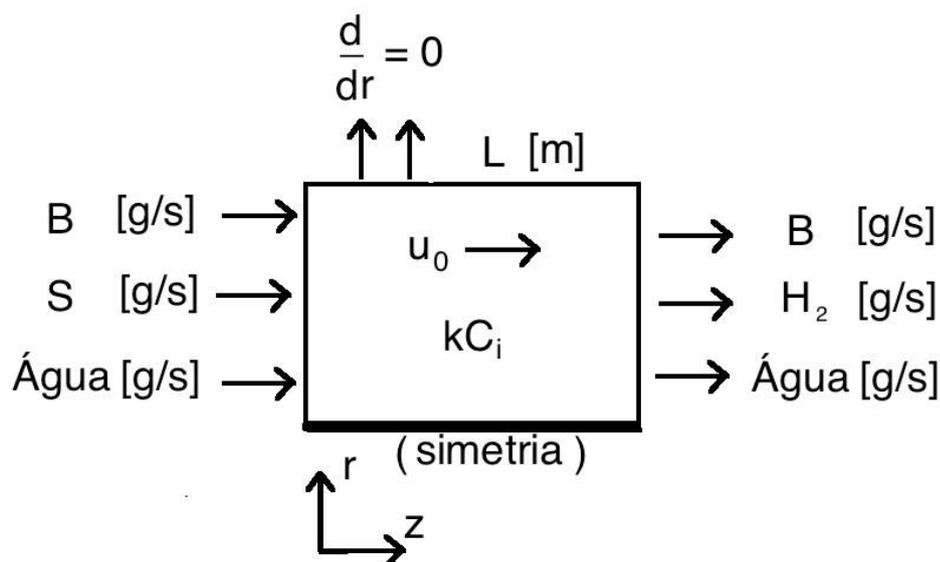
Para completar a análise, a constante de meia saturação (K_s) e concentração do substrato (S) ambos dependem da concentração inicial s_0 , e a concentração de bactérias B e do produto final H_2 se tornam dependentes de

resultados máximos obtidos experimentalmente. Os máximos foram buscados em literatura.

$$K_S = \frac{k_S}{s_0} \quad S = \frac{s}{s_0} \quad B = \frac{b}{b_{max}} \quad H_2 = \frac{h_2}{h_{2max}} \quad (37)$$

Incluindo esta análise no modelo de transporte, três equações definem o fluxo e a transformação do simples sistema proposto. Um esquema (figura 19) foi criado para visualizar os fluxos e reações dentro do reator.

Figura 19 - Desenho Esquemático do Modelo

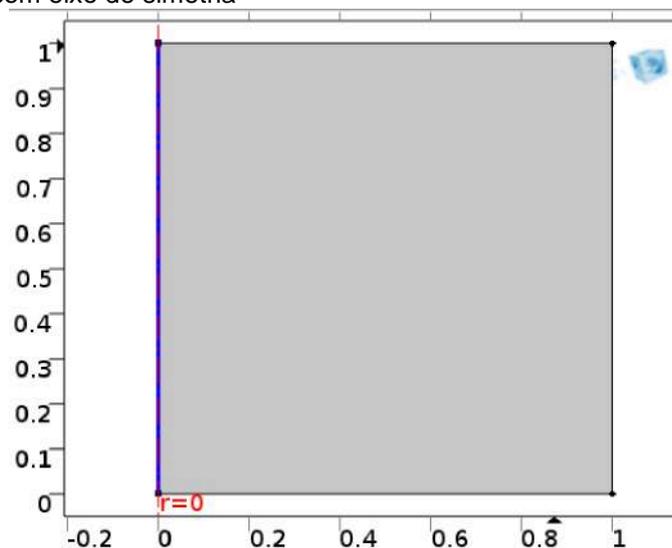


6.2 GEOMETRIA

Na modelagem preliminar, um reator de batelada foi modelado para verificar as reações bioquímicas. Agora um reator contínuo bidimensional tubular é utilizado pelo fato de ter um aproveitamento melhor da superfície de iluminação, essencial para o crescimento bacteriano. O software permite uma geometria bidimensional simétrica em um dos eixos, para uma maior simplificação do problema. Simplificando o modelo, o tempo de processamento e memória utilizada pelo computador são poupados.

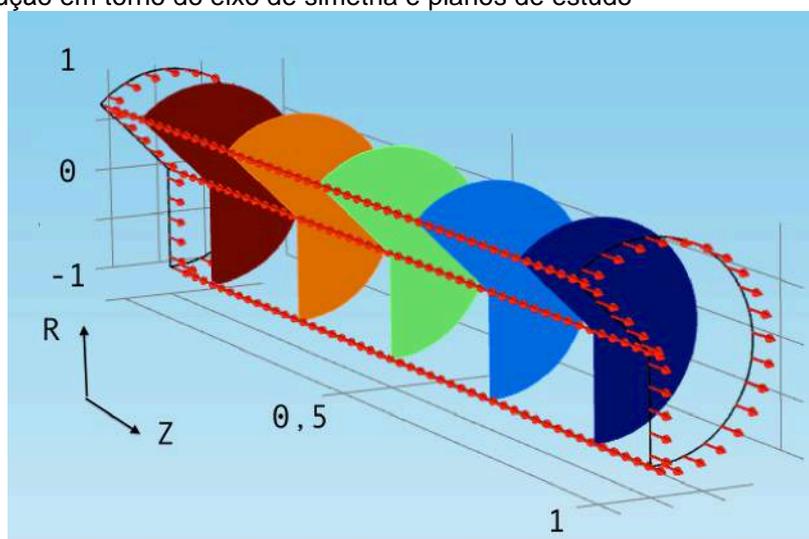
Mesmo sendo um reator simplificado de duas dimensões, o fluxo é unidimensional. A figura 20 a seguir, em unidades de comprimento, facilita a visualização do eixo simétrico.

Figura 20 - Geometria com eixo de simetria



A figura 21 a seguir mostra a revolução em torno do eixo de simetria, resultando em um tubo circular com diferentes escalas, para facilitar a visualização. Mostra também a direção do fluxo pelas pequenas setas e diferentes planos de estudo para estudar variações no espaço no estudo estacionário.

Figura 21 - Revolução em torno do eixo de simetria e planos de estudo



Os parâmetros unitários são devido à análise adimensional. Assim, a análise é feita utilizando os parâmetros normalizados ou seja, uma fração do comprimento total. Essa abordagem permite um estudo de variação dos parâmetros físicos sem alterar a física do problema.

6.3 MODELO BIOQUÍMICO

O modelo de crescimento bacteriano rege todos os outros processos, nesse caso, o consumo de substrato e produção dos produtos finais. Duas simplificações feitas foram: o único substrato utilizado foi o ácido acético, por ser o mais simples entre os ácidos orgânicos; e que hidrogênio é o único produto formado.

O crescimento bacteriano é primeiramente modelado da forma mais simples, com a cinética de Monod. Parâmetros de inibição unitários podem ser facilmente adicionados ao modelo, sendo que teriam somente efeito negativo ou manteriam a taxa de degradação máxima. Como a massa molar bacteriana é muito variável, depende de vários fatores fora do escopo e normalmente não é utilizada no meio científico. Sendo assim, a variação da concentração de bactérias foi modelado em base mássica:

$$\frac{\partial b}{\partial t} = \mu_{max} \left(\frac{s}{k_s + s} \right) \phi b \quad (38)$$

Nesse caso, b é a concentração da biota [g m^{-3}], t é o tempo [s], s é a concentração de substrato [g m^{-3}], k_s é a constante de meia saturação [g m^{-3}], μ_{max} a taxa máxima de consumo pela bactéria [s^{-1}], e por fim ϕ fator de inibição pela iluminação [-], que depende de I , que seria a intensidade luminosa (dependente do raio do tubo). O termo de inibição será desconsiderado, por ser mantido constante, suficiente, e não inibitório.

O consumo do substrato é direcionado para crescimento bacteriano e também para a formação de produtos, por isso um fator de conversão [g g^{-1}] para crescimento bacteriano é utilizado, sendo um parâmetro obtido experimentalmente:

$$y_B = \frac{\Delta b}{\Delta s} \quad (39)$$

Assim, a taxa de variação em relação ao tempo, ou seja o consumo de substrato, é dado por:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = - \frac{1}{y_B} \frac{\partial b}{\partial t} \quad (40)$$

A formação dos produtos é consequência metabólica enzimática se o ambiente for adequado, utiliza parte do substrato que não foi direcionado para crescimento da biota ($1 - y_B$) e também conta com um coeficiente de eficiência (e_{H_2}) de conversão, que é influenciado pela estequiometria:

$$\frac{\partial h_2}{\partial t} = (1 - y_B) e_{H_2} \frac{\partial b}{\partial t} \quad (41)$$

6.4 MODELO DE TRANSPORTE

Dentro do COMSOL®, o módulo de *Transporte de Espécies Químicas Diluídas* foi utilizado pelo fato de facilitar a modelagem das espécies que estão diluídas em água. Com base na equação de transportes de Reynolds, a conservação de massa de cada espécie química foi modelada separadamente. As espécies são diluídas, por isso as características da massa sendo transportada será considerada da água e invariantes. Assim a densidade e o coeficiente de dispersão são mantidos constantes ao longo do estudo.

Assumindo que somente reações bioquímicas ocorrem, não há fluxos difusivos entre a superfície da parede, três equações foram criadas, uma para cada espécie química, são explicitadas a seguir:

$$\frac{\partial b}{\partial t} - D \frac{\partial^2 b}{\partial z^2} + u_0 \frac{\partial b}{\partial z} = \mu_{max} \left(\frac{s}{k_s + s} \right) \phi b \quad (42)$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} - D \frac{\partial^2 s}{\partial z^2} + u_0 \frac{\partial s}{\partial z} = -\frac{1}{y_B} \frac{\partial b}{\partial t} \quad (43)$$

$$\frac{\partial h_2}{\partial t} - D \frac{\partial^2 h_2}{\partial z^2} + u_0 \frac{\partial h_2}{\partial z} = (1 - y_B) e_{H_2} \frac{\partial b}{\partial t} \quad (44)$$

Substituindo os parâmetros adimensionais definidos anteriormente, muitos elementos são anulados e a forma geral fica muito parecida com a original dimensional.

$$\frac{\partial B}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 B}{\partial Z^2} - \frac{\partial B}{\partial Z} + L_k \left(\frac{S}{K_S + S} \right) \phi B \quad (45)$$

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 S}{\partial Z^2} - \frac{\partial S}{\partial Z} - \frac{1}{Y_B} \frac{\partial B}{\partial T} \quad (46)$$

$$\frac{\partial H_2}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 H_2}{\partial Z^2} - \frac{\partial H_2}{\partial Z} - (1 - Y_B) e_{H_2} \frac{\partial B}{\partial T} \quad (47)$$

Nesse caso, o coeficiente de dispersão se torna o inverso do número de Peclet (Pe^{-1}), a velocidade é unitária ($u_0 = 1$), e a taxa de consumo μ se torna o número de Damkohler (L_k).

6.5 CONDIÇÕES DE CONTORNO

No método de elementos finitos, para se obter a solução para a equação diferencial, necessita que o contorno seja definido. Na entrada ($z = 0$) e saída ($z=L$) do reator, o fluxo advectivo de massa de cada elemento é imposto. A concentração inicial dentro do reator é nula para todos os elementos.

$$-D \frac{\partial c_i}{\partial z} + u_0 c_{i,0} = u_0 c_{i,in} \quad \text{para } z=0; \quad (48)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial z} = 0 \quad \text{para } z=L; \quad (49)$$

A concentração inicial não influencia no resultado, uma vez que o reator possui escoamento contínuo e em regime estacionário. Em valores adimensionais, as condições de contorno ficam:

$$-\frac{1}{Pe} \frac{\partial C_i}{\partial Z} + C_{i,0} = 1 \quad \text{para } Z=0; \quad (50)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial Z} = 0 \quad \text{para } Z=1; \quad (51)$$

6.6 PARÂMETROS UTILIZADOS

Os parâmetros não puderam ser obtidos experimentalmente, mas o modelo foi rodado utilizando dados encontrados em literatura. Embora os estudos sejam muito distintos (utilizam diferentes composições de substratos, diferentes regimes de iluminação ou até diferentes colônias de bactérias), uma última simplificação é feita de modo a obter resultados e otimizar os parâmetros físicos com base nos parâmetros bioquímicos selecionados.

Na modelagem contínua foto-fermentativa foi considerado:

- Temperatura e pH constantes e não inibitórios
- Intensidade luminosa constante, suficiente e não inibitória
- Carga diária fixada
 - i. Velocidade de entrada varia conforme geometria
- Ausência total de oxigênio
- Taxas de degradação constantes

Tabela 3 – Resumo dos dados utilizados

Ac	5.0 kg dia ⁻¹	Carga diária de Ácido Acético – Arbitrária
Di	40 mmol L ⁻¹	Diluição Máxima Recomendada(OZKAN,2012)
V _{in}	24.1 mL s ⁻¹	Carga volumétrica de entrada
b _{in}	0.15 kg m ⁻³	Concentração inicial de biota(BORAN,2012)
k _a	10 kg m ⁻³	Constante de Meia Saturação(OBEID, 2009)
μ _{max}	0.025 h ⁻¹	Taxa de crescimento máxima (BORAN 2012; KOKU 2003)
y _{H2}	0.02 kg kg ⁻¹	Rendimento: kg H ₂ por kg de Ac (OBEID, 2009)

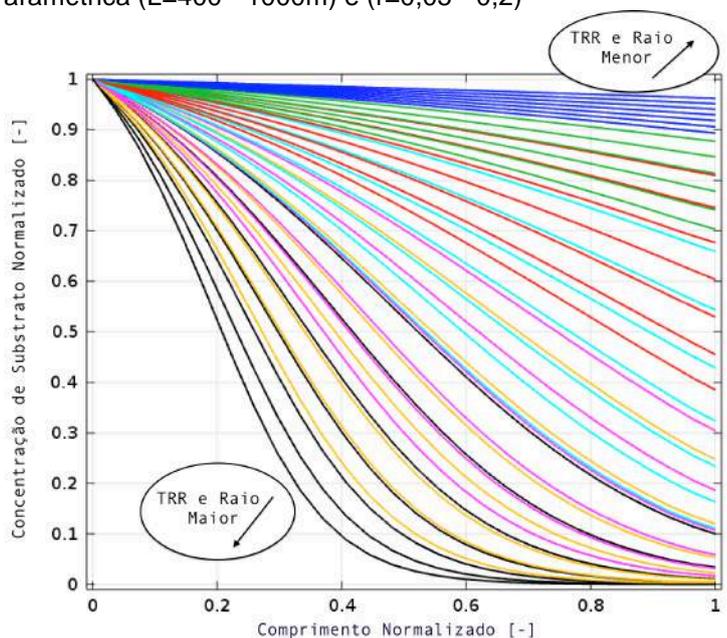
7 RESULTADOS

O estudo pode ser feito em modo estacionário, porque as taxas e parâmetros são consideradas constantes. Com o tempo o reator atinge um estado invariante de funcionamento, sendo que as concentrações variam somente no espaço.

A abordagem partiu de uma carga diária fixa de ácido acético, que teoricamente foi isolado de uma primeira etapa fermentativa no escuro. Como a primeira etapa é estacionária e bem estudada na teoria e na literatura, o objetivo com a modelagem no COMSOL® é estudar a segunda etapa fotofermentativa. Com base nos parâmetros selecionados, os parâmetros físicos que garantem a degradação completa foram encontrados. O parâmetro de utilização do substrato (y_b) foi obtido pela tabela 5 da seção 4.5 e pela estequiometria, onde 85% do substrato é convertido em biomassa e 15% é utilizado para formação de produtos. A partir dos 15% restantes, a eficiência de conversão (e_{H_2}) fica em torno de 15% se for comparar o parâmetro y_{H_2} da literatura com o teórico estequiométrico, então a eficiência de conversão total fica em torno de 2%.

Estudando uma variação paramétrica com combinações de comprimento total (400 e 1000 m com variação de 20 m) e raio do tubo (entre 0,05 e 0,2 m com passo de 0,025 m), a figura 22 foi gerada para visualizar todas as diferentes combinações possíveis nessa primeira abordagem.

Figura 22 - Variação Paramétrica ($L=400 - 1000m$) e ($r=0,05 - 0,2$)

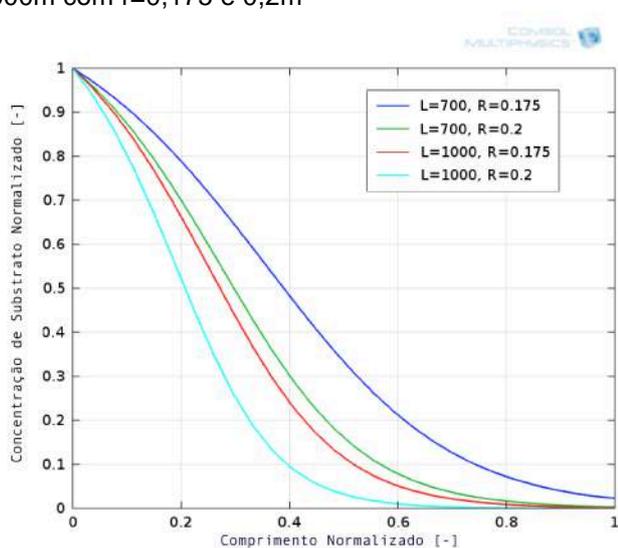


O objetivo é encontrar a combinação de parâmetros onde o substrato é completamente consumido, então é possível filtrar algumas combinações. Pela figura, TRRs maiores degradam completamente antes de 60% do total do comprimento, enquanto as menores não atingem 10% de degradação. Como a carga diária foi fixada, a vazão de entrada é fixa. A variação do volume do reator pela diferença entre os parâmetros físicos, altera também a velocidade de entrada e conseqüentemente o tempo de residência no reator (TRR).

O fluxo volumétrico fixado foi $24,1 \text{ mL s}^{-1}$, então para o menor raio estudado (linhas azul escuro), nenhum comprimento é suficiente para degradação total. Nesse caso a área é $0,008\text{m}^2$, a velocidade é $3,0 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ e TRR é de no máximo 1,2 dias, podendo atingir 10% de degradação do substrato. Por outro lado, para o raio de 0,2m (linhas pretas), a área se torna $0,126 \text{ m}^2$, a velocidade diminui para $1,9 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ e por isso para o maior comprimento estudado, o substrato é degradado próximo de 60% do comprimento total, como visto na primeira linha preta da esquerda para direita.

A velocidade de entrada, o TRR e as cores das linhas da figura variam conforme o raio do tubo, então nota-se que o mínimo raio para atingir degradação completa é da cor rosa, o quinto raio em ordem crescente. Nesse caso o raio mínimo para o comprimento maior ($L=1000\text{m}$) seria $r=0,175\text{m}$. Por outro lado, o menor comprimento encontrado utiliza o maior raio estudado, nesse caso a combinação é $L=700\text{m}$ e $r=0,2\text{m}$. A figura 23 foi criada para visualizar essas configurações.

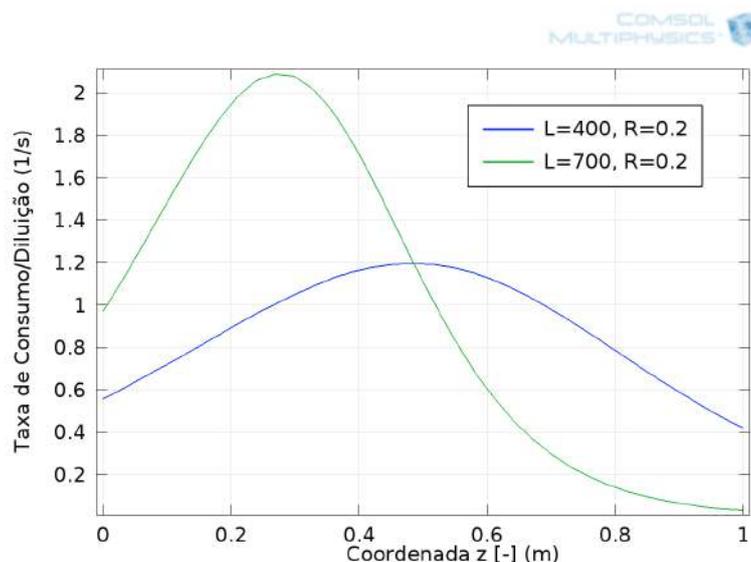
Figura 23 - $L=700$ e 1000m com $r=0,175$ e $0,2\text{m}$



Pela figura é possível verificar que na verdade no final, mais de 40% do comprimento total não degrada mais que 10% do substrato. Isso é resultante da cinética de Monod, onde baixas concentrações de substrato resultam em baixas taxas de conversão. A figura 24 mostra a derivada da concentração do substrato em função da coordenada z adimensional.

Como a velocidade é a mesma, um reator com maior volume pode suportar maior população de bactérias. Todavia, a baixa concentração de substrato não suporta o crescimento bacteriano, e por isso após o pico do reator maior (linha verde) a taxa de consumo reduz significativamente. Ambos os picos se encontram na mesma posição física dos reatores, próximo dos 180m. Além de diminuir drasticamente o comprimento total e o TRR, é possível verificar que o reator menor mantém uma amplitude de consumo de substrato mais eficiente.

Figure 24 - $L=400$ e 7000m com $r=0,2\text{m}$



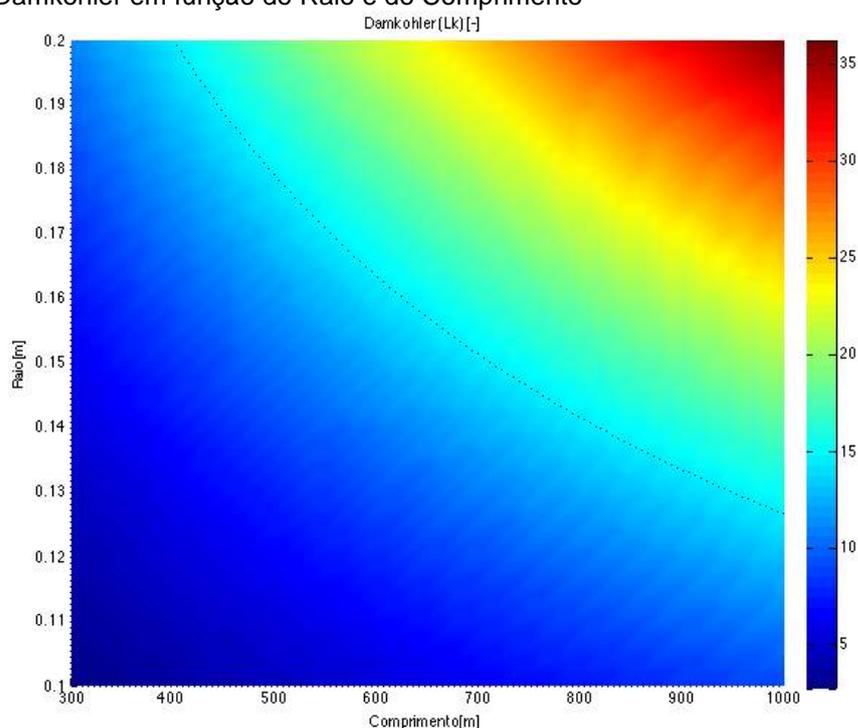
Ao fazer um estudo buscando o TRR necessário para degradar 90% do substrato, com base nos parâmetros bioquímicos propostos, foi encontrado um número de Damkohler em comum para as configurações escolhidas. Note pela tabela 4 que os valores adimensionais de Damkohler giram em torno de 14,5 e por isso o tempo de residência nesse caso é ótimo em torno de 24,2 dias, para as configurações estudadas.

Tabela 4 – Resumo das configurações para 90% de degradação

L [m]	R [m]	A [m ³]	V [m ³]	v [m s ⁻¹]	L _k	TRR [dias]
940	0,13	0,053	49,9	4,54E-04	14,37	23,95
820	0,14	0,062	50,5	3,92E-04	14,54	24,24
720	0,15	0,071	50,9	3,41E-04	14,66	24,43
620	0,16	0,080	49,9	3,00E-04	14,36	23,93
560	0,17	0,091	50,8	2,66E-04	14,64	24,40
500	0,18	0,102	50,9	2,37E-04	14,66	24,43
440	0,19	0,113	49,9	2,13E-04	14,37	23,95
400	0,2	0,126	50,3	1,92E-04	14,48	24,13

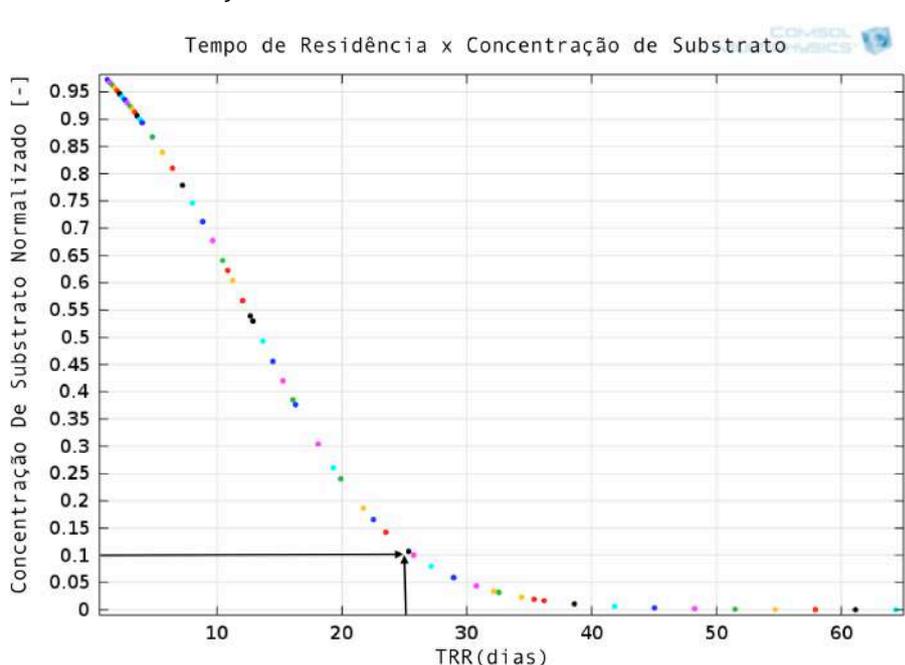
Como a relação entre o TRR e o número de Damkohler é feita pela taxa de degradação, a figura 25 a seguir demonstra as faixas com mesmo valor adimensional L_k , como uma outra forma de visualizar o tempo de residência. O número de Damkohler característico do problema que foi encontrado, é exposto na figura, pela linha tracejada. Qualquer combinação que possua este número é ideal para o reator, sendo que consumiria 90% da carga de substrato proposta neste trabalho.

Figure 25 - Damkohler em função do Raio e do Comprimento



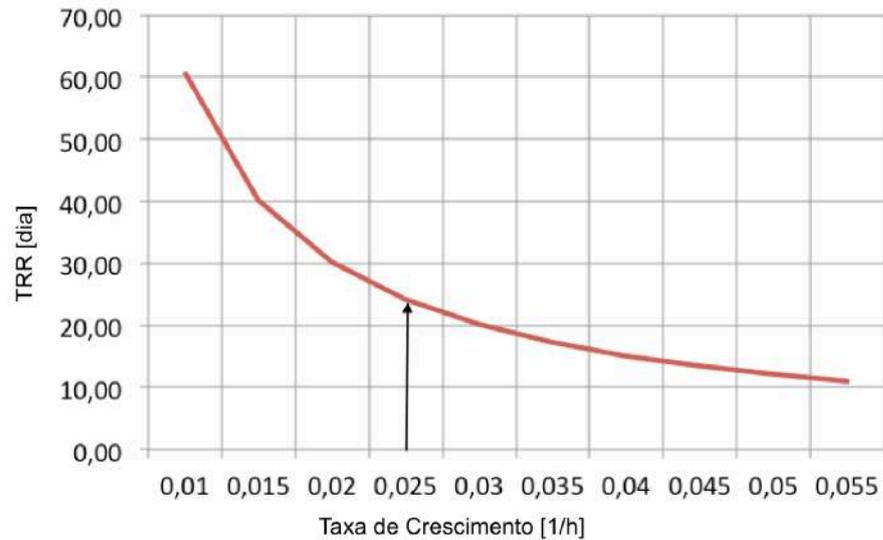
A figura 26 é outra forma de visualizar como que o tempo de residência varia entre as configurações. Cada ponto é uma configuração diferente e nota-se uma tendência. Como a meta é degradar 90% do substrato, pela figura confirma-se que o valor característico para o TRR é realmente em torno dos 24,2 dias previstos. Lembrando que estas configurações foram feitas com base em parâmetros selecionados, constantes, para um fluxo diluído de entrada no reator, diluição e carga fixa diária, definidos previamente.

Figura 26 - TRR x Concentração de Substrato



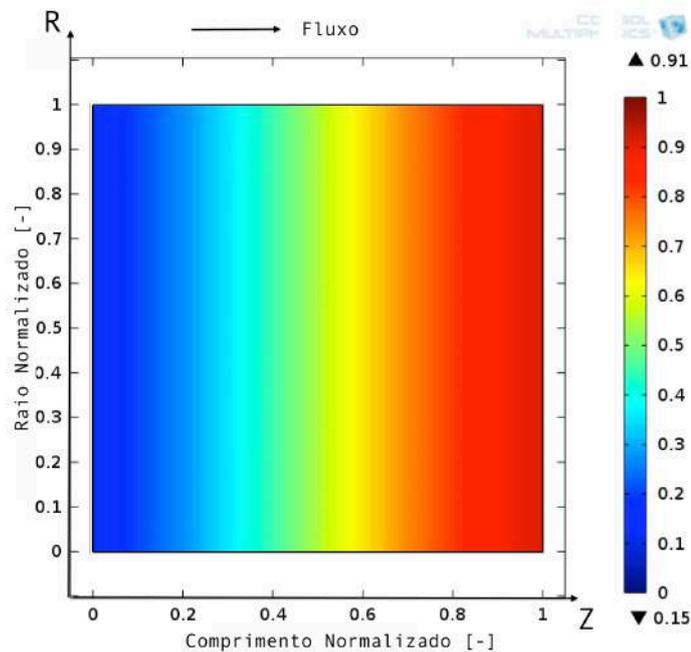
Na mesma figura é possível observar novamente que, para degradar totalmente o substrato na configuração proposta, seria necessário quase o dobro de tempo, porém durante este intervalo somente 10% seria degradado. Técnicas de recirculação, além de garantir uma colônia inicial de bactérias numa concentração suficiente para o estado de crescimento exponencial, diminui custos de construção e aumenta a eficiência do sistema.

Agora, já que taxa de crescimento bacteriano é fundamental para o problema, nesse caso foi buscado em literatura ($\mu=0,6 \text{ dia}^{-1}$), faz-se necessário entender o funcionamento do sistema se a colônia de bactérias degradar a uma taxa diferente da proposta. Selecionando, por exemplo, a configuração com o menor comprimento estudado ($L=400\text{m}$ e $r=0,2\text{m}$), um gráfico foi elaborado variando a taxa de degradação (Figura 27). Usando o comprimento fixado e $L_k=14,5$ característico, o TRR pode ser encontrado.

Figura 27 - TRR x Taxa de Crescimento (μ)

O software, além de possuir uma interface amigável ao usuário, possui imagens para facilitar o entendimento e a visualização do problema. A figura 28 a seguir mostra o crescimento da concentração bacteriana nas duas dimensões da geometria proposta. Lembrando que o eixo central de coordenadas z é simétrico, é a direção do fluxo, e que uma pequena colônia é inserida diluída no fluxo de entrada.

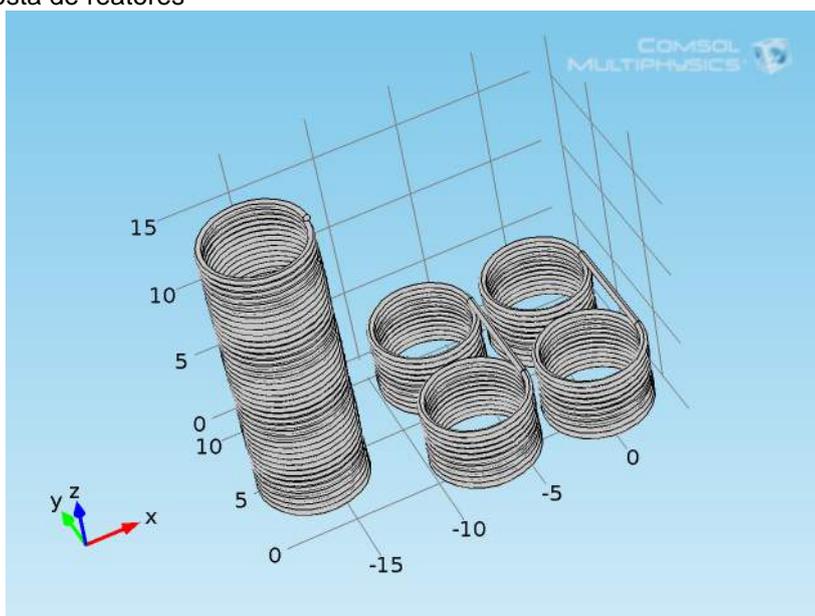
Figura 28 - Duas dimensões para crescimento da biota



Por fim, uma visualização da produção de hidrogênio, mostrando que o modelo responde conforme esperado. Para obter o valor real para qualquer parâmetro do sistema, nesse caso da produção, basta multiplicar o valor normalizado unitário pelo valor máximo obtido experimentalmente. Como este foi um estudo com base em literatura, o mesmo é feito para obter a quantidade total de hidrogênio produzida.

A figura 29 mostra a proposta final baseado no modelo adimensional. A sugestão helicoidal é utilizada para facilitar a instalação do reator. Dos dois reatores mostrados, um unitário é mais alto, enquanto o da direita foi dividido em quatro partes mais baixas para casos onde há limitação de altura no local de instalação. Assumindo condições normais de temperatura e pressão, pela lei dos gases ideais, a produção diária do reator seria de 2,9 L de hidrogênio em modo estacionário. Esta configuração possui um volume de 50 L com área transversal de $0,126\text{m}^2$, por isso a velocidade é $1,92 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ e portanto o TRR fica 24 dias com o comprimento que degrada 90% do substrato, para um raio de 0,2m.

Figura 29 – Proposta de reatores



8 CONCLUSÃO

Com o primeiro reator em batelada, foi demonstrado como seria o comportamento das reações se a seleção de parâmetros bioquímicos utilizados fossem alterados. Com a formulação pronta, o modelo dinâmico também demonstrou resultados esperados para reações ocorrendo num fluxo com advecção. Tendo em vista a máxima produção de hidrogênio, pela variação paramétrica de comprimento e raio do tubo cilíndrico, completava-se a degradação teórica do substrato somente com algumas combinações específicas, e conseqüentemente produzia-se a maior quantidade de hidrogênio.

Como a carga diária foi fixada, a carga volumétrica diluída se mantém constante e por isso a velocidade de entrada é dependente do raio do tubo. Áreas transversais menores possuem velocidades maiores, muitas vezes não possibilitando a degradação completa do substrato pelo baixo tempo de retenção. Por outro lado, áreas maiores possuem maiores tempos de retenção, e muitas vezes a degradação ocorre muito antes do fim do comprimento total.

Assim verificou-se que a parte final do comprimento do reator para degradação total não foi muito eficiente em termos de degradação e produção. Isto se deve à cinética de Monod, onde baixas concentrações diluídas resultam em baixas taxas de conversão. Com isso, uma nova proposta foi elaborada, onde reduzindo 40% do comprimento total do reator, resultaria em uma perda de 10% de eficiência na degradação, que potencialmente reduz os custos de fabricação do reator sem perda significativa de eficiência.

Diferentes abordagens de estudo afirmam que o número de Damkohler é fundamental para este estudo. O número adimensional ótimo para uma maior eficiência de produção situa-se em torno de 14,5. Com isso o tempo de retenção no reator é também fixo pois as taxas bioquímicas foram consideradas constantes. Mesmo com variações nos parâmetros físicos, o número adimensional garante que a configuração estudada atende, ou não, ao objetivo proposto.

Obtendo combinações de parâmetros físicos, uma proposta de reator foi escolhida pelo menor comprimento entre os estudados. Assim, um reator tubular

helicoidal de diâmetro interno pequeno em comparação com o raio de curvatura foi desenhado para substituir uma ideia de reator cilíndrico tubular linear, mantendo as as hipóteses do modelo.

A iluminação incidente, fundamental para o problema, foi deixada indicada e considerada desprezível. Faz-se necessário estudar o comportamento da penetração da luz e assim limitar o raio do tubo conforme o desempenho do material disponível para fabricação do reator.

9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O objetivo era buscar as combinações de parâmetros físicos para o reator. Com algumas combinações selecionadas, outros fatores podem ser decisivos na escolha do reator para fazer o experimento. A área de utilização se torna um fator importante, ou a quantidade de material para fabricação. Para espessuras e volumes iguais, um reator com raio maior necessita de menos material para ser fabricado, por isso o peso do aparato será menor.

Outro item a ser considerado é a fonte de luz e como ela incide sobre o reator. Experimentos próprios sobre o efeito da iluminação não puderam ser feitos. A variedade de modelos é muito variável para este fator, e pouco estudada em bactérias fermentativas com o substrato proposto. Por isso a penetração da luz e como ela influencia na produção, foi desconsiderada mas mantida indicada na formulação.

Uma iluminação interna passando pelo centro do tubo seria melhor aproveitada, mas necessitaria de uma fonte externa de energia. O balanço energético final poderia ser desfavorável comparado com a iluminação solar. Como comentado na seção 4.8, a penetração da luz varia conforme a concentração dos produtos dissolvidos, logo uma proposta de utilizar uma intensidade de iluminação (ou raio) variável ao longo do comprimento, pode economizar energia no processo. Assim, a luz solar e como ela incide sobre o reator se torna um estudo importante e portanto a penetração da luz é um estudo fundamental que pode limitar o raio do tubo.

A análise experimental é necessária para o início deste tipo de estudo. Porém um estudo computacional pode ser utilizado para evitar que certos experimentos sejam feitos. Diferentes formatos de reatores podem ser estudados antes de serem realizados os experimentos. As pesquisas de foto-fermentação por bactérias púrpuras para fins de produção de hidrogênio ainda estão num estado de maturação. São muitos fatores a considerar, ainda faltam formulações mais genéricas para cada parâmetro que influenciam nesta abordagem foto-fermentativa.

O processo completo de digestão fermentativa anaeróbia no escuro para produção de metano, é amplamente utilizado e estudado para estabilização da matéria orgânica. Nesse caso, técnicas de engenharia já foram aplicadas para maximizar a eficiência da produção, e diminuir o tempo de retenção. Diferentes técnicas também estão sendo aplicadas por pesquisadores de fermentação fotossintética a fim de estudar separadamente as milhares de combinações possíveis entre os parâmetros. Por isso os estudos tendem a manter o máximo número de parâmetros constantes para obter o comportamento do sistema conforme a variação do menor número de parâmetros possíveis.

A idéia foi criar um modelo simples de um reator contínuo de produção de hidrogênio. Este modelo é simplificado e assume diversas hipóteses. Com esta abordagem inicial pronta, o estudo pode se tornar cada vez mais complexo, incluindo com facilidade fatores decisivos e limitantes no processo, com resultados obtidos experimentalmente. Por exemplo, como a reação é exotérmica e ácidos estão presentes, a temperatura e o pH seriam variáveis importantes de serem consideradas. Existem modelos em literatura que estudam especificamente estes fatores, mas o balanço de massa de outros elementos também pode ser incluído. O nitrogênio, dióxido de carbono, ou até mesmo vitaminas e elementos traços, são fundamentais para o crescimento da célula e para o estudo da conservação de massa.

Faz-se necessário estudar os processos separadamente, desde o sistema mais simples até conseguir incluir os fatores mais complexos, então experimentos são necessários para validar os resultados. Utilizando fatores de literatura, o modelo respondeu como esperado. Um experimento não pode ser feito para comprovar os dados quantitativos. Uma vez que o experimento for feito, o modelo pode ser calibrado conforme os resultados experimentais.

O COMSOL® se torna uma ferramenta importante, uma vez que inclui diversos módulos que podem ser adicionados ao problema multifísico. Exemplos de módulos a serem adicionados incluem: transferência de calor, para modelar o comportamento da temperatura; módulo de fluxos turbulentos, para descrever o comportamento de reatores com velocidades mais altas; radiação solar, para estudar a variação de intensidade de luz conforme a coordenada geográfica, inclinação, ou até mesmo ciclos diários; de fluxos difusivos, buscando separação do gás por membranas permeáveis seletivas; de interação entre fases, pois os produtos gerados foram considerados diluídos; ou ainda módulos de eletromagnetismo e de células a combustível, para conseguir modelar um sistema completo desde a fonte de substrato até a utilização final como eletricidade por processos eletroquímicos; entre outros.

A literatura já possui vários experimentos feitos, mas como são muitos parâmetros que podem ser estudados, é muito difícil encontrar um experimento que se encaixe com algum estudo específico. Exemplos de diferenças incluem: tipos de lâmpadas artificiais utilizadas, podem possuir diferentes intensidades e comprimentos de onda; a imensa variedade de substrato orgânico utilizado, onde abundância depende da localização; temperatura ou pH inicial; ou até mesmo volume, diluição, tipo de reator, e tempo de retenção no reator.

Mesmo com o número crescente de artigos internacionais sobre este assunto nos últimos dez anos, junto com os incentivos governamentais por novas fontes de energia renovável, ainda há muito para estudar. Este modelo serve como base para outros estudos similares com processos bioquímicos. Estudos futuros devem incluir a transferência de calor, a variação do pH, a penetração da luz solar, o ciclo diurno, balanço de massa de outros elementos necessários para o crescimento bacteriano, os equipamentos e energia externa necessária, e por último a fonte e pré-tratamento de substrato orgânico, para verificar a viabilidade econômica do projeto por inteiro.

10 REFERÊNCIAS

ANGELIDAKI, I., ELLEGAARD, L., AHRING, B., A comprehensive Model of Anaerobic Bioconversion of Complex Substrates to Biogas. **The Technical University of Denmark**, Lyngby, p. 363-372, 1988.

BASAK, N., JANA, A.K., DAS, D., SAIKIA, D. Photofermentative molecular biohydrogen production by purple-non-sulfur (PNS) bacteria in various modes: The present progress and future perspective. **International Journal of Hydrogen Energy**, Jalandhar, v.39, p.6853-6871, 2014.

CONAMA. **Resolução CONAMA**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/praias/res_conama_357_05.pdf>. Acesso em: 29 Maio 2014.

CHAPRA, Steven. **Surface Water-Quality Modeling**. Long Grove: Waveland Press, Inc., 2008. 835 p.

DAS, D., VEZIROGLU, T., Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. **International Journal of Hydrogen Energy**, Kharagpur, v.26, p.13-28, 2001.

ENERGY.GOV. **Energy Department Applauds World's First Fuel Cell and Hydrogen Energy Station in Orange County**. Disponível em: <<http://energy.gov/articles/energy-department-applauds-world-s-first-fuel-cell-and-hydrogen-energy-station-orange>>. Acesso em: 29 Maio 2014.

EROGLU, I., TABANOGLU, A., GUNDUZ, U. EROGLU, E., YUCEL, M. Hydrogen production by Rhodobacter sphaeroides O.U. 001 in a flat plate solar bioreactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, Ankara, v.33, p.531-541, 2008.

EROGLU, E., MELIS, A., Photobiological hydrogen production: Recent advances and state of the art. **Bioresource Technology**, Crawley, v.102, p8403-8413, 2010.

FANG, H., LIU, H., ZHANG, T., Phototropic hydrogen production from acetate and butyrate in wastewater. **International Journal of Hydrogen Energy**, Hong Kong, v.30, p.785-793, 2005.

FOX, Robert, MCDONALD, Alan. **Introdução à Mecânica dos Fluidos**. John Wiley & Sons, Inc., 2001. 504p.

HOFFMANN, P., **Tomorrow's Energy: Hydrogen, Fuel Cells, and the Prospects for a Cleaner Planet**. Revised and Expanded Ed. Cambridge: MIT, 2001. 289 p.

INCROPERA, Frank *et al.* **Fundamentos de transferência de calor e de massa**. 6^o ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 643 p.

JOSSE, J., ASCE, M., DALE, A., Giving It Juice. **American Society of Civil Engineers**, Oxnard, p.54-59, 2010. Disponível em: <http://www.asce.org/uploadedFiles/Sustainability__New/Resources/Giving%20it%20Juice.pdf>. Acesso em: 12 Jun. 2014.

KEIJZER, H., DIJKE, M., ZEE, S., Analytical approximation to characterize the performance of in situ aquifer bioremediation. **Advances in Water Resources**, Netherlands, v.23, p.217-228, 1999.

KESKIN, T., ABO-HASHESH, M., HALLENBECK, P. C. Photofermentative hydrogen production from wastes. **Bioresource Technology**, Montréal, v.102, p.8557-8568, 2011.

KUMAR, SUNIL. **Biogás**. Janeza Trdine: InTech, 2012. 408 p.

LIN, P., WHANG, L., WU, Y., REN, W., HSIAO, C., LI, S., CHANG, JO., Biological hydrogen production of the genus *Clostridium*: Metabolic study and mathematical model simulation. **International Journal of Hydrogen Energy**, Tainan, v.32, p.1728-1735, 2007.

MACLER, B. A., PELROY, R. A., BASSHAM, J. A., Hydrogen formation in nearly stoichiometric amounts from glucose by a *Rhodospseudomonas sphaeroides* mutant. **Journal of Bacteriology**. 1979; 138(2):446–52.

MONOD, Jacques. The growth of bacterial cultures. **Annual Review Microbiology**, Paris, p.371- 394, 1949.

OH, S.-E., VAN GINKEL, S., LOGAN, B. E., The relative effectiveness of pH control and heat treatment for enhancing biohydrogen gas production, **Environmental Science Technology**. v.37, p.5186-5190, 2003.

OBEID, J., MAGNIN, J., FLAUS, J., ADROT, O., WILLISON, J., ZLATEV, R., Modelling of hydrogen production in batch cultures of the photosynthetic bacterium *Rhodobacter capsulatus*. **International Journal of Hydrogen Energy**, St. Martin, v.34, p.180-185, 2009.

OLSON, K., McMAHON, C., WOLFE, R., Light Sensitivity of Methanogenic Archaeobacteria. **Applied and Environmental Microbiology**, Illinois, v.57, n.09, p.2683-2686, Set. 1991. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC183640/pdf/aem00062-0249.pdf>>. Acesso em: 29 Maio. 2014.

OZKAN, E., UYAR, B., OZGUR, E., YUCEL, M., EROGLU, I., GUNDUZ, U., Photofermentative hydrogen production using dark fermentation effluent of sugar beet thick juice in outdoor conditions. **Internation Journal of Hydrogen Energy**, Ankara, v.37, p.2044-2049, 2012.

RATLEDGE, Colin; KRISTIANEN, Bjorn. **Basic Biotechnology**. 2ª Ed. Reino Unido: Press Syndicate Of the University of Cambridge, 2001. 559 p.

REITH, J., WIJFFELS, R., BARTEN, H., **Bio-methane & Bio-hydrogen: Status and perspectives of biological methane and hydrogen production**. Holanda: Dutch Biological Hydrogen Foundation, 2003. 163 p

RIFKIN, J., **A Economia do Hidrogênio**. São Paulo: M.Books do Brasil Editora Ltda, 2003. 300p.

SASIKALA, K., RAMANA, CH. V., RAO, P. R.. Photoproduction of hydrogen from the waste water of a distillery by rhodobacter sphaeroides O.U.001. **Internation Journal of Hydrogen Energy**, Hyderabad, v.17, p.23-27, 1992.

SEVINÇ, P., GUNDUZ, U., EROGLU, I., YUCEL, M. Kinetic analysis of photosynthetic growth, hydrogen production and dual substrate utilization by Rhodobacter capsulatus. **Internation Journal of Hydrogen Energy**, Ankara, v.37, p.16430-16436, 2012.

SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3ª ed. Belo Horizonte: UFMG, 1995. 452 p.

UNIVERSITY OF WISCONSIN-MADISON. **Fuel Cell – Tipos e Especificações**. Disponível em: <http://www.engr.wisc.edu/me/faculty/klein_sanford/fuelcellreport193-1.pdf>. Acesso em: 08 Jun 2014.

UYAR, B., EROGLU, I., YUCEL, M., GUNDUZ, U., TURKER, L., Effect of light intensity, wavelength and illumination protocol on hydrogen production in photobioreactors. **International Journal of Hydrogen Energy**. Ankara, v.32, p. 4670-4677, 2007.

UYAR, B., EROGLU, I., YUCEL, M., GUNDUZ, U., Photofermentative hydrogen production from volatile fatty acids present in dark fermentation effluents. **International Journal of Hydrogen Energy**. Ankara, v.34, p. 4517-4523, 2009.

YIGIT, D., GUNDUZ, U., TURKER, L., YUCEL, M., EROGLU, I., Identification of by products in hydrogen producing bacteria; Rhodobacter sphaeroides O.U 001 grown in the waste water of a sugar refinery. **Journal of Biotechnology**. Ankara, v.70, p.125-131, 1999.

ZHU H., BELAND M., Evaluation of alternative methods of preparing hydrogen producing seeds from digested wastewater sludge, **International Journal Hydrogen Energy**, v.31, 1980-1988

ANEXO A – MODELAGEM PRELIMINAR

```

reatorPF1.m

%Sistema de Reatores: Leonardo Souza 01/JUL/2014
%ltima atualizaÃ„o: 05/JUL/2014
%utiliza as seguintes funÃ„es:
%reator A: pH_calc.m ; clostridium.m ;
%reator B: BPNS_michaelis
clear all
close all

%%reator 1: @fermentaÃ„o no escuro @MARIN 2007

dt=0.05; %passo temporal [h]
T_a=2*24; %tempo total [h]
n_a=T_a/dt; %numero de intervalos de tempo
t_a=[0:dt:T_a]; %vetor tempo com dimensao 1

%condicoes iniciais @MARIN
XA_0 = 1.127; %[mmol bacterias /L]
G_0 = 32000/180; %substrato: glicose (mg/L / g/mol) = [mmol glicose /L]
Ac_0 = 0 ; %produto: acetato
But_0 = 0 ; %produto: butirato
H2_0 = 0; %produto: hidrogenio
ci_A = [G_0 ; Ac_0 ; But_0 ; XA_0 ; H2_0 ]; %vetor de condicoes iniciais
para @clostridium

[t_a,x]=ode45(@clostridium,t_a,ci_A); %runge kutta ordem 4,
G_a=x(:,1);
Ac_a=x(:,2);
But_a=x(:,3);
X_a=x(:,4);
H2_a=x(:,5);

pH=zeros(n_a+1,1);
for j=1:n_a+1
pH(j,1)=pH_calc(Ac_a(j,1),But_a(j,1)); % @pH_calc.m
end

G_DQO=6*32/1000*G_a ; %conversao mmol/L PARA gDQO/L
H2_a_mL=0.5*8.31*273/0.101*(H2_a/1000); %conversao mmol para mL

figure(1)
plot(t_a,G_a,'k')
xlabel('t(hrs)')
ylabel('Glicose mmol/L')
title('REATOR A: Glicose ')

figure(2)
plot(t_a,Ac_a,'k:',t_a,But_a,'k-.')
xlabel('t(hrs)')
ylabel('Acetato//Butirato mol/L')
title('REATOR A: Acetato//Butirato')
legend('Acetato','Butirato','Location','Best' )

figure(3)

```

```

plot(t_a,H2_a_mL,'k')
xlabel('t(hrs)')
ylabel('mL H2')
title('REATOR A: H2 cumulativo')

figure(4)
plot(t_a,G_DQO,'k')
xlabel('t(hrs)')
ylabel('glicose(gDQO/L)')
title('REATOR A: Substrato')

figure(5)
plot(t_a,pH,'k')
title('REATOR A: pH')

%%
%%reator 2: @light

dt=0.05; %passo temporal
T_b=1.8*24; %tempo total [h]
n_b=T_b/dt; %numero de intervalos de tempo
t_b=[0:dt:T_b]; %vetor tempo com dimensao n

%condicoes iniciais @final de MARIN
X2_0 =0.07; %inoculo inicial de bacterias [g/L]
Ac_0 = Ac_a(length(Ac_a)); %produto final acetato do reator A
Ac_0 = Ac_0*0.006; %substrato: acetato %(mmol/L * g/mmol) = [g acetato
/L]
But_0 = But_a(length(But_a)) ; %produto final butirato do reator A
But_0 = But_0*0.0088; %substrato: butirato %(mmol/L * g/mmol) = [g
butirato /L]
H2_0 = 0;
CO2_0=0;
ci_b = [ Ac_0 ; But_0 ; X2_0 ; H2_0 ; CO2_0]; %vetor de condicoes
iniciais para @clostridium

[t_b,y]=ode45(@BPNS_michaelis,t_b,ci_b);
Ac_b=y(:,1);
But_b=y(:,2);
X_b=y(:,3);
H2_b=y(:,4);
CO2_b=y(:,5);
H2_b_mL=0.5*8.31*273/0.101*(H2_b*60/1000); %g para mL

figure(6)
plot(t_b,Ac_b,'k:',t_b,But_b,'k-.')
xlabel('t(hrs)')
ylabel('Acetato//Butirato [g/L]')
title('REATOR B: Acetato//Butirato')
legend('Acetato','Butirato','Location','Best')

figure(7)
plot(t_b,H2_b_mL,'k')
xlabel('t(hrs)')
ylabel('H2 [mL]')
title('REATOR B: H2 Cumulativo')

figure(8)
plot(t_b,X_b,'k')
xlabel('t(hrs)')
ylabel(' Bacterias[g/L]')
title('REATOR B: Concentrao de Bacterias')

```

```
figure(9)
plot(t_b,CO2_b,'k')
title('REATOR B: Concentração de CO2')
xlabel('t(hrs)')
ylabel('CO2 g/L')
```

***função utilizada no REATOR A: clostridium.m**

```
function R=clostridium(t,x)
% x=[G_0 ; Ac_0 ; But_0 ; XA_0 ; H2_0 ]
% x=[x(1) ; x(2) ; x(3) ; x(4) ; x(5) ]

%parametros
umax_G = 0.4 ; %[h^-1]
k_G = 2.6 ; %[mmol/L]
Yx= 0.229 ; %[bacterias criadas/glicose consumido]
monod=umax_G*x(1)/(x(1)+k_G); % taxa de crescimento microbiano [h^-1]
f_Ac= 0.620 ; %[acetato criado/glicose consumido]
f_But = 0.744 ; %buritaco criado/glicose consumido]
f_H2=3.328; %H2 criado/glicose consumido @marin
%f_H2=2*(f_Ac+f_But); @fedalto

%sem pH
%G= -umax_G*(x(1)/(k_G+x(1)))*x(4);
%Ac= umax_Ac*(x(2)/(k_G+x(2)))*x(4)*f_Ac*(1-Yx); %producao de acetato
(+)
%But= umax_But*(x(3)/(k_G+x(3)))*x(4)*f_But*(1-Yx); %producao de
butirato (+)
%X= umax_G*(x(1)/(k_G+x(1)))*x(4)*Yx ; %crescimento das bacterias (+)
%H2= umax_G*(x(1)/(k_G+x(1)))*x(4)*Yx*f_H2 ; %producao de hidrogenio (+)

pH=pH_calc(x(2),x(3)); %pH_calc com [acetato] e [butirato]
pH_UL=5.5;
pH_LL=0;
if pH>pH_UL
    I_pH=1;
elseif pH<pH_LL
    I_pH=0;
else
    I_pH=exp(-3*((pH_UL-pH)/(pH_UL-pH_LL))^2);
end
G= -monod*x(4)*I_pH; %consumo da glicose (-)
Ac= I_pH*monod*x(4)*f_Ac*(1-Yx); %producao de acetato (+)
But= I_pH* monod*x(4)*f_But*(1-Yx); %producao de butirato (+)
X= I_pH*monod*x(4)*Yx ; %crescimento das bacterias (+)
H2= I_pH*monod*x(4)*(1-Yx)*f_H2 ; %producao de hidrogenio (+)
R=[ G ; Ac ; But ; X ; H2 ] ;
```

***função utilizada no REATOR b: BPNS_michaelis.m**

```
function R=BPNS(t,x) % [ Ac_0 ; But_0 ; X2_0 ; H2_o ; CO2_0]

%parametros obeid,2009
umax_Ac = 0.4 ; %[h^-1]
k_Ac = 1 ; %[g/L]
Y_Ac= 0.7 ; % utilizacao de substrato
umax_But = 0.2 ; %[h^-1] mL/L*h =>L/L*h
```

```

k_But = 2 ; %[g/L]
Y_But= 0.7 ; % utilizacao de substrato

f_H2_Ac=0.13; %H2 criado/acetato consumido
f_H2_But=0.22; %H2 criado/butirato consumido

f_CO2_Ac=1.46; %CO2 criado/acetato consumido
f_CO2_But=2; %CO2 criado/butirato consumido

% I= %
% Ki=%
% Irrad=I^2/(Ki+I^2)
% monod_Ac=umax_Ac*x(1)/(x(1)+k_Ac)*Irrad;
% monod_But=umax_But*x(2)/(x(2)+k_But)*Irrad;

%sem Irrad
monod_Ac=umax_Ac*x(1)/(x(1)+k_Ac);
monod_But=umax_But*x(2)/(x(2)+k_But);

Ac= -monod_Ac*x(3); %consumo de acetato (-)
But= -monod_But*x(3); %consumo de butirato (-)
X= x(3)*(Y_Ac+Y_But)*(monod_Ac+monod_But) ; %crescimento das bacterias
(+)
H2= x(3)*((1-Y_Ac)*f_H2_Ac*monod_Ac+f_H2_But*monod_But*(1-Y_But)) ;
%producao de hidrogenio (+)
CO2= x(3)*((1-Y_Ac)*f_CO2_Ac*monod_Ac+(1-Y_But)*f_CO2_But*monod_But) ;
%producao de CO2 (+)

R=[ Ac ; But ; X ; H2 ; CO2];

```