



UNIVERSIDADE FEDERAL DO  
RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



**ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO FOTOBIORREATOR *AIR-LIFT* PARA O  
CULTIVO DA MICROALGA *DUNALIELLA TERTIOLECTA***

**ARTHUR LYGEROS DAS CHAGAS**

**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> M.<sup>a</sup> Niceia Chies Da Fré**

**Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> D.<sup>ra</sup> Rosane Rech**

Porto Alegre, Julho de 2011

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família em especial aos meus pais e a minha noiva pelos motivos que não cabem em um parágrafo, à Chica por ficar latindo e pedindo para eu jogar a bolinha enquanto eu escrevia este agradecimento e por sempre me receber da forma mais carinhosa possível, assim como ao Eddie que está velhinho, mas ainda arranja forças para sair da cama e balançar o rabinho.

Agradeço aos meus amigos de infância, os *DeBarão*, por estarem ao meu lado desde sempre. Aos meus irmãos *DeMolays* por todos ensinamentos e pelo companheirismo. Aos meus amigos de Cruz Alta. Aos meus novos amigos, antigos colegas da engenharia química e futuros colegas de profissão.

Agradeço a todos profissionais da química e da engenharia química, os quais tive o prazer de conhecer, em especial às minhas orientadoras do TCC pela paciência, disponibilidade, pelas ótimas dicas, por me atenderem até nos finais de semana e pelo ótimo convívio em um momento tão crítico de final de curso.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	v
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	vi
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	vii
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</b> .....	vii
<b>RESUMO</b> .....	viii
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	2
<b>2.1 Aquecimento global</b> .....	2
<b>2.2 Captura e sequestro de carbono</b> .....	3
<b>2.3 Microbiologia e bioquímica das microalgas</b> .....	5
<b>2.4 Cultivo de microalgas</b> .....	6
<b>2.5 Modelagem matemática em processos biotecnológicos</b> .....	10
2.5.1 Cinética de um cultivo em batelada .....	11
2.5.2 Cinética de crescimento celular .....	11
2.5.3 Cinética de consumo de substrato pela célula .....	13
2.5.4 Modelos cinéticos para microalgas .....	14
2.5.5 Fatores que influenciam a velocidade específica de crescimento e a fisiologia das microalgas .....	15
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	23
<b>3.1 Dados experimentais</b> .....	24
<b>3.2 Investigação do modelo cinético</b> .....	25
3.2.1 Investigação de fatores operacionais .....	26
3.2.2 Investigação de fatores bióticos .....	26
3.2.3 Investigação do fator abiótico temperatura .....	26
3.2.4 Investigação do fator abiótico oxigênio .....	27
3.2.5 Investigação do fator abiótico pH .....	27
3.2.6 Investigação do fator abiótico salinidade .....	27

3.2.7 Investigação dos fatores abióticos luminosidade e concentração de nutrientes .....	27
<b>3.3 Modelo de velocidade específica de crescimento utilizado em função da luminosidade</b>	<b>28</b>
<b>3.4 Modelo de velocidade específica de crescimento utilizado em função da concentração de nitrogênio</b> .....	<b>29</b>
<b>3.5 Software EMSO utilizado para a simulação</b> .....	<b>29</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>31</b>
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	<b>36</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>37</b>
<b>ANEXOS</b> .....	<b>40</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Sistemas básicos para a captura de CO <sub>2</sub> (Fonte: IPCC Special Report, Fig. 3.2, Capítulo 3, p. 110.) .....	3
<b>Figura 2.</b> Distribuição global de companhias de CCS através de microalgas (Fonte: www.oilgae.com, em 05 de maio de 2011) .....	4
<b>Figura 3.</b> Principais interesses da indústria para o cultivo de algas, onde o eixo das abscissas é o número de indústrias (Fonte: www.oilgae.com, em 05 de maio de 2011)..	5
<b>Figura 4.</b> Esquemática da fotossíntese, da fixação do CO <sub>2</sub> e do acúmulo de carbono na célula da microalga .....	6
<b>Figura 5.</b> Representação esquemática e exemplos de lagoas <i>raceway</i> .....	8
<b>Figura 6.</b> Diferenciação entre alguns FBRs, na qual a primeira linha demonstra a geometria tipo placa e tubo, a segunda linha as agitações mecânicas e pneumáticas e a terceira linha as iluminações naturais e artificiais .....	8
<b>Figura 7.</b> Fases de crescimento celular (Fonte: DORAN, 1995 <i>apud</i> RECH, 2009, p. 28).....	11
<b>Figura 8.</b> Fases de crescimento celular (linha sólida) e de consumo do substrato (linha tracejada) (adaptada de MATA <i>et al.</i> , 2010 <i>apud</i> SCOPARO, 2010, p.18) .....	14
<b>Figura 9.</b> Os modelos de Monod, Contois, Droop e Caperon-Meyer, do crescimento do fitoplâncton em nutrientes limitados no quimiostato (adaptada de VATCHEVA <i>et al.</i> , 2006).....	15
<b>Figura 10.</b> Diagrama esquemático do modelo de mistura por estágios em um bioreator <i>air-lift</i> .....	21
<b>Figura 11.</b> Imagem de laboratório da <i>Dunaliella tertiolecta</i> . (Fonte: <a href="http://www.sccap.dk">http://www.sccap.dk</a> , em 03 de maio de 2011) .....	24
<b>Figura 12.</b> Fotobiorreatores <i>air-lift</i> utilizados para a obtenção de parâmetros cinéticos .....	24
<b>Figura 13.</b> Esquemática da integração dos valores de luminosidade no interior do fotobiorreator desconsiderando os 3 cm do trocador de calor interno .....	28
<b>Figura 14.</b> Linearização da equação da lei de Beer-Lambert para a obtenção de $K_b$ ....	31

<b>Figura 15.</b> Comparação da relação entre a concentração de biomassa ao longo do tempo através da simulação (linha sólida) e dos pontos experimentais no modelo de luminosidade.....	33
<b>Figura 16.</b> Simulação da relação entre a luminosidade média e o tempo.....	33
<b>Figura 17.</b> Simulação da relação entre a luminosidade média e a velocidade específica de crescimento .....	34
<b>Figura 18.</b> Comparação da relação entre a concentração de biomassa ao longo do tempo através da simulação do Modelo 2 (linha sólida), Modelo 3 (linha tracejada) e dos pontos experimentais .....	34
<b>Figura 19.</b> Comparação do consumo de nitrogênio ao longo do tempo através da simulação do Modelo 2 (linha sólida), Modelo 3 (linha tracejada) e dos pontos experimentais.....	35

#### LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Comparação entre fotobiorreatores e sistemas abertos para a produção em larga escala de microalgas (adaptada de MATA <i>et al.</i> , 2010 <i>apud</i> SCOPARO, 2010, p.24).....	7
<b>Tabela 2.</b> Dependência funcional da biomassa e da formação de carotenoides sob variáveis de entrada (salinidade, luminosidade e temperatura).....	16
<b>Tabela 3.</b> Dados implementados no EMSO.....	32
<b>Tabela 4.</b> Resultados para $R^2$ , função objetivo e parâmetros estimados pela simulação em EMSO .....	36

### LISTA DE SÍMBOLOS

$I_0$	Luminosidade incidente	lx
$I_{0,5}$	Luminosidade à 0,5 cm da superfície seguindo o caminho óptico	lx
$I_{1,5}$	Luminosidade à 1,5 cm da superfície seguindo o caminho óptico	lx
$I_{2,5}$	Luminosidade à 2,5 cm da superfície seguindo o caminho óptico	lx
$I_{3,5}$	Luminosidade à 3,5 cm da superfície seguindo o caminho óptico	lx
$I_{4,5}$	Luminosidade à 4,5 cm da superfície seguindo o caminho óptico	lx
$I_{AV}$	Luminosidade média	lx
$K_b$	Coefficiente de extinção da biomassa	$L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$
$K_I$	Coefficiente de saturação da luminosidade	lx
$K_N$	Coefficiente de saturação da nitrogênio	$g \cdot L^{-1}$
$m_N$	Coefficiente de manutenção celular	$g_{(nitrogênio)} \cdot g_{(biomassa)}^{-1} \cdot h^{-1}$
$N_0$	Concentração inicial de nitrogênio	$g \cdot L^{-1}$
$N$	Concentração de nitrogênio	$g \cdot L^{-1}$
$n$	Expoente	
$t$	Tempo	h
$Y_{XN}$	Fator de conversão de biomassa em substrato	$g_{(biomassa)} \cdot g_{(nitrogênio)}^{-1}$
$X_0$	Concentração inicial de biomassa	$g \cdot L^{-1}$
$X$	Concentração de biomassa	$g \cdot L^{-1}$
$\mu$	Velocidade específica de crescimento	$h^{-1}$
$\mu_{máx}$	Velocidade específica de crescimento máxima	$h^{-1}$

### LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCS	Captura e sequestro de carbono
EGA	Emissões gasosas antropogênicas
FBR	Fotobioreator
SAB	Sistemas abertos

## RESUMO

Este trabalho visa contribuir com o desenvolvimento da tecnologia de captura e sequestro de carbono através da modelagem e simulação do fotobioreator *air-lift* tipo placa para o cultivo da microalga *Dunaliella tertiolecta*. Foi realizada uma extensa revisão bibliográfica, para após investigar os possíveis fatores que influenciam o crescimento algal e, com isso, propor modelos simplificados que se enquadrem na realidade do fotobiorreator. Os três modelos cinéticos simulados pelo *software* EMSO consideraram: 1) a luminosidade como fator limitante para o crescimento da biomassa em uma mistura considerada perfeita; 2) a falta de nitrogênio no meio de cultura como fator limitante para o crescimento, em uma mistura perfeita e considerando o coeficiente de manutenção celular; 3) a falta de nitrogênio no meio de cultura como fator limitante para o crescimento, em uma mistura perfeita e desconsiderando o coeficiente de manutenção celular. Os melhores resultados foram obtidos no modelo 2. Os resultados demonstraram que o crescimento não é limitado pela luminosidade.

**Palavras chaves:** captura e sequestro de carbono, microalgas, bioreator, modelo cinético, velocidade específica de crescimento.

## 1 INTRODUÇÃO

Alterações no equilíbrio climático terrestre têm causado diversos problemas na biodiversidade do planeta, na produção de alimentos, além de intensificar catástrofes naturais, tendo como maior causador o aumento das emissões gasosas geradas pelo homem. Dentre os gases do efeito estufa o dióxido de carbono emitido principalmente durante a queima de combustíveis fósseis é o que apresenta a maior parcela das emissões globais.

Uma das alternativas para minimizar a concentração de dióxido de carbono na atmosfera é desenvolver e aplicar tecnologias de captura e sequestro de carbono. Fotobioreatores *air-lift* tipo placa que utilizam a microalga *Dunaliella tertiolecta* tem chamado a atenção pela alta eficiência na captura e sequestro de dióxido de carbono de forma sustentável, com a possibilidade de gerarem energia e produtos de alto valor agregado.

Neste sentido a professora, doutora, Rosane Rech e equipe, no Instituto de Ciência e Tecnologia dos Alimentos (ICTA) - UFRGS, têm desenvolvido o projeto deste fotobioreator passando pelas etapas de construção e caracterização, teste de crescimento e produção de produtos, planejamento experimental e, atualmente, iniciando a modelagem matemática.

Para o início da modelagem matemática o presente trabalho propôs fazer uma considerável pesquisa bibliográfica para, após, investigar as possíveis influências na cinética de crescimento das microalgas em estudo e, por fim, iniciar a simulação com modelos simplificados que visem a reprodução mais fiel do comportamento das microalgas no meio de cultura do fotobioreatores *air-lift* tipo placa. Para tanto, o *software* EMSO foi utilizado.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 Aquecimento global

O aquecimento global tem atingido índices alarmantes, devido à mudança no ambiente mundial. Indústrias ligadas à geração de eletricidade, processamento de gás natural, cimento, ferro, a fabricação de aço e a combustão dos resíduos sólidos urbanos são os principais contribuintes para o efeito estufa por causa de sua dependência de fontes de carbono como carvão, petróleo e gás natural para satisfazer suas necessidades energéticas.

O aumento do efeito estufa é causado pelo crescimento das concentrações na atmosfera de metano, óxidos nitrosos, haletos orgânicos, ozônio e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) que contribui com 68% das emissões gasosas antropogênicas (EGA) (MAEDA *et al.*, 1995).

Dentre as alterações do meio ambiente causadas pelo aumento da temperatura terrestre, como consequência do efeito estufa, tem-se a mudança na distribuição e quantidade de precipitações, o impacto na produção de alimentos, o derretimento acelerado das calotas polares, o aumento do nível dos oceanos e a extinção acelerada de espécies (ARONSON & MCNULTY, 2009; BILANOVIC *et al.*, 2009).

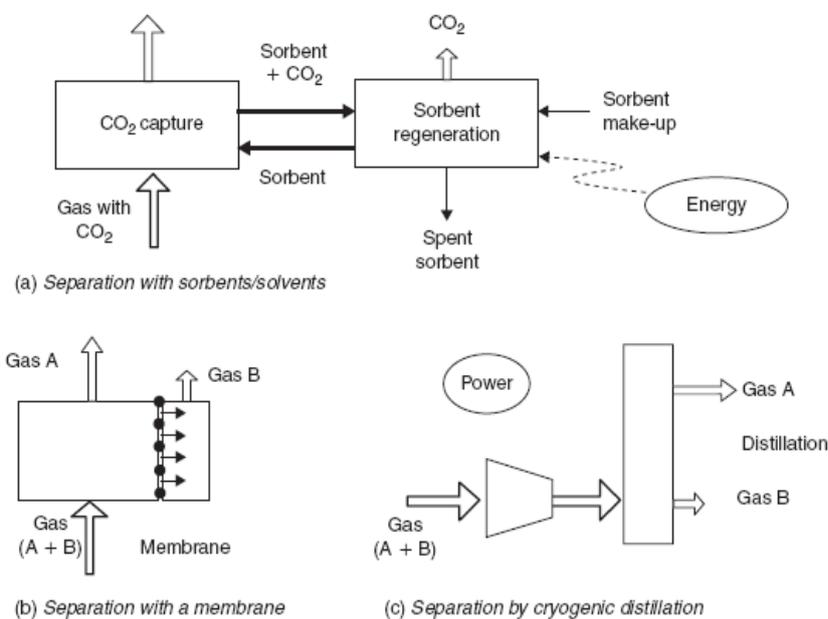
Os gases de efeito estufa, além de contribuírem para o aquecimento global, influenciam em outros meios: os oceanos absorvem aproximadamente um terço do CO<sub>2</sub> emitido a cada ano pelas atividades humanas, tornando a água gradualmente mais ácida, o que pode causar a perda rápida de barreiras de corais e da biodiversidade do ecossistema marinho com enormes implicações na vida marinha e consequentemente na vida terrestre (MATA *et al.*, 2010).

Na tentativa de frear tais efeitos nocivos ao meio ambiente, as Nações Unidas promoveram o Protocolo de Quioto em 1997 com o objetivo mais específico de reduzir as EGA em 5,2% sobre a base das emissões de 1990. Mais de 170 países ratificaram o protocolo e, além disso, propuseram a introdução de um sistema de créditos de carbono em 2010, com preço unitário estimado em US\$ 270 t<sup>-1</sup> (STEWART & HESSAMI, 2005). Finalmente, as Nações Unidas na Convenção sobre Mudanças Climáticas, realizada em Copenhague em 2009, concordou em fornecer cerca de US\$ 100 bilhões para a mitigação de efeito estufa até 2020 (ABÈMC, 2011), a qual envolve a redução

das emissões de CO<sub>2</sub> através da redução de combustíveis fósseis (substituição por biocombustíveis, utilização de energia solar, eólica, de marés), do avanço tecnológico para uma melhor eficiência energética ou pelas tecnologias de captura e fixação de carbono (do inglês *Carbon Capture and Storage* – CCS).

## 2.2 Captura e sequestro de carbono

As técnicas de CCS são divididas em duas etapas, captura e fixação. As tecnologias que podem ser usadas na etapa de captura do CO<sub>2</sub> emitido são: (a) absorção química através de reações químicas com solventes, muito utilizada em termoelétricas, com posterior recuperação térmica do CO<sub>2</sub> e a adsorção através de alguns materiais com alta área superficial, como as zeólitas e o carvão ativado, que podem separar o CO<sub>2</sub> presente em misturas gasosas por adsorção física; (b) a separação física do CO<sub>2</sub> por membrana, também utilizada em termoelétricas e (c) o fracionamento criogênico através do controle de temperatura e pressão. A **Figura 1** demonstra esquematicamente tais tecnologias.



**Figura 1.** Sistemas básicos para a captura de CO<sub>2</sub> (Fonte: IPCC Special Report, Fig. 3.2, Capítulo 3, p. 110.)

Após ser capturado o CO<sub>2</sub> precisa ser armazenado (ou fixado) de alguma forma que evite seu retorno à atmosfera. Técnicas envolvendo a injeção oceânica, em aquíferos, em reservatórios de hidrocarbonetos e subterrâneo do CO<sub>2</sub> capturado têm

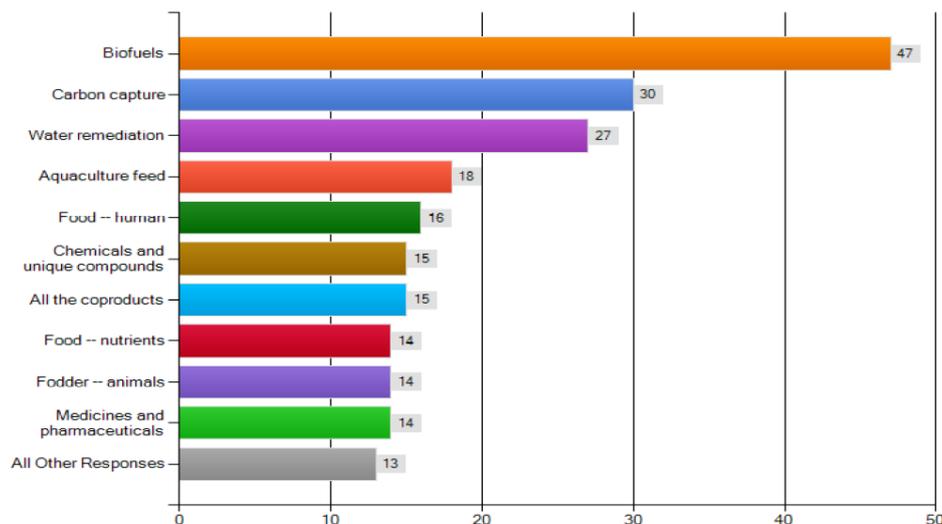
despertado grande interesse, contudo há altas demandas energéticas envolvidas nestas tecnologias, juntamente com infraestruturas com grandes alterações no meio ambiente, acompanhadas de dificuldades na sua manutenção e operação e, com todos estes fatores, os custos acabam se elevando. Juntamente com estas desvantagens, não são gerados produtos a serem comercializados (BILANOVIC *et al.*, 2009; PLASYNSKI & CHEN, 2000).

Assim, a biofixação de carbono durante o crescimento de organismos fotossintetizantes é apontada como uma alternativa promissora às CCSs e atualmente está difundida mundialmente, como mostra a **Figura 2**, porém no Brasil ainda não há companhias em operação.



**Figura 2.** Distribuição global de companhias de CCS através de microalgas (Fonte: [www.oilgae.com](http://www.oilgae.com), em 05 de maio de 2011)

A biofixação pode ser conduzida indiretamente quando uma floresta é manejada e usada como um sumidouro natural de CO<sub>2</sub>, de forma que a madeira gerada pode ser usada como um substituto de combustíveis fósseis, ou ainda diretamente quando envolve o cultivo de organismos fotossintéticos mais simples e de biofixação mais efetiva, tais como plantas, algas, microalgas, cianobactérias. O **Anexo I** demonstra a versatilidade da CCS através de microalgas em diversos tipos de indústria e a possibilidade de obtenção de uma gama ampla de produtos através da biomassa (fazendo parte do conceito de biorrefinarias) formada pelas microalgas, assim como a utilização dessa biomassa para a geração de energia. Na mesma linha da versatilidade das microalgas a **Figura 3** demonstra os principais interesses no seu cultivo atualmente.

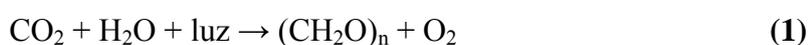


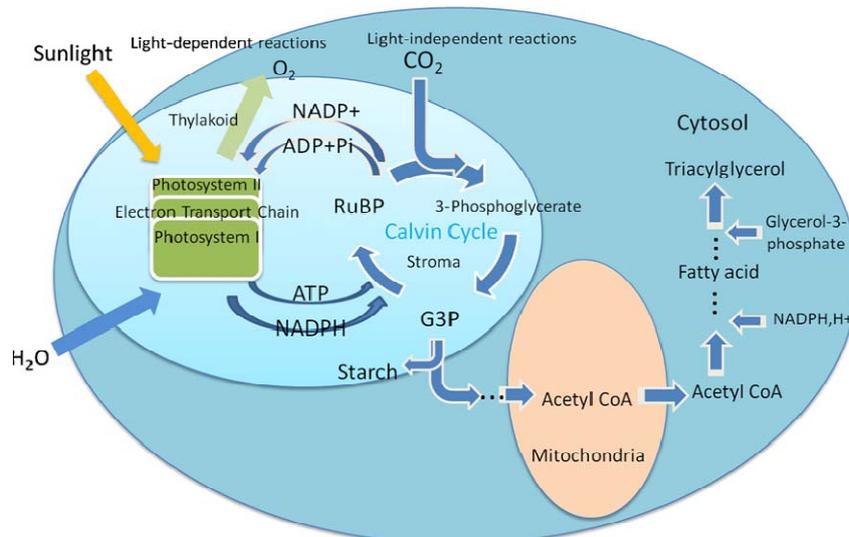
**Figura 3.** Principais interesses da indústria para o cultivo de algas, onde o eixo das abscissas é o número de indústrias (Fonte: [www.oilgae.com](http://www.oilgae.com), em 05 de maio de 2011)

### 2.3 Microbiologia e bioquímica das microalgas

O termo microalga pode ser usado para definir todos os microrganismos fotossintetizantes unicelulares, compreendendo nesta definição os procarióticos (cianobactérias) e os eucarióticos (também chamadas de microalgas em um sentido mais restrito) (LI *et al.*, 2008). Elas são distribuídas em toda a biosfera e crescem sob a mais ampla variedade possível de condições, desde aquáticas (água doce à salinidade extrema) a lugares terrestres. Sua singularidade que os separa de outros microrganismos é devido à presença de clorofila e de ter capacidade fotossintética em uma única célula algal, permitindo assim uma maior facilidade para a geração de biomassa e uma investigação genética e metabólica mais simples em um período de tempo muito mais curto comparada a plantas convencionais.

Independente do método a ser usado para o cultivo de microalgas, essas sempre dependerão do sistema fotossintético - resumido por ZENG *et al.* (2011) na **Figura 4** juntamente com a fixação de CO<sub>2</sub> e o acúmulo de carbono - usado para reações fotoquímicas, nas quais o CO<sub>2</sub> é fixado através da sua conversão para carboidratos, através da luz como fonte de energia e da água usada como fonte de elétrons. A reação geral para a fotossíntese é dada pela **Equação 1**.





**Figura 4.** Esquemática da fotossíntese, da fixação do  $\text{CO}_2$  e do acúmulo de carbono na célula da microalga

Para que a aplicação das microalgas à CCS seja efetiva elas devem possuir características tais como: fácil obtenção; alta taxa de crescimento, de captura e transformação de  $\text{CO}_2$  em biomassa; estarem adaptadas aos meios de culturas de baixo custo; serem robustas frente a contaminações, cisalhamentos e substâncias tóxicas; além de produzirem biomassa de fácil remoção que gerem produtos de alto valor agregado, tais como carotenoides e lipídeos.

Essas características são encontradas nos organismos marinhos fitoplanctônicos da espécie *Dunaliella tertiolecta*. Outras microalgas são apresentadas no **Anexo II** através da tabela que compara a taxa de crescimento celular e a capacidade de fixação de  $\text{CO}_2$  de cepas de microalgas relatadas na literatura (HO *et al.*, 2011).

## 2.4 Cultivo de microalgas

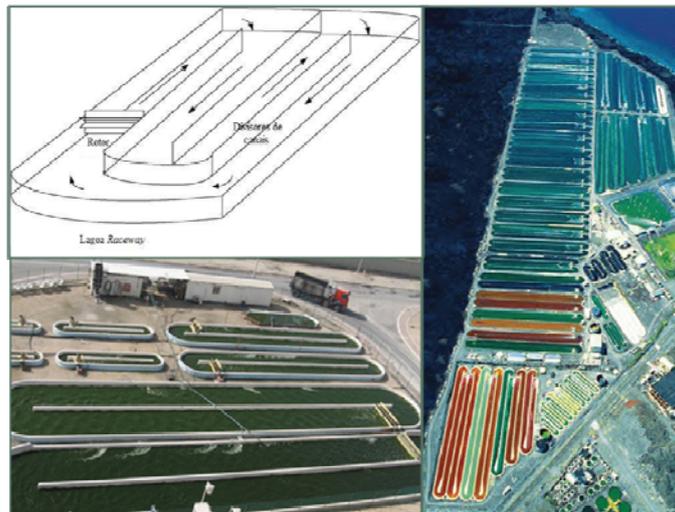
O cultivo de microalgas pode ser feito em sistemas abertos (SAB), como lagoas *raceway*, ou em sistemas fechados altamente controlados chamados de fotobiorreatores (FBR). Um biorreator é definido como um sistema em que uma conversão biológica é conduzida. Assim, um fotobiorreator é um biorreator em que organismos fotoautotróficos (cianobactérias, algas e células vegetais) são cultivados ou usados para conduzir reações fotobiológicas. Apesar desta definição ser aplicável para sistemas abertos ou fechados, a literatura normalmente a usa para descrever os sistemas fechados (MATA *et al.*, 2010 *apud* SCOPARO, 2010, p.21). Para a definição de qual sistema

utilizar para o cultivo, o **Anexo III** apresenta um algoritmo para o estudo e a obtenção de um cultivo específico, já a **Tabela 1** demonstra uma comparação entre os dois sistemas.

**Tabela 1.** Comparação entre fotobiorreatores e sistemas abertos para a produção em larga escala de microalgas (adaptada de MATA *et al.*, 2010 *apud* SCOPARO, 2010, p.24)

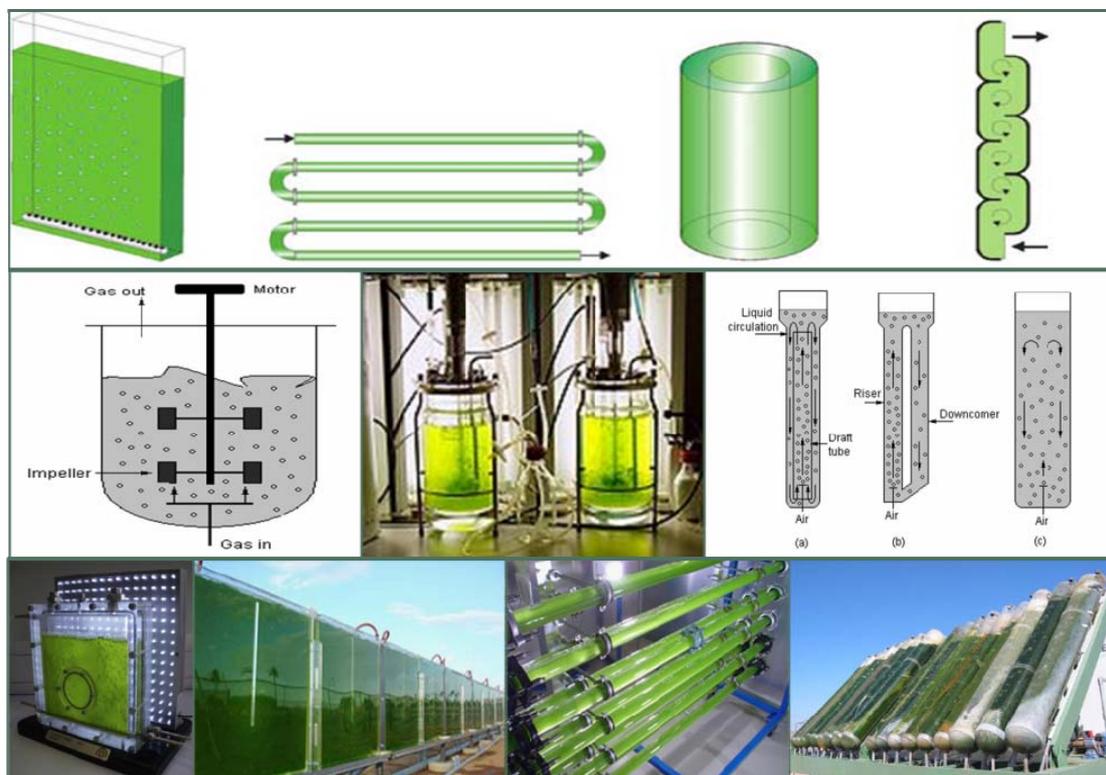
Item de comparação	Fotobiorreatores (FBR)	Sistemas abertos (SAB)
Controle de contaminação	Fácil	Difícil
Risco de contaminação	Reduzido	Alto
Esterilidade	Alcançável	Nenhum
Controle do processo	Fácil	Difícil
Controle de espécies	Fácil	Difícil
Agitação	Uniforme	Baixa
Regime de operação	Batelada ou semi-contínuo	Batelada ou semi-contínuo
Razão Área/Volume	Alto (20-200 m <sup>-1</sup> )	Baixo (5-10 m <sup>-1</sup> )
Concentração celular	Alto	Baixo
Investimento	Alto	Baixo
Custo de operação	Alto	Baixo
Eficiência de utilização luminosa	Alta	Baixa
Controle de temperatura	Alcançável	Difícil
Produtividade	3-5 vezes mais produtivo	Baixo
Tensão hidrodinâmica sobre as células	Baixa-alta	Muito baixa
Evaporação do meio de cultura	Baixa	Alta
Controle de transferência gasosa	Alto	Baixo
Perda de CO <sub>2</sub>	Depende do pH, alcalinidade, etc.	Depende do pH, alcalinidade, etc.
Inibição por O <sub>2</sub>	Grande problema em FBR	FBR > SAB
Aumento de escala	Difícil	Difícil

Lagoas *raceway* e mesmo lagoas naturais podem ser usadas para a produção comercial de microalgas. Uma lagoa *raceway* é composta de canais que permitem a recirculação de parte da biomassa e do meio de cultivo, conforme a **Figura 5**. A agitação e a circulação são providas por um rotor com pás e o fluxo é guiado por chicanas posicionadas nos canais de escoamento. Devido a não necessidade de uso de materiais transparentes, diversos materiais mais baratos podem ser usados na construção, como concreto e terra compactada, que podem adicionalmente ser revestidos com filmes plásticos brancos. Durante o período luminoso do dia, o meio de cultivo é constantemente alimentado imediatamente após o rotor, sendo uma quantidade proporcional retirada imediatamente antes do rotor. O rotor é mantido sempre ligado para evitar a decantação da biomassa (SCOPARO, 2010).



**Figura 5.** Representação esquemática e exemplos de lagoas *raceway*

Diversos FBRs têm sido estudados pelas vantagens apresentadas na Tabela 1, com isso surgem uma gama de tipos construídos com materiais transparentes que se diferenciam basicamente pela sua geometria, pelo tipo de agitação e de iluminação, conforme mostra a **Figura 6**.



**Figura 6.** Diferenciação entre alguns FBRs, na qual a primeira linha demonstra a geometria tipo placa e tubo, a segunda linha as agitações mecânicas e pneumáticas e a terceira linha as iluminações naturais e artificiais

Os FBRs tipo placa levam vantagem sobre o tipo tubo, pois possuem razão entre área e volume maior, têm menores gradientes de luminosidade e temperatura no seu interior, a sua limpeza é mais fácil, entretanto, o seu escalonamento apresenta maior complexidade devido à necessidade de mais compartimentos e materiais de apoio do que FBR tipo tubular, além das células sofrerem maior tensão por cisalhamento devido ao choque com as quinas do FBR.

Sendo mais utilizado em fermentações, os tanques com agitação mecânica diferem entre si pelo número e tipo de impelidores, geram menos custos que os FBRs com agitação pneumática, contudo podem causar a morte celular das microalgas pela alta tensão de cisalhamento. Sendo assim, os FBRs com agitação pneumática são mais utilizados para o cultivo de microalgas por ter em uma agitação mais suave e homogênea, além de contribuírem com uma melhor distribuição de luz sobre as células. São divididos em coluna de bolha (vide Figura 6, segunda linha, terceira figura, letra C) ou *air-lift*. Este último se difere da coluna de bolha por conter no interior do FBR tubos de sucção que podem ter circulação interna (vide Figura 6, segunda linha, terceira figura, letra A) ou externa (vide Figura 6, segunda linha, terceira figura, letra B). Leva vantagem sobre a coluna de bolha pelo fato das bolhas circularem de forma mais homogênea, com menor coalescência e como consequência há maior transferência de calor e massa. A circulação externa dá ao FBR *air-lift* uma menor coalescência de bolhas frente à circulação interna, logo, a distribuição e o cisalhamento são mais uniformes.

A iluminação natural obviamente é mais sustentável que a artificial, todavia há problemas com o seu controle.

Outro item a ser considerado é o tipo e a disposição do trocador de calor no FBR, que pode ser interno ou externo.

Levando em consideração as qualidades de cada componente de um FBR, a configuração *air-lift* com circulação externa, tipo placa e com trocador de calor interno, apesar do alto custo, tem chamado atenção pela alta produtividade na produção de biomassa em condições ótimas.

## 2.5 Modelagem matemática em processos biotecnológicos

A modelagem matemática de processos biotecnológicos pode ser definida como a tentativa de representar, através de equações matemáticas, os balanços de massa para cada componente no biorreator, associados às complexas transformações bioquímicas que ocorrem no processo e às velocidades com que estas transformações se processam (BONOMI & SCHMIDELL, 2001, *apud* SCOPARO, 2010, p.43-44). De acordo com esses autores o desenvolvimento de modelagem matemática dos processos biotecnológicos permite atingir, entre outros, os seguintes objetivos: organizar informações desconexas a respeito dos fenômenos biológicos em um conjunto coerente; pensar (e calcular) logicamente a respeito de quais componentes e interações são importantes em um sistema complexo; descobrir novas estratégias para explicar o comportamento das células submetidas a determinados ambientes; corrigir falhas eventualmente existentes no entendimento convencional de determinados fenômenos e, finalmente, entender as características qualitativas essenciais de determinado processo.

De acordo com LIU *et al.* (2003) *apud* SCOPARO (2010, p.44) um modelo pode ser definido como uma ferramenta que descreve as relações entre as principais variáveis de estado e explica qualitativamente o comportamento do sistema, sendo capaz de fornecer sugestões valiosas para a análise, desenvolvimento e operação de um biorreator. Os modelos de processos biotecnológicos são normalmente divididos em duas classes: modelos estruturados nos quais os caminhos metabólicos intracelulares são considerados (em geral complicados para aplicações rotineiras) e modelos não estruturados nos quais a biomassa é descrita por uma variável (mais utilizados devido à simplicidade e boa descrição do processo). De acordo com LIU *et al.* (2003) os modelos não estruturados mais utilizados para descrever o crescimento celular são o modelo cinético de Monod, o modelo logístico e modelo de Haldane. De acordo com esses autores, o uso de modelos matemáticos confiáveis é de fundamental importância para o correto escalonamento dos sistemas de cultivo.

### 2.5.1 Cinética de um cultivo em batelada

O estudo cinético de um processo de crescimento de microrganismos consiste, inicialmente, na análise da evolução dos valores de concentração de um ou mais componentes do sistema. Por componentes do sistema entende-se:

- Microrganismo (biomassa)  $X$ ;
- Substratos do meio de cultura  $S$ ;
- Produto ou metabólito  $P$ ;

Parâmetros de um processo biológico:

Velocidades instantâneas de transformação,  $r$ : também denominadas velocidades volumétricas de transformação, com unidades  $(\text{massa}) \cdot (\text{comprimento})^{-3} \cdot (\text{tempo})^{-1}$ .

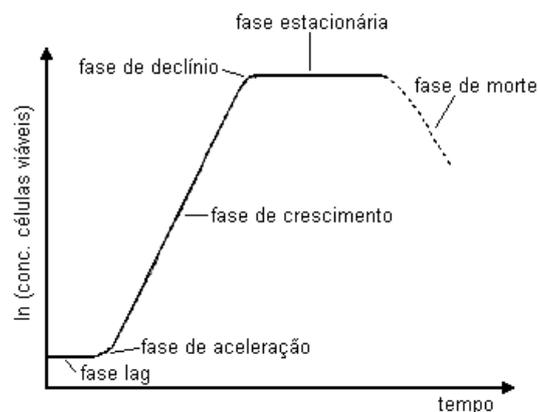
Velocidades específicas de transformação,  $\mu$ : também denominada velocidade específica de crescimento em  $(\text{tempo})^{-1}$ .

Tempo de duplicação,  $t_d$ : O crescimento celular muitas vezes é expresso em termos de tempo de duplicação.

Fatores de conversão e coeficientes específicos de manutenção,  $Y$  e  $m$  (RECH, 2009, p. 27).

### 2.5.2 Cinética de crescimento celular

Em um cultivo descontínuo são observadas diferentes fases na curva de crescimento celular. Estas fases são bem visíveis quando se desenha o gráfico semilogarítmico da concentração de células viáveis em função do tempo, como é mostrado na **Figura 7** (RECH, 2009, p. 28).



**Figura 7.** Fases de crescimento celular (Fonte: DORAN, 1995 *apud* RECH, 2009, p. 28)

Fase exponencial de crescimento: a velocidade específica de crescimento é constante e máxima ( $\mu = \mu_{máx}$ ). Desta forma, pode-se concluir, através da **Equação 2**, que a velocidade de crescimento é diretamente proporcional à concentração celular,  $X$ , ou seja, segue uma cinética de primeira ordem:

$$\mu = \frac{r_x}{X} = \frac{dX}{dt} \cdot \frac{1}{X} \quad (2)$$

onde  $r_x$  é a velocidade instantânea de transformação da biomassa.

A **Equação 3**, proposta por Monod, tem sido normalmente utilizada para explicar a relação entre a concentração de substrato limitante no meio de cultivo,  $S$ , e a velocidade específica de reprodução do microrganismo,  $\mu$ :

$$\mu = \frac{\mu_{máx} \cdot S}{K_S + S} \quad (3)$$

onde  $\mu_{máx}$  representa a velocidade específica máxima de crescimento do microrganismo e  $K_S$  é a constante de saturação. Na Equação 2, fazendo-se  $S = K_S$ , tem-se que  $\mu = \frac{1}{2}\mu_{máx}$ , ou seja,  $K_S$  é a concentração de substrato quando  $\mu$  é a metade de  $\mu_{máx}$ . Quanto menor for o valor de  $K_S$ , maior será a duração da fase exponencial de crescimento.

A equação de Monod não leva em conta o efeito inibidor tanto do substrato como do produto formado, contudo não é o único modelo que tenta explicar a relação entre o substrato limitante e a velocidade de crescimento microbiano nesta condição de cultivo. Outras equações foram propostas, como a **Equação 4** de Tesseir e a **Equação 5** de Moser (adaptado, RECH, 2009, p. 29).

$$\mu = \mu_{máx} \cdot (1 - e^{-S/K_S}) \quad (4)$$

$$\mu = \mu_{máx} \cdot \frac{S^n}{K_S + S^n} \quad (5)$$

A ausência de inibição é, na verdade, uma situação pouco comum na prática, principalmente em cultivos descontínuos, onde há um crescente acúmulo de metabólitos que acabam interferindo desfavoravelmente sobre o metabolismo e o crescimento celular. A **Equação 6** de Haldane considera o feito inibidor representado pela constante inibição pelo substrato  $K_{i,S}$  (adaptado, RECH, 2009, p. 29).

$$\mu = \mu_{máx} \cdot \frac{S}{K_S + S + \frac{S^2}{K_{i,S}}} \quad (6)$$

Quando ocorre inibição pelo produto, uma equação semelhante foi proposta por Haldane:

$$\mu = \mu_{m\acute{a}x} \cdot \frac{S}{K_s + S} \cdot \frac{K_{i,P}}{K_{i,P} + P} \quad (7)$$

onde  $K_{i,P}$  é a constante de inibição pelo produto, com significado semelhante à  $K_{i,S}$  da Equação 6.

### 2.5.3 Cinética de consumo de substrato pela célula

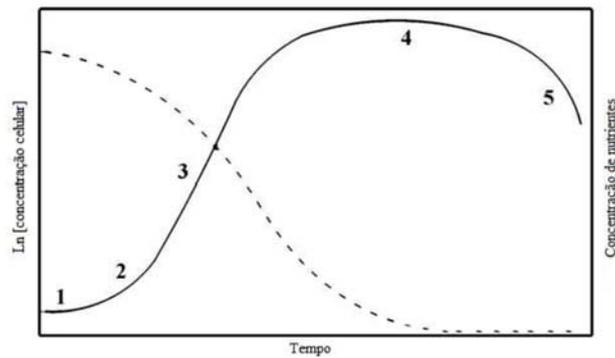
As células consomem substrato do meio externo e os canalizam para diferentes vias metabólicas. Parte é direcionada ao crescimento e à síntese de produtos, outra fração é utilizada para gerar energia para a manutenção da atividade celular. A necessidade de substrato para manutenção depende do microrganismo e das condições de cultura.

A velocidade específica de consumo de substrato para manutenção da atividade celular é conhecida como coeficiente de manutenção,  $m_s$ , com dimensão  $(\text{tempo})^{-1}$ , geralmente expresso em  $(\text{kg de substrato}) \times (\text{kg de biomassa})^{-1} \times (\text{s})^{-1}$ . A **Equação 8** demonstra este coeficiente no balanço de massa no consumo de substrato. (adaptado, RECH, 2009, p. 31).

$$-\frac{dS}{dt} = \left( \frac{\mu}{Y_{XS}} + m_s \right) \cdot X \quad (8)$$

onde  $Y_{XS}$  é o fator de conversão de biomassa em substrato.

Assim como a Figura 7, a **Figura 8** demonstra diferentes fases de crescimento celular representadas pela linha cheia. Demonstra também o consumo de substrato representado pela linha tracejada.



**Figura 8.** Fases de crescimento celular (linha sólida) e de consumo do substrato (linha tracejada) (adaptada de MATA *et al.*, 2010 *apud* SCOPARO, 2010, p.18)

#### 2.5.4 Modelos cinéticos para microalgas

Os primeiros modelos que descrevem os microrganismos com crescimento contínuo em equipamentos laboratoriais controlados, quimiostatos, foram propostos por Monod, nos quais a taxa de crescimento de microrganismos é proporcional à sua taxa de consumo de alguns nutrientes extracelular limitantes, também chamado de modelo de rendimento constante. Este modelo é considerado satisfatório para bactérias (SMITH & WALTMAN, 1995).

Já para algas unicelulares fotossintéticas, Droop assume que o crescimento de algas unicelulares em um nutriente limitante é um fenômeno de duas etapas em que há absorção dos nutrientes na célula e, em seguida, há a utilização dos nutrientes intracelulares para apoiar o crescimento celular. Como resultado, a relação entre as células, a taxa de crescimento e a taxa de consumo de nutrientes não é mais constante. Assim, este tipo de modelo é chamado de modelo de rendimento variável, no qual  $q$  é a relação entre o substrato intracelular e a biomassa, sendo a concentração intracelular de nutrientes por unidade de biomassa, logo considera tanto o aumento de tamanho da célula (fator de engorda) quanto a sua reprodução (DROOP, 1968).

A **Figura 9** demonstra equações de Monod e Droop e suas variações propostas respectivamente por Contois e Caperon-Meyer. Lembrando que as taxas de diluições que estão na figura não são consideradas no modelo em investigação deste trabalho, pois o processo decorre de forma descontínua.

$\dot{x} = \mu(s)x - Dx$	$\dot{x} = \mu(s)x - Dx$	
$\dot{s} = D(s_{in} - s) - \rho(s)x$	$\dot{s} = D(s_{in} - s) - \rho(s)x$	
$\mu(s) = \mu_{max} \frac{s}{s+k_s}$	$\mu(s, x) = \mu_{max} \frac{s}{s+k_x x}$	
$\rho(s) = \frac{1}{Y} \mu(s)$	$\rho(s, x) = \frac{1}{Y} \mu(s, x)$	
(Monod)	(Contois)	
$\dot{x} = \mu(q)x - Dx$	$\dot{x} = \mu(q)x - Dx$	
$\dot{q} = \rho(s) - \mu(q)q$	$\dot{q} = \rho(s) - \mu(q)q$	
$\dot{s} = D(s_{in} - s) - \rho(s)x$	$\dot{s} = D(s_{in} - s) - \rho(s)x$	
$\mu(q) = \bar{\mu} \left(1 - \frac{k_q}{q}\right)$	$\mu(q) = \mu_{max} \frac{q-k_q}{q-k_q+k_0}$	
$\rho(s) = \rho_{max} \frac{s}{s+k_s}$	$\rho(s) = \rho_{max} \frac{s}{s+k_s}$	
(Droop)	(Caperon-Meyer)	
Parameter	Unit	Meaning
$D$	1/day	dilution rate
$s_{in}$	$\mu\text{mol/l}$	input nutrient concentration
$\mu_{max}$	1/day	maximum growth rate
$k_s$	$\mu\text{mol/l}$	half-saturation constant
$Y$	$\mu\text{m}^3 / \mu\text{mol}$	growth yield
$k_x$	$\mu\text{mol} / \mu\text{m}^3$	half-saturation constant
$\bar{\mu}$	1/day	maximum growth rate
$k_q$	$\mu\text{mol} / \mu\text{m}^3$	minimum cell quota
$\rho_{max}$	$\mu\text{mol} / (\mu\text{m}^3 \text{ day})$	maximum uptake rate of nutrients
$k_0$	$\mu\text{mol} / \mu\text{m}^3$	half-saturation constant

**Figura 9.** Os modelos de Monod, Contois, Droop e Caperon-Meyer, do crescimento do fitoplâncton em nutrientes limitados no quimiostato (adaptada de VATCHEVA *et al.*, 2006)

Os modelos contêm as variáveis  $x$ ,  $s$  e  $q$ , onde  $x$  [ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ] indica a quantidade total de biomassa por unidade de volume,  $s$  [ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ] a concentração dos demais nutrientes,  $q$  [ $\mu\text{mol}\cdot\mu\text{m}^{-3}$ ] a quota intracelular. As derivadas em função do tempo de  $x$ ,  $s$  e  $q$  são representadas pelos autores por  $\dot{x}$ ,  $\dot{s}$ , e  $\dot{q}$ . O valor de  $D$  depende do experimento em questão, não sendo considerado em experimentos em batelada.

O modelo Contois é uma variante do modelo de Monod em que  $\mu$  é inibida pela quantidade de biomassa. Da mesma forma que o modelo de Droop, o modelo Caperon-Meyer assume armazenamento intracelular de nutrientes.

### 2.5.5 Fatores que influenciam a velocidade específica de crescimento e a fisiologia das microalgas

Pode-se dividir as possíveis influências em um modelo cinético de crescimento de microalgas em fatores operacionais, abióticos e bióticos. Dentre esses fatores, os bióticos são os mais descritos pela literatura, modelando  $\mu$  com a influência da

salinidade, da luminosidade, da temperatura, do pH, da concentração de oxigênio e de nutrientes.

ARAÚJO *et al.* (2009) apresentaram resultados da influência da salinidade, da luminosidade e da temperatura sobre o crescimento da biomassa e sobre a produção de um dos produtos, os carotenoides, no cultivo da *Dunaliella salina*. Além da modelagem matemática para o crescimento da biomassa e a formação de carotenoides, propuseram também modelos com a influência da luminosidade sobre o consumo de CO<sub>2</sub> e síntese de clorofila (Chl), conforme demonstra a **Tabela 2**.

**Tabela 2.** Dependência funcional da biomassa e da formação de carotenoides sob variáveis de entrada (salinidade, luminosidade e temperatura)

Input variables	Proposed functional dependence	
	Biomass	Total carotenoids
Salinity	Growth: $a (1-1/(1 + e^{-b(\text{NaCl}-4)}))$	$e^{-K\beta_1(\text{NaCl}-4)^2}$
Irradiance	Growth: $K_X/K_X + I_0$ CO <sub>2</sub> uptake: $I_0/KI_1 + I_0 + (I_0^2/KI^2)$ Chl synthesis: $K_{X \text{ Chl}}/K_{X \text{ Chl}} + I_0$	$\mu_{\text{RSI}}(I_0/(\mu_{I_0} + I_0))$
Temperature	$1 + e^{(K_T((T-32)/32))}$	$1/(1 + e^{-K\beta_2(T-32)^2})$

As constantes de saturação são representadas por  $K$ , a intensidade luminosa por  $I$ , as concentrações de clorofila por  $a$  e  $b$  e de sal por NaCl.

Consideraram no balanço de biomassa uma mistura perfeita, representada pela **Equação 9** e não demonstraram o balanço de energia.

$$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X \quad (9)$$

onde

$$\mu = \mu_{\text{máx}} \cdot \left( \frac{[CH_2O]/[X]}{K_{CH_2O,X} + ([CH_2O]/[X])} \right) \cdot \left( \frac{K_X}{K_X + I_0} \right) \cdot \left( \frac{K_S}{K_S + [S_{NO_3}]} \right) \quad (10)$$

$$\mu_{\text{máx}} = \left( 1 - \frac{1}{1 + e^{-b([\text{NaCl}]-4)}} \right) \cdot \left( 1 + e^{-b(K_T((T-32)/32))} \right) \quad (11)$$

Neste artigo,  $[CH_2O]$  da **Equação 10**, é denominado como a concentração intracelular de “carbon block”, ou seja, a concentração de carbono fixado, acumulado e mantido como reserva de substrato na célula. A concentração de substrato, neste caso o nitrato, é representada por  $[S_{NO_3}]$ . A **Equação 11** demonstra a dependência de  $\mu_{\text{máx}}$ , pela

constante de saturação da temperatura, pela própria temperatura, pela concentração de carotenoides e pela salinidade.

Alterações da salinidade afetam os organismos de três maneiras: o estresse osmótico com impacto direto sobre a citoplasma celular; o estresse causado pela absorção inevitável ou a perda de íons (sal) e a mudança das relações celulares iônicas devido à permeabilidade iônica seletiva da membrana (KIRST, 1989).

Muitas algas unicelulares são células de paredes finas ou são células que possuem uma parede celular com um baixo módulo elástico (coeficiente de elasticidade). Após mudanças no potencial hídrico externo, estas células ajustam o seu volume celular. Em microalgas, este é um processo rápido, concluído em poucos segundos. É o resultado de uma diluição ou concentração de solutos dentro da célula, que altera o potencial osmótico. A fim de manter o crescimento ótimo, porém, as condições celulares como a composição iônica, os metabólitos e o pH devem ser mantidos dentro de uma estreita faixa de intervalo (BISSON E KIRST, 1995 *apud* STEFELS, 2000). As células, portanto, tentam recuperar o seu volume original. Isto é conseguido ajustando o potencial osmótico da célula por meio de compostos osmoticamente ativos não diretamente envolvidos no crescimento. O ajuste é estabelecido pelo transporte ativo de íons de dentro para fora da célula e pelo acúmulo ou degradação de solutos de baixo peso molecular (STEFELS, 2000).

Para o balanço de consumo de substrato os autores utilizaram a **Equação 12**.

$$\frac{d[S_{NO_3}]}{dt} = -Y \cdot \frac{d[X]}{dt} \quad (12)$$

onde  $Y$  representa o fator de conversão de nitrato em biomassa.

Já PÉREZ *et al.* (2009) estudaram, além da temperatura e da luminosidade, os efeitos do pH. Também consideraram no balanço de massa uma mistura perfeita como o da Equação 9, porém não demonstraram o balanço de consumo do substrato e nem o balanço de energia. O estudo considerou modelos simplificados de velocidade específica de crescimento como o da **Equação 13** para o pH, o da **Equação 14** para a temperatura e o da **Equação 15** para a luminosidade, o qual foi proposto por GRIMA *et al.* (1994).

$$\mu = \frac{\mu_{m\acute{a}x}}{1 + ([H^+] / K_1) + (K_2 / [H^+])} \quad (13)$$

onde  $[H^+]$  é a concentração de prótons e  $K_1$  e  $K_2$  correspondem às constantes cinéticas. Os autores consideraram  $\mu_{m\acute{a}x}$  como uma constante, diferentemente de ARAÚJO *et al.* (2009) - Equação 11.

O pH no meio de cultura está intimamente ligado à concentração de  $CO_2$  no meio, sendo um fator importante no crescimento algal. Muitas espécies crescem em ambientes que variam de neutro a alcalino (HOLM-HANSEN, 1968, *apud* LOPES, 2007, p. 31). A faixa de pH considerada ótima para a fotossíntese se situa entre 7,5 e 10, estando os limites mínimos entre 6,5 e 7,0 (VALIENTE & LEGANES, 1989 *apud* LOPES, 2007, p. 31). Em meio ácido, com agitação, há um aumento da difusão de  $CO_2$  do meio para a atmosfera, deslocando o equilíbrio de carbonato e bicarbonato a uma diminuição na concentração de prótons, aumentando o valor de pH. Em meio alcalino com agitação, ao contrário, há uma absorção contínua de  $CO_2$  da atmosfera para o meio, o que provoca um deslocamento do equilíbrio do carbonato, aumentando a concentração de  $HCO_3^-$  e  $CO_3^{2-}$  (FALKOWSKI & RAVEN, 1997; ROY *et al.* 1996).

A Equação 14 considera duas equações de Arrhenius e foi utilizada para representar o comportamento de  $\mu$  com a temperatura.

$$\mu = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R.T} \cdot \frac{T - T_0}{T_0}\right) - B_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_b}{R.T} \cdot \frac{T - T_0}{T_0}\right) \quad (14)$$

onde  $E_a$  e  $E_b$  são as energias de ativação de crescimento e de degradação respectivamente,  $R$  é a constante dos gases e  $A_0$  e  $B_0$  são as taxas específicas de crescimento e de desativação na temperatura de referência.

A eficiência de sistemas que utilizam microalgas normalmente decresce em temperaturas excessivas e reduzidas, como demonstra o balanço entre o termo positivo e o termo negativo da Equação 12. De acordo com GROSSMAN *et al.*, (1994), a temperatura ótima para o desenvolvimento de microalgas situa-se na faixa de 25 a 35°C. Entretanto, CHEVALIER *et al.*, (2002) reportam a possibilidade da pré-adaptação das culturas a valores de temperaturas fora da faixa considerada ideal, visando à otimização de biorreatores para aplicação em escala industrial. Por outro lado, o controle de temperatura nos valores definidos como ideal para um determinado sistema pode ser obtido através da instalação de sistemas para a troca térmica, que embora elevem a eficiência de tratamento, possuem como principal desvantagem o elevado custo (TREDICE, 1999 *apud* LOPES, 2007, p. 11).

O modelo proposto para a influência da luminosidade em  $\mu$  trabalha com o conceito de luminosidade média, conforme mostra a Equação 15.

$$\mu = \frac{\mu_{m\acute{a}x} \cdot I_{AV}^n}{I_{AV}^n + K_I^n} \quad (15)$$

onde  $K_I$  é a constante de saturação para a luminosidade,  $I_{AV}$  é a luminosidade média no FBR e  $n$  é simplesmente denominado como expoente da Equação 15.

Mesmo quando o nível de radiação incidente no exterior do FBR é constante, a radiação dentro de uma cultura varia em função da posição. As células mais perto da luz incidente na superfície recebem maior irradiância que as células em outras partes do FBR. As células mais próximas da fonte luminosa fazem sombra naquelas mais afastadas, portanto o crescimento varia de acordo com a posição e o tempo. Um valor médio de luminosidade pode ser definido como o volume médio dos valores de luminosidade local dentro de uma cultura (MOLINA *et al.*, 1999), ou seja, ela pode ser representada como a integral das luminosidades locais ( $I_z$ ) ao longo do caminho óptico ( $z$ ) do FBR. A **Equação 16** mostra esta integração.

$$I_{AV} = \frac{1}{z} \int_0^z I_z \cdot dz \quad (16)$$

Outras pesquisas utilizam a  $I_{AV}$  para a modelagem cinética como a realizada por BARBOSA *et al.* (2003) em um FBR tubular para o cultivo da *D. tertiolecta*. O estudo realizado por HSIE & WU (2009) em FBR tipo placa descreve o perfil de luminosidade ao longo do FBR seguindo a lei de Beer- Lambert, conforme demonstra a **Equação 17**.

$$I_z = I_0 \cdot e^{-K_b \cdot X \cdot z} \quad (17)$$

onde  $I_z$  é o perfil de luminosidade no interior do sistema de cultura,  $X$  é a concentração de biomassa,  $z$  é a profundidade do caminho óptico,  $I_0$  é o fluxo luminoso incidente medido na superfície do FBR e  $K_b$  é o coeficiente de extinção da biomassa.

A luminosidade pode ser descrita com modelos mais complexos que consideram o seu perfil em cada região do FBR, levando em conta a formulação dinâmica de cinéticas de fotossínteses, fotoinibição e a fluido-dinâmica de um *air-lift*, incluindo a tensão de cisalhamento na cinética de crescimento, como descreve o trabalho de WU & MERCHUK (2004).

A luminosidade é um fator biótico a ser considerado no modelo, pois em cultivos fotoautotróficos, a máxima produtividade de biomassa para uma dada

geometria de fotobiorreator é obtida na condição em que o cultivo é apenas limitado pela luz, ou seja, quando todos os outros nutrientes, como os minerais e o carbono inorgânico, são fornecidos em excesso (PRUVOST *et al.*, 2009 *apud* SCOPARO, 2010, p.20).

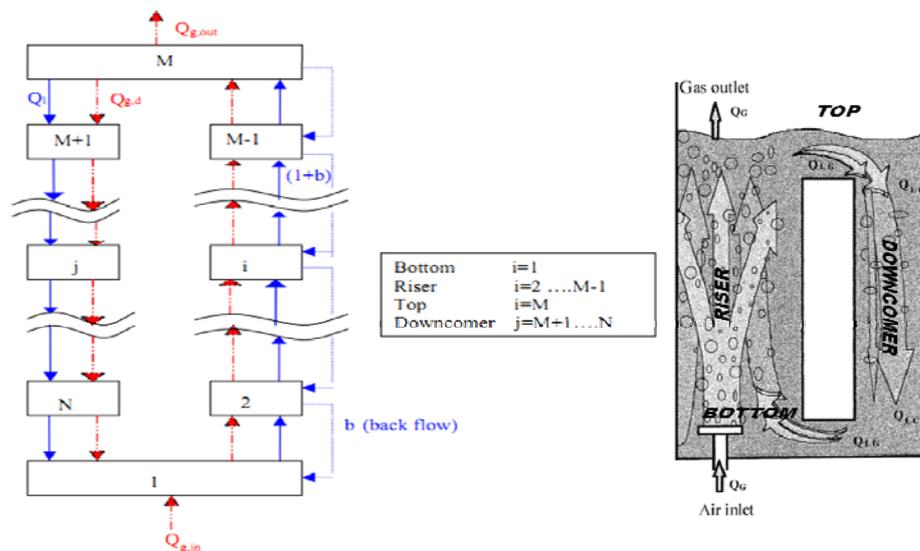
A fotossíntese é limitada pela intensidade luminosa até o ponto de saturação luminosa, a partir do qual o aumento da intensidade luminosa não causa mais o aumento da taxa fotossintética. Geralmente, sob excesso de luminosidade, as microalgas tendem a apresentar o fenômeno de fotoinibição. Em culturas com alta concentração celular, por outro lado, a penetração da luz no meio de cultivo é prejudicada e pode levar à limitação do crescimento (ONO & CUELO, 2006; HSIEH & WU, 2009; CHISTI, 2007 *apud* SCOPARO, 2010, p.20). De acordo com Lee & Lee (2003 *apud* SCOPARO, 2010, p.20), a fotoinibição ocorre porque sob condições de alta intensidade luminosa os pigmentos fotossintéticos das microalgas capturam mais prótons do que a fotossíntese pode processar, o que pode danificar o aparato fotossintético celular.

Por outro lado, sob condições de irradiação luminosa externa suficiente, a alternância das células entre as zonas escuras e claras do meio de cultivo, quando ocorre acima de certa frequência, pode aumentar a taxa de crescimento celular em relação ao caso em que a mesma quantidade de luz é fornecida continuamente pelo mesmo tempo de exposição. A alternância das células entre as zonas clara e escura é devida à turbulência causada pela agitação do meio de cultivo. A frequência de alternância dos ciclos de claro-escuro depende de vários fatores como a intensidade de turbulência, a concentração celular, as propriedades ópticas do meio de cultura, a profundidade do dispositivo de cultivo e o nível de irradiação luminosa externa. Os efeitos benéficos dos ciclos rápidos de claro-escuro sob condições de saturação de luminosidade são associados ao fato de que os curtos períodos de escuro permitem ao aparato fotossintético celular se recuperar totalmente do estado excitado atingido no período anterior de exposição à luminosidade. O aumento da turbulência acima de certos limites, porém, pode danificar as células, o que dificulta a obtenção das condições ótimas para a geração dos ciclos de claro-escuro (CHISTI, 2007 *apud* SCOPARO, 2010, p.21).

### 2.5.6 Modelos para mistura, balanço de massa e oxigênio dissolvido

A maioria dos trabalhos publicados considera a mistura em um FBR como perfeita, simplificando o balanço de massa, como demonstra a Equação (9) de balanço para a biomassa. Todavia, dependendo das dimensões e das condições da mistura de um FBR, e da concentração de biomassa formada no meio, tal consideração não pode ser assumida.

O balanço de massa modelado por estágios foi estudado por ZNAD *et al.* (2004) denominado no artigo por modelo de tanques em série. O modelo fornece um conjunto de equações diferenciais de primeira ordem, que podem ser resolvidos usando técnicas numéricas simples. Utiliza dois parâmetros, o número de tanques em série  $N$  e o *back-flow*,  $b$ . O modelo é representado esquematicamente na **Figura 10**.



**Figura 10.** Diagrama esquemático do modelo de mistura por estágios em um bioreator *air-lift*.

A seção inferior ( $i = 1$ , *bottom*) é tratada como um estágio bem misturado. O *riser* e as seções principais ( $i = 2, \dots, M$ ) são descritos como tanques em série com o fluxo de volta representada pela constante  $b$  (*back-flow*). Uma vez que o fluxo no *downcomer* ( $j = M + 1, \dots, N$ ) é relativamente bem definido, o fluxo de volta ao *downcomer* é negligenciado. Na parte superior, a maioria das bolhas de gás que passa para cima do *riser* é liberada para atmosfera, o restante é arrastado para baixo por recirculação de líquido no *downcomer*. Por outro lado, o fluxo no *downcomer* é quase monofásico e relativamente bem definido. Portanto, o *backmixing* no *downcomer* é negligenciado. O *riser*, incluindo as seções superior e inferior, é dividido em ( $M$ ) fases

hipotéticas bem misturadas. Em outras palavras,  $(M - 2)$  etapas com fluxo de volta são usados para caracterizar a mistura no *riser*. Consequentemente, a mistura no *downcomer* é representada por  $(N-M)$  sem fluxo de volta. As etapas do *riser* são numerados para cima e as do *downcomer* são numeradas para baixo. As concentrações de oxigênio na fase gasosa são assumidas como uniformes e o valor da concentração de oxigênio dissolvido de equilíbrio foi assumido como constante. Na seção inferior, a alimentação de gás e o fluxo de recirculação do *downcomer* são introduzidos. Foi suposto que a batelada teve um bom controle de temperatura, mantendo-a constante, portanto, os balanços energéticos não foram levados em conta no trabalho.

O balanço material foi então modelado separadamente para as concentrações de biomassa, substrato e produto ( $C = X, S$  ou  $P$ ) no *bottom*,  $i=1$  (**Equação 18**), no *riser*,  $i=2, \dots, M-1$  (**Equação 19**), no *top* (**Equação 20**) e no *downcomer* (**Equação 21**).

$$\frac{dC}{dt} = \frac{Q}{V_b \cdot (1 - \varepsilon_{gr})} \cdot C_N + \frac{b \cdot Q}{V_b \cdot (1 - \varepsilon_{gr})} \cdot C_2 - \frac{(1+b) \cdot Q}{V_b \cdot (1 - \varepsilon_{gr})} \cdot C_N + r_{C,1} \quad (18)$$

onde  $Q$  é o fluxo de líquido,  $V_b$  volume no *bottom*,  $\varepsilon_{gr}$  é o número adimensional hidrodinâmico para a subida do gás no *riser*,  $C_N$  é a concentração em  $N$  e  $r_{C,1}$  é a taxa de reação de  $X, S$  ou  $P$  no *bottom*.

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{b \cdot Q}{(V_r / (M - 2)) \cdot (1 - \varepsilon_{gr})} \cdot [C_{i+1} - C_i] + \frac{(1+b) \cdot Q}{(V_r / (M - 2)) \cdot (1 - \varepsilon_{gr})} \cdot [C_{i-1} - C_i] + r_{C,i} \quad (19)$$

onde  $V_r$  é o volume no *riser*,  $C_{i+1}$ ,  $C_i$  e  $C_{i-1}$  são as concentrações nas respectivas seções e  $r_{C,i}$  é a taxa de reação de  $X, S$  ou  $P$  no *riser*.

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{Q \cdot (1+b)}{V_T \cdot (1 - \varepsilon_{gr})} \cdot [C_{M-1} - C_M] + r_{C,M} \quad (20)$$

onde  $V_T$  é o volume no *top*,  $C_{M-1}$  e  $C_M$  são as concentrações nas respectivas seções e  $r_{C,M}$  é a taxa de reação de  $X, S$  ou  $P$  no *top*.

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{Q}{(V_d / (N - M)) \cdot (1 - \varepsilon_{gd})} \cdot [C_{i-1} - C_i] + r_{C,i} \quad (21)$$

onde  $V_d$  é o volume no *downcomer*,  $C_i$  e  $C_{i-1}$  são as concentrações nas respectivas seções e  $r_{C,i}$  é a taxa de reação de  $X, S$  ou  $P$  no *downcomer*.

No mesmo estudo o balanço de massa do  $O_2$  dissolvido no meio de cultura foi determinado para as 4 regiões, conforme as **Equações (22), (23), (24) e (25)**.

$$\frac{dC_{1,1}}{dt} = \frac{Q}{V_b \cdot (1 - \varepsilon_{gr})} \cdot C_{1,N} + \frac{b \cdot Q}{V_b \cdot (1 - \varepsilon_{gr})} \cdot C_{1,2} - \frac{(1+b) \cdot Q}{V_b \cdot (1 - \varepsilon_{gr})} \cdot C_{1,1} + (k_{1a}) \cdot (C_{1,1}^* - C_{1,1}) + r_{o,1} \quad (22)$$

onde  $C_{1,1}$ ,  $C_{1,N}$ , e  $C_{1,2}$  são as concentrações de  $O_2$  dissolvido nas respectivas regiões,  $k_{1a}$  é o coeficiente de transferência de massa total de oxigênio,  $C_{1,1}^*$  é a concentração de  $O_2$  dissolvido em equilíbrio no *bottom* e  $r_{o,1}$  é a taxa de reação do  $O_2$  no *bottom*.

$$\frac{dC_{1,i}}{dt} = \frac{b \cdot Q}{(V_r / (M - 2)) \cdot (1 - \varepsilon_{gr})} \cdot [C_{1,i-1} - C_{1,i}] + \frac{(1+b) \cdot Q}{(V_r / (M - 2)) \cdot (1 - \varepsilon_{gr})} \cdot [C_{1,i-1} - C_{1,i}] + k_{1a} \cdot (C_{1,i}^* - C_{1,i}) + r_{o,i} \quad (23)$$

$$\frac{dC_{1,M}}{dt} = \frac{Q \cdot (1+b)}{V_T \cdot (1 - \varepsilon_{gr})} \cdot [C_{1,M-1} - C_{1,M}] + k_{1a} \cdot (C_{1,M}^* - C_{1,M}) + r_{o,M} \quad (24)$$

$$\frac{dC_{1,i}}{dt} = \frac{Q}{(V_d / (N - M)) \cdot (1 - \varepsilon_{gd})} \cdot [C_{1,i-1} - C_{1,i}] + k_{1a} \cdot (C_{1,i}^* - C_{1,i}) + r_{o,i} \quad (25)$$

A atividade de separação da água do fotossistema II (ver Figura 4) é responsável pela liberação de oxigênio durante a fotossíntese. O oxigênio preso na cultura líquida provoca efeitos tóxicos, reduzindo a eficiência fotossintética. De acordo com DOUSKOVA *et al.* (2009) a diminuição das taxas de crescimento está associada aos fenômenos de fotorrespiração e fotoinibição, que são influenciados pela pressão parcial de  $O_2$  na mistura gasosa fornecida para o meio de cultivo. De acordo com CHISTI (2007), para prevenir essa inibição a concentração de oxigênio dissolvido no meio de cultivo não deve exceder em 400% o valor de saturação alcançado na presença de ar. Um sistema eficiente de desgaseificação é necessária para remover  $O_2$  formado em excesso. O acúmulo de  $O_2$  é um problema sério em reatores com pouca troca de gases, como reatores tubulares longos, ilustrados na Figura 5 (MIRON *et al.*, 1999). Não é motivo de grande preocupação em reatores que possuem uma área de transferência aberta entre os gases, como em tanque agitado e reatores verticais.

### 3. METODOLOGIA

Toda a parte experimental, com exceção da determinação das concentrações de nitrogênio e da simulação no *software* EMSO, foi realizada antes do início deste estudo de modelagem e simulação.

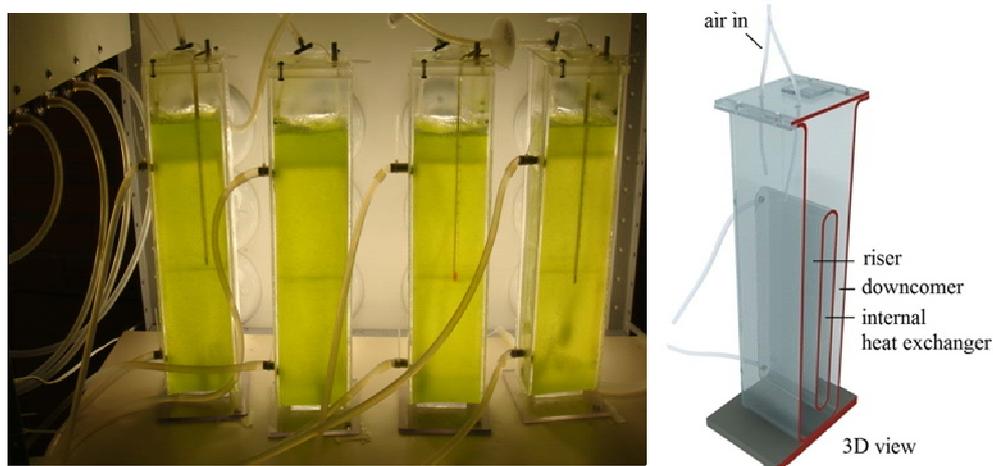
### 3.1 Dados experimentais

Os dados experimentais deste trabalho foram obtidos com a microalga *Dunaliella tertiolecta* (**Figura 11**).



**Figura 11.** Imagem de laboratório da *Dunaliella tertiolecta*. (Fonte: <http://www.sccap.dk>, em 03 de maio de 2011)

A microalga foi crescida em meio de cultura Guillard “f/2”, o qual consiste basicamente de água do mar enriquecida de nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ), fosfato de sódio monofásico ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ), meta silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), metais-traço (cobre, zinco, cobalto, manganês, molibdato, ferro) e vitaminas (tiamina, biotina, vitamina B12). Os cultivos foram realizados em FBR de placa tipo *air-lift* com um trocador de calor interno separando as zonas *riser* e *downcomer*, projetado com cantos arredondados e com material acrílico transparente, como bem visualizado na **Figura 12**. Possui 10 cm de largura, 8 cm de profundidade total, 45 cm de altura e 2,2 L de volume útil.



**Figura 12.** Fotobiorreatores *air-lift* utilizados para a obtenção de parâmetros cinéticos

Foram realizadas 24 bateladas com diferentes condições de temperatura (23 °C a 33 °C) e salinidade (0,513 M a 0,917 M de NaCl). A condição utilizada para a estimação de parâmetros do modelo foi 0,715 M de NaCl e 28 °C, o qual foi realizado em triplicata.

Durante os cultivos foram realizadas medidas de luminosidade da luz incidente diretamente na superfície do FBR ( $I_0$ ) e, logo após a luz ultrapassar os 8 cm totais de profundidade do FBR, foi medida a luminosidade na superfície oposta ( $I_8$ ).

Foi considerado que após aproximadamente 55 h de batelada a luminosidade não atinge a superfície oposta devido à concentração de biomassa formada, logo, a medida registrada pelo luxímetro, nestas condições, foi considerada a intensidade luminosa do ambiente, a qual a sua média foi descontada nas medidas anteriores à 55 h.

A biomassa foi medida através de densidade óptica a 570 nm e correlacionada com peso-seco. A concentração de nitrato foi determinada com *kit* para teste de nitrato (Mydor).

### 3.2 Investigação do modelo cinético

O presente trabalho considera que no meio de cultura há mistura perfeita, pois, além do FBR ter dimensões reduzidas, o seu tempo de circulação ( $t_c = 6,6$  s) e de mistura ( $t_m = 29$  s) são considerados baixos em comparação à cinética de crescimento algal. Portanto, o balanço de massa será o da Equação 2 para a biomassa e o da Equação 8 para o consumo de substrato. Outra hipótese a ser analisada é se o coeficiente de manutenção celular ( $m_s$ ) da Equação 8 pode ser desconsiderado. Por fim, investigou-se qual o melhor modelo para representar  $\mu$  com os seus fatores limitantes que cessam o crescimento das microalgas em aproximadamente 96 h de cultivo.

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad (2)$$

$$-\frac{dS}{dt} = \left( \frac{\mu}{Y_{XS}} + m_s \right) \cdot X \quad (8)$$

Partindo do raciocínio de pensar (calcular) logicamente a respeito de quais componentes e interações são importantes no sistema biológico e com isso conceber

uma função, representada inicialmente pelo questionamento a respeito da taxa de crescimento algal representada pela **Equação 26**, pode-se dividir as possíveis influências em um modelo cinético de crescimento de microalgas em fatores operacionais, abióticos e bióticos.

$$\mu = f(?) \quad (26)$$

Lembrando que a velocidade específica de crescimento,  $\mu$ , é a medida de quão rápido uma população microbiana cresce. Altos valores de  $\mu$  são indicativos de elevadas taxas de crescimento microbiano.

### 3.2.1 Investigação de fatores operacionais

Os fatores operacionais abrangem o cisalhamento produzido pela agitação que deve ser considerado em agitações mecânicas ou em FBR com agitação pneumática intensa e com mudanças bruscas de direção no escoamento. Como o FBR a ser modelado utiliza uma agitação *air-lift* moderada e foi projetado com suas quinas abauladas, conforme demonstra a Figura 12, despreza-se o efeito do cisalhamento sobre  $\mu$ . Outros fatores operacionais são a taxa de diluição e a profundidade. Como o FBR opera em batelada e tem dimensões reduzidas (escala de bancada), estes fatores também são desconsiderados no modelo.

### 3.2.2 Investigação de fatores bióticos

Partindo para os fatores bióticos, consideram-se a presença de patógenos (bactérias, fungos e vírus) e a competição com outras microalgas, no entanto, estes fatores são influenciáveis em SAB e em FBR destinados a tratamento de efluentes, já o FBR em estudo tem matérias-primas e insumos selecionados em um ambiente controlado.

### 3.2.3 Investigação do fator abiótico temperatura

Apesar da temperatura ser um fator importante no desempenho de um FBR, ela foi desconsiderada no modelo cinético pelo fato do FBR possuir uma superfície ótima de troca térmica no seu interior, envolvendo uma boa porcentagem do seu volume, o

que permite que a temperatura seja praticamente constante durante uma batelada. Portanto não é necessário realizar o balanço de energia, uma vez que opera isotermicamente.

#### 3.2.4 Investigação do fator abiótico oxigênio

A concentração de  $O_2$  no meio de cultivo não é motivo de grande preocupação em reatores que possuem uma área de transferência aberta entre os gases, como em tanque agitado e reatores verticais como o FBR em estudo, portanto, a sua influência foi desconsiderada nesta modelagem cinética.

#### 3.2.5 Investigação do fator abiótico pH

O pH do meio de cultura estudado tem inicialmente valores ao redor de 8. Quando ocorre a injeção de ar atmosférico, este pH tem um leve decréscimo até 7,5 devido à dissolução de  $HCO_3^-$  e  $CO_3^{2-}$  no meio, mas rapidamente retorna ao pH inicial em decorrência da fixação de  $CO_2$  em carboidratos, com isso também foi desconsiderada a influência do pH no modelo deste estudo.

#### 3.2.6 Investigação do fator abiótico salinidade

Visando o crescimento ótimo das microalgas, as salinidades utilizadas nas bateladas são próximas de valores ideais estudados na literatura, não sendo considerado um fator limitante no cultivo em estudo.

#### 3.2.7 Investigação dos fatores abióticos luminosidade e concentração de nutrientes

Dentre os fatores bióticos, a luminosidade e a concentração de substratos são os possíveis limitantes do crescimento das microalgas deste estudo. Com o aumento da concentração de biomassa a distribuição da luminosidade no meio de cultivo pode ser comprometida. Além da luz, nutrientes são necessários para o crescimento das microalgas, tais como, em ordem decrescente de concentração no meio de cultura, o carbono, o hidrogênio, o oxigênio, o nitrogênio, o fósforo, o enxofre e os nutrientes

traços (potássio, magnésio, cálcio, ferro). No cultivo de microalgas, carbono, hidrogênio e oxigênio estão sempre em circulação no meio, já o nitrogênio pode ser um nutriente que limita o crescimento algal.

Portanto a função da velocidade específica de crescimento ficará de acordo com a **Equação (27)**.

$$\mu = \mu_{m\acute{a}x} \cdot f(N) \cdot f(I) \quad (27)$$

onde  $\mu_{m\acute{a}x}$  representa a velocidade específica máxima de crescimento do microrganismo e  $N$  é a concentração de nitrogênio.

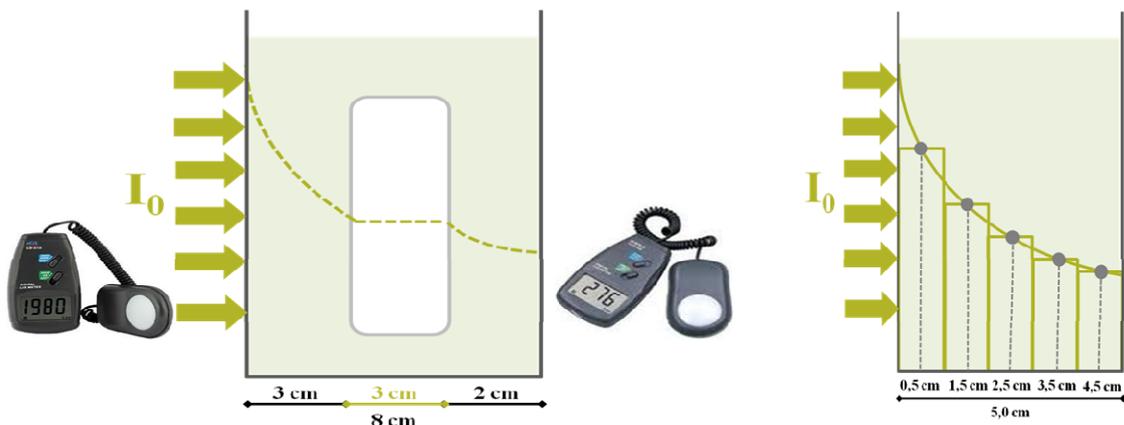
### 3.3 Modelo de velocidade específica de crescimento utilizado em função da luminosidade

O modelo utilizado de  $\mu$  em função da luminosidade foi o proposto por GRIMA *et al.* (1994) representado pela Equação 15.

$$\mu = \frac{\mu_{m\acute{a}x} \cdot I_{AV}^n}{I_{AV}^n + K_I^n} \quad (15)$$

Para se obter  $I_{AV}$ , foi calculado a média ponderada de 5 pontos de luminosidade ao longo do comprimento interno do FBR, de 0,5 cm a 4,5 cm, com um passo igual a 1 cm, desconsiderando o trocador de calor interno, conforme demonstram a **Equação 28** e a **Figura 13**.

$$I_{AV} = \frac{I_{0,5} + I_{1,5} + I_{2,5} + I_{3,5} + I_{4,5}}{5} \quad (28)$$



**Figura 13.** Esquematização da integração dos valores de luminosidade no interior do fotobiorreator desconsiderando os 3 cm do trocador de calor interno

Os valores de  $I_{0,5}$  à  $I_{4,5}$  são calculados através da Equação 17 da lei de Beer-Lambert, assim como  $K_b$ , o qual foi obtido através da linearização da mesma equação, tendo como entrada os valores experimentais de  $I_0$ ,  $I_8$  e  $X$  para as 24 bateladas ao longo do tempo.

$$I_Z = I_0 \cdot e^{-K_b \cdot X \cdot Z} \quad (17)$$

### 3.4 Modelo de velocidade específica de crescimento utilizado em função da concentração de nitrogênio

Altas concentrações de nitrogênio podem inibir o crescimento das microalgas. Com esta justificativa é necessário investigar se em  $f(N)$  é considerado a constante de inibição pelo substrato nitrogênio ( $K_{i,N}$ ) da **Equação 29**, ou se segue apenas com a constante de saturação do nitrogênio ( $K_N$ ), conforme a **Equação 30**. Para tanto, é necessário analisar se há consumo quase completo de nitrogênio no meio de cultura, caso sim, o nitrogênio não terá efeito de inibição no crescimento das microalgas.

$$f(N) = \frac{K_{i,N}}{N + K_{i,N}} \quad (29)$$

$$f(N) = \frac{N}{N + K_N} \quad (30)$$

As análises de concentração de nitrogênio demonstraram que ao final de cada batelada sobram aproximadamente  $0,005 \text{ g.L}^{-1}$ , valor considerado extremamente baixo, portanto  $f(N)$  a ser considerado no modelo foi a da Equação 30.

### 3.5 Software EMSO utilizado para a simulação

O modelo desenvolvido neste trabalho foi implementado no *software* EMSO (SOARES; SECCHI, 2003). Esse constitui um simulador dinâmico genérico de sistemas, orientado por equações, cuja principal aplicação tem sido a modelagem de processos e equipamentos da indústria química e petroquímica.

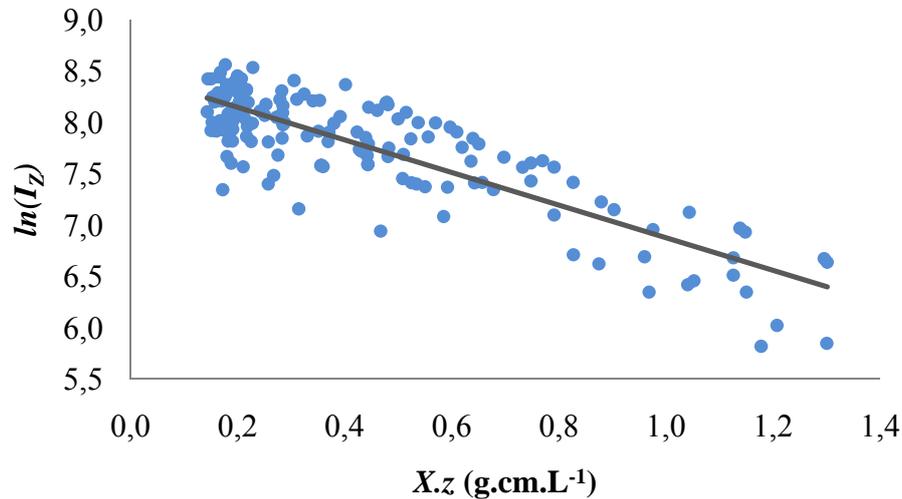
Dentre as funcionalidades deste *software*, tem-se a avaliação da consistência do sistema de equações, o uso de álgebra esparsa, resolução de sistemas de equações algébrico-diferenciais, diferenciação automática, diferenciação simbólica, detecção e resolução de problemas de índice elevado, um sistema de suplementos que permite a

utilização de pacotes termodinâmicos de terceiros, entre outros. O EMSO dispõe de uma rica biblioteca de modelos rigorosos contemplando os principais equipamentos da indústria química e petroquímica. Exemplos que podem ser citados são modelos para equipamentos de separação (*flash* e colunas de destilação), trocadores de calor, reatores CSTR, reatores PFR, bombas, válvulas, controladores, etc. Além disto, os modelos desta biblioteca são abertos, permitindo a visualização dos modelos existentes, sua edição ou até mesmo a incorporação de novos modelos criados pelo usuário.

Para o ajuste do modelo, foi utilizado o ambiente de estimação de parâmetros do EMSO, o qual constitui uma variação do ambiente de otimização. A função objetivo é dada por mínimos quadrados ponderados. Os dados de planta são inseridos por meio de arquivos de dados. Atualmente estão disponíveis três opções de otimizadores para a solução de problemas de estimação de parâmetros: *Ipopt* (busca local tipo ponto interior); *Complex* (busca local tipo poliedros flexíveis); e *DiRect* (método de busca global baseado na divisão de retângulos). Foi utilizado o otimizador *Complex* por ser o mais adequado para o caso de estimativas de parâmetros dinâmicas, pois as derivadas necessárias pelo *Ipopt* tornam a estimação muito lenta.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O valor de  $K_b$  foi determinado através da linearização da Equação 17, tendo como entrada os valores experimentais de  $I_0$ ,  $I_s$  e  $X$  para as 24 bateladas ao longo do tempo, conforme a **Figura 14**.



**Figura 14.** Linearização da equação da lei de Beer-Lambert para a obtenção de  $K_b$

O valor de  $K_b$  obtido foi de  $1,5883 \text{ L.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  e o coeficiente de correlação,  $R^2$ , na ordem de 0,7191. O valor de  $K_b$  foi comparado com o da literatura obtido por HSIE & WU (2009), os quais obtiveram o valor de  $1,2450 \text{ L.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . O valor baixo de  $R^2$  já era esperado, pois os  $X$  foram medidos em condições diferentes de salinidade e temperatura entre cada batelada, além das condições de luminosidade variarem ao longo do tempo, pois as suas medidas foram realizadas pelo luxímetro com sensor convexo, não sendo tomado o cuidado de isolar este sensor para que ele não tivesse interferências de luminosidade do ambiente.

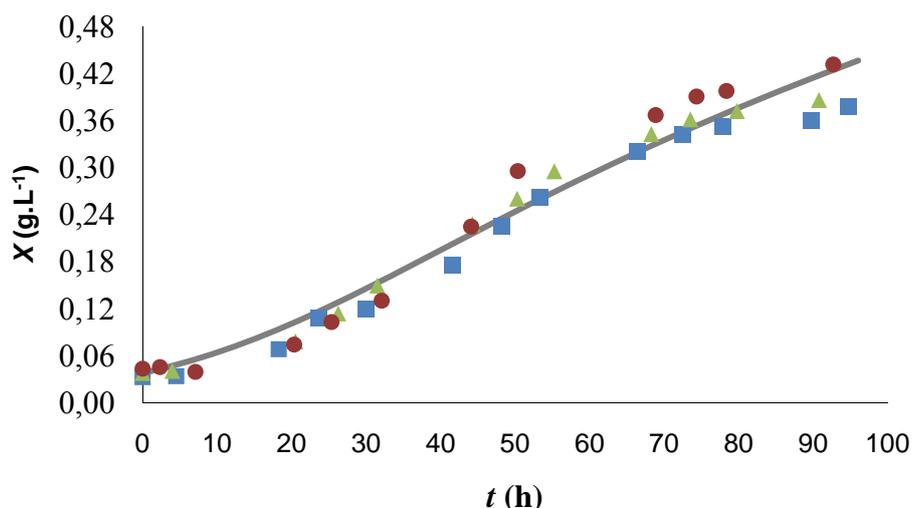
Com o  $K_b$  especificado se obteve a condição para implementar no EMSO as equações, os parâmetros, as variáveis e as especificações propostas por este trabalho, como demonstra a **Tabela 3**.

Tabela 3. Dados implementados no EMSO

Modelos	Parâmetros	Variáveis	Equações	Especificações
<b>Modelo 1</b> <b>Lumino-</b> <b>sidade</b>	$\mu_{máx}$ $K_I$ $n$	$X$	$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X$	$K_b = 1,5883$ $L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$
		$X_0$		
		$I_{AV}$	$\mu = \frac{\mu_{máx} \cdot I_{AV}^n}{I_{AV}^n + K_I^n}$	
		$I_0$		
		$I_{0,5}$	$I_{0,5} = I_0 \cdot e^{-K_b \cdot X \cdot 0,5}$	
		$I_{1,5}$	$I_{1,5} = I_0 \cdot e^{-K_b \cdot X \cdot 1,5}$	
		$I_{2,5}$	$I_{2,5} = I_0 \cdot e^{-K_b \cdot X \cdot 2,5}$	
		$I_{3,5}$	$I_{3,5} = I_0 \cdot e^{-K_b \cdot X \cdot 3,5}$	
		$I_{4,5}$	$I_{4,5} = I_0 \cdot e^{-K_b \cdot X \cdot 4,5}$	
		$K_b$	$I_{AV} = \frac{I_{0,5} + I_{1,5} + I_{2,5} + I_{3,5} + I_{4,5}}{5}$	
		$\mu$		
<b>Modelo 2</b> <b>Nitrogênio</b> <b>com <math>m_N</math></b>	$\mu_{máx}$ $m_N$ $K_N$ $Y_{XN}$	$X$	$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X$	
		$X_0$		
		$N$	$-\frac{dN}{dt} = \left(\frac{\mu}{Y_{XN}} + m_N\right) \cdot X$	
		$N_0$	$\mu = \mu_{máx} \cdot \frac{N}{N + K_N}$	
		$\mu$		
<b>Modelo 3</b> <b>Nitrogênio</b> <b>sem <math>m_N</math></b>	$\mu_{máx}$ $K_N$ $Y_{XN}$	$X$	$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X$	
		$X_0$		
		$N$	$-\frac{dN}{dt} = \frac{\mu}{Y_{XN}} \cdot X$	
		$N_0$	$\mu = \mu_{máx} \cdot \frac{N}{N + K_N}$	
		$\mu$		

A simulação em EMSO foi realizada com os dados experimentais das 3 bateladas com o par de condição salinidade 0,715 M de NaCl e a temperatura 28 °C.

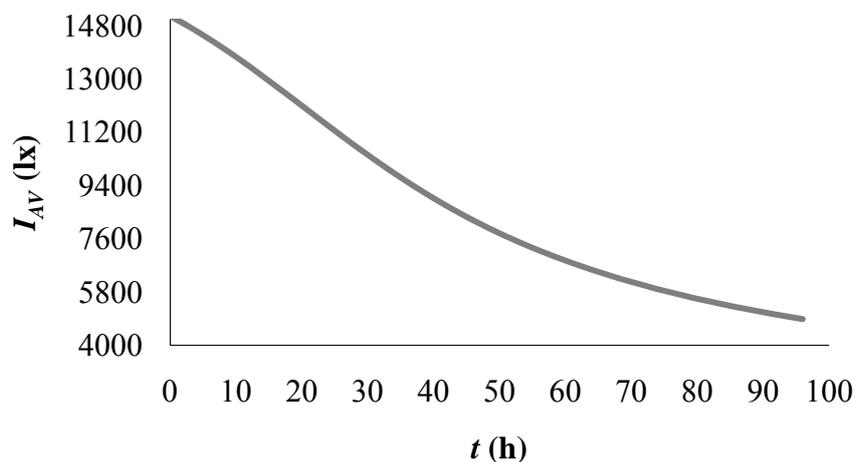
A relação entre o aumento da concentração de biomassa ao longo do tempo na análise de luminosidade segue na **Figura 15**.



**Figura 15.** Comparação da relação entre a concentração de biomassa ao longo do tempo através da simulação (linha sólida) e dos pontos experimentais no modelo de luminosidade

As bateladas apresentaram os perfis simulado e experimental similares, todavia a linha sólida simulada apresentou características de uma reta, ou seja, não ocorreu convergência com os pontos experimentais, nos quais, ao final de aproximadamente 96 h, tendem a se estabilizar em um patamar ao redor de  $0,4 \text{ g.L}^{-1}$  de biomassa.

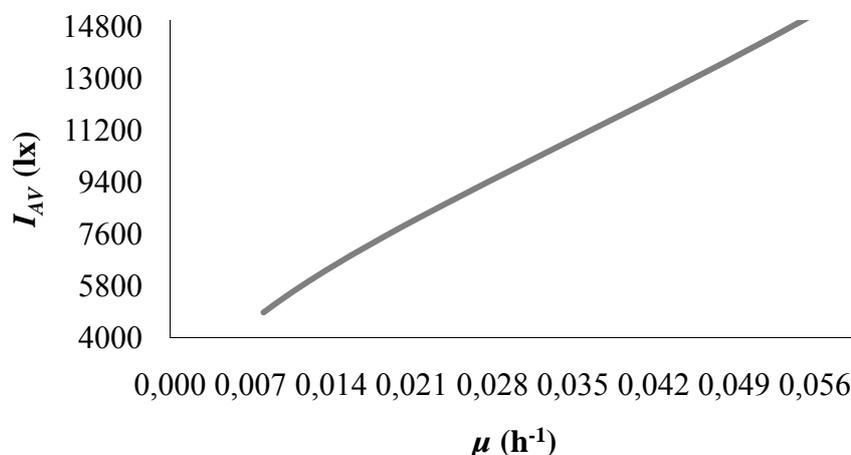
A **Figura 16** traça o perfil simulado do decréscimo de luminosidade média com o aumento de concentração de biomassa no meio de cultivo.



**Figura 16.** Simulação da relação entre a luminosidade média e o tempo

Com o aumento da quantidade de microalgas no FBR, a luz tende a não se dispersar como no início da batelada, acarretando o decréscimo da velocidade específica de crescimento. Observa-se também que o  $I_{AV}$  mínimo simulado fica próximo dos 5000 lx, considerado um valor que possibilita a continuidade do crescimento de microalgas.

A simulação da relação entre a luminosidade média e a velocidade específica de crescimento é demonstrada na **Figura 17**.

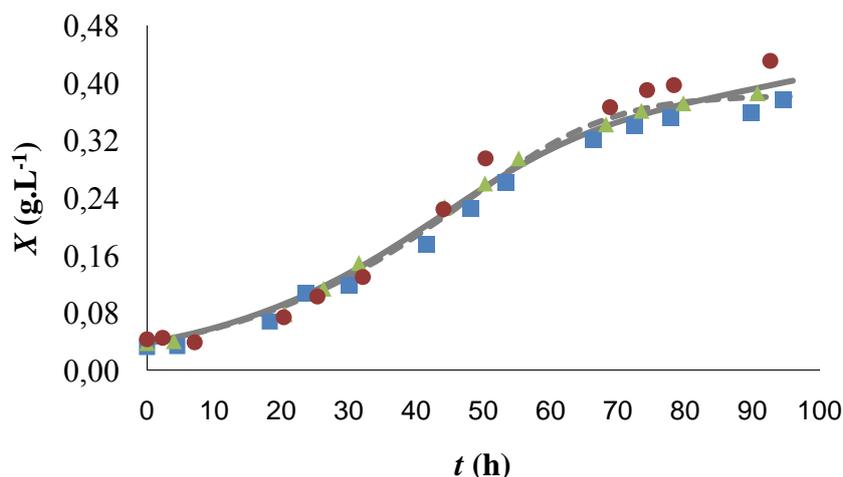


**Figura 17.** Simulação da relação entre a luminosidade média e a velocidade específica de crescimento

Chegando ao  $I_{AV}$  mínimo simulado, no tempo de aproximadamente 96 h, no qual cessa o aumento da concentração de biomassa, nota-se que a velocidade específica de crescimento simulada não chega a zero.

As informações fornecidas pelas Figuras 15, 16 e 17 dão indícios de que  $\mu$  não é limitada pela luminosidade fornecida pelo sistema FBR.

As **Figuras 18 e 19** são referentes aos modelos analisados para  $N$ .

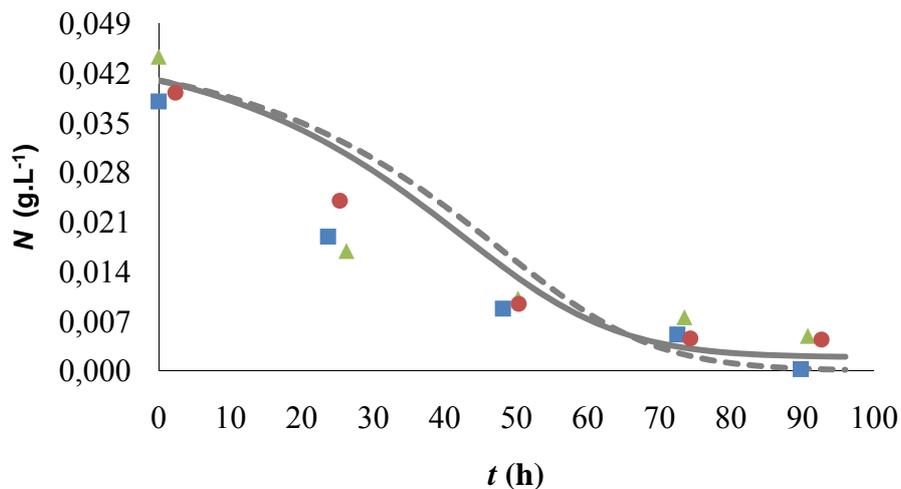


**Figura 18.** Comparação da relação entre a concentração de biomassa ao longo do tempo através da simulação do Modelo 2 (linha sólida), Modelo 3 (linha tracejada) e dos pontos experimentais

Comparando a Figura 18 com a 15, observa-se que para o modelo de  $N$  os perfis simulados não possuem características de uma reta, ocorrendo uma convergência junto aos pontos experimentais em um patamar próximo de  $0,4 \text{ g.L}^{-1}$  de biomassa.

A simulação que considera  $m_N$  tem uma convergência um pouco mais aproximada com os pontos experimentais do que a que não considera.

A Figura 19 demonstra o consumo de nitrogênio ao longo do tempo, contudo os resultados simulados apresentam um perfil sigmoide, enquanto os pontos experimentais decaíram de forma exponencial.



**Figura 19.** Comparação do consumo de nitrogênio ao longo do tempo através da simulação do Modelo 2 (linha sólida), Modelo 3 (linha tracejada) e dos pontos experimentais.

Talvez modelos com um perfil mais próximo ao dos pontos experimentais possam dar resultados mais efetivos como a Equação 4 de Tessier.

No início do cultivo, onde  $N$  é elevada, as células tendem a consumir nitrogênio rapidamente, após, com praticamente nenhum nitrogênio no meio, ela continua a crescer, talvez acumulando carbono como fonte de reserva.

Mesmo que a relação entre o simulado e o experimental não tenha ficado próxima para o consumo de nitrogênio, é provável que o fator limitante no crescimento das microalgas seja o consumo quase completo de nitrogênio.

A **Tabela 4** demonstra os resultados de  $R^2$ , função objetivo e parâmetros estimados pela simulação em EMSO.

**Tabela 4.** Resultados para  $R^2$ , função objetivo e parâmetros estimados pela simulação em EMSO

Análise	$R^2$	Função objetivo	Parâmetros estimados
<b>Modelo 1</b> <b>Luminosidade</b>	$X = 0,9795$	0,000434	$\mu_{máx} = 0,132 \text{ h}^{-1}$ $K_I = 17582 \text{ lx}$ $n = 2,12$
<b>Modelo 2</b> <b>Nitrogênio com <math>m_N</math></b>	$X = 0,9805$ $N = 0,8789$	0,000319	$\mu_{máx} = 0,0804 \text{ h}^{-1}$ $K_N = 0,0319 \text{ g.L}^{-1}$ $Y_{XN} = 6,78 \text{ g}(\text{biomassa}) \cdot \text{g}(\text{nitrogênio})^{-1}$ $m_N = -0,0007 \text{ g}(\text{nitrogênio}) \cdot \text{g}(\text{biomassa})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
<b>Modelo 3</b> <b>Nitrogênio sem <math>m_N</math></b>	$X = 0,9798$ $N = 0,8481$	0,000688	$\mu_{máx} = 0,0712 \text{ h}^{-1}$ $K_N = 0,0263 \text{ g.L}^{-1}$ $Y_{XN} = 8,4188$

A simulação que obteve os melhores resultados para  $R^2$  e função objetivo foi a que utilizou o Modelo 2 de nitrogênio com  $m_N$  e os seus parâmetros estimados ficam próximos aos do trabalho de ARAÚJO *et al.* (2009), todavia o valor estimado para  $m_N$  deu negativo contrariando valores obtidos pela literatura para microrganismos (DORAN, 1997 *apud* RECH, 2009, p.32).

## 5. CONCLUSÕES

Neste estudo foram obtidos resultados que indicam que o cultivo no FBR avaliado tem a sua produtividade de biomassa comprometida pela falta do substrato nitrogênio.

Dentre os modelos cinéticos estudados o que apresentou os melhores resultados foi o modelo cinético com consumo de substrato considerando o coeficiente de manutenção celular, contudo o seu  $R^2$  teve um valor muito baixo para a concentração de nitrogênio e o valor do coeficiente de manutenção celular deu negativo, contrariando valores obtidos pela literatura para microrganismos.

Na tentativa de reproduzir resultados mais fiéis aos valores experimentais são sugeridos os seguintes trabalhos futuros: simular o modelo de Droop que considera a quota intracelular; simular outros modelos que relacionam o substrato limitante e a velocidade específica de crescimento como o de Tessier e mudar as condições de cultura para simular modelos influenciados por outros fatores.

## REFERÊNCIAS

ABEMC, Associação Brasileira das Empresas do Mercado de Carbono, acervo on-line em 01 de junho de 2011, em <http://www.abemc.com>.

ARAÚJO, O.Q.F.; GOBBI C.N.; CHALOUB R.M.; COELHO M.A.Z. Assessment of the Impact of Salinity and Irradiance on the Combined Carbon Dioxide Sequestration and Carotenoids Production by *Dunaliella salina*: A Mathematical Model. *Biotechnology and Bioengineering*. v. 102. n. 2. p. 425-435, 2009.

ARONSON, E.L.; MCNULTY, S.G. Appropriate experimental ecosystem warming methods by ecosystem, objective, and practicality. *Agricultural and Forest Meteorology*. v.149. p.1791–1799 2009.

BARBOSA, M. J.; HOOGAKKER, J.; WIJFFELS, R. H.; Optimisation of cultivation parameters in photobioreactors for microalgae cultivation using the A-stat technique. *Microalgae cultivation using the A-stat technique*. *Biomolecular Engineering*, n. 20. p. 115-123, 2003.

BILANOVIC, D.; ANDARGATCHEW, A.; KROEGER, T.; SHELEF, G. Freshwater and marine microalgae sequestering of CO<sub>2</sub> at different C and N concentrations – Response surface methodology analysis. *Energy Conversion and Management*. v.50.p.262-267, 2009.

CHEVALIER, P.; PROULX, D.; LESSARD, P.; VINCENT, W.F.; DE LA NÖUE, J. Nitrogen and phosphorus removal by high latitude mat-forming cyanobacteria for potential use in tertiary wastewater treatment. *J. Appl. Phycol.*n.12(2).p.105-112, 2002.

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

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

DROOP, M.R.; Vitamin B<sub>12</sub> and marine ecology. IV. The kinetics of uptake growth and inhibition in *Monochrysis Lutheri*. *J Mar Biol Assoc UK*. n. 48. p. 689–733, 1968.

FALKOWSKI, P.G.; RAVEN, J.A.; *Aquatic Photosynthesis*. Second Edition. Blackwell Science, 1997.

GRIMA, E. M.; ACIÉN FERNÁNDEZ, F.G.; GARCÍA CAMACHO, F.; CHISTI, Y. Photobioreactors: light regime, mass transfer, and scaleup, *Journal of Biotechnology*. n. 70. p. 231–247, 1996.

GRIMA, E. M.; CAMACHO, F. G.; PÉREZ, J. A. S.; SEVILLA, J. M. F.; FERNANDEZ, F. G. A.; CONTRERAS GOMEZ, A.; A mathematical model of

microalgal growth in light-limited chemostat culture. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, n. 61. p. 167–173, 1994.

GROSSMAN, A.R.; SCHAEFER, M.R.; CHIANG, G.G.; COLLIER, J.L. The Responses of cyanobacteria to environmental conditions: light and nutrients. In: Bryant, D. A. *The Molecular Biology of Cyanobacteria*. Kluwer Academic Publishers. p. 641-668, 1994.

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

KIRST, C.O. Salinity tolerance of eukaryotic marine algae. *Annu. Ver. Plant Physiol Mol. Bioi.* n. 40. p. 21-53, 1989.

LI, Y.; HOSMAN, M.; WU, N.; LAN, C.Q.; DUBOIS-CALERO, N. Biofuels from Microalgae. *Biotechnol. Prog.* v.24.p.815-820, 2008.

LOPES, E. J.. Sequestro de dióxido de carbono em fotobiorreatores. Campinas: Unicamp, 2007. 136 p. Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2007.

MAEDA, K.; OWADA, M.; KIMURA, N.; OMATA, K.; KARUBE, I.; CO<sub>2</sub> fixation from the flue-gas on coal-fired thermal power-plant by microalgae. *Energy Convers Manage*, v.36. p.717–20, 1995.

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

METZ, B.; DAVIDSON, CONINCK, O. H. C.; LOOS, M.; MEYER, L. A.; Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Working Group III of IPCC. Cambridge University Press, Cambridge, 2005.

MIRON, A.S.; GOMEZ, A.C.; CAMACHO, F.G.; GRIMA, E.M., CHISTI, Y. Comparative evaluation of compact photobioreactors for large-scale monoculture of microalgae. *J. Biotechnol.* n. 70, p. 249–270, 1999.

PLASYNSKI, S. I.; CHEN, Z. Y. Review of CO<sub>2</sub> capture technologies and some improvement opportunities. Preprints of the Division of Fuel Chemistry of the American Chemical Society. v.45.n.4.p.644-649, 2000.

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

RECH, R. Bioengenharia para engenharia química. Polígrafo de aula. Porto Alegre: UFRGS, 2009. 76 p.

ROY, R.N.; ROY, L.N.; VOGEL, K.M.; PORTER-MOORE, C.; PEARSON, T.; GOOD, C.E.; MILLERO, F.J.; CAMPBELL, D.M.. The dissociation constants of carbonic acid in seawater at salinities 5–45 and temperatures 0–45 °C, *Mar. Chem.* n.44, p. 249–267, 1996.

SCOPARO, C. H. G. Remoção de CO<sub>2</sub> em fotobiorreatores utilizando efluentes petroquímicos. Campinas: Unicamp, 2010. 147 p. Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2010.

SMITH, H.L; WALTMAN, P. The theory of the chemostat: dynamics of microbial competition. Cambridge: University Press, Cambridge, 1995.

SOARES, R. P., SECCHI, A.R. EMSO: An Integrated Tool for Process Modeling, Dynamic Simulation and Optimization. In: AIChE Annual Meeting, 2003, San Francisco. AIChE Annual Meeting. v. 1. p. 451-464, 2003.

STEFELS, J. Physiological aspects of the production and conversion of DMSP in marine algae and higher plants, *Journal of Sea Research.* n. 43. p 183–197, 2000.

STEWART, C.; HESSAMI M-A. A study of methods of carbon dioxide capture and sequestration — the sustainability of a photosynthetic bioreactor approach. *Energy Convers Manage.* p. 403–20, 2005.

VATCHEVA, I.; JONG, H.; BERNARD, O.; NICOLAAS, MARS, N.J.I. Experiment selection for the discrimination of semi-quantitative models of dynamical systems. *Artificial Intelligence* n. 170. p. 472–506, 2006.

ZENG, X.; MICHAEL, K.; DANQUAH, M. K.; CHEN, X. D.; LU, Y.; Microalgae bioengineering: From CO<sub>2</sub> fixation to biofuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* v.15.p.3252–3260, 2011.

ZNAD, H.; BÁLEŠ, V.; MARKOŠ, J.; KAWASE, Y. Modeling and simulation of airlift bioreactors. *Biochemical Engineering Journal,* n. 21. p. 73–81, 2004.

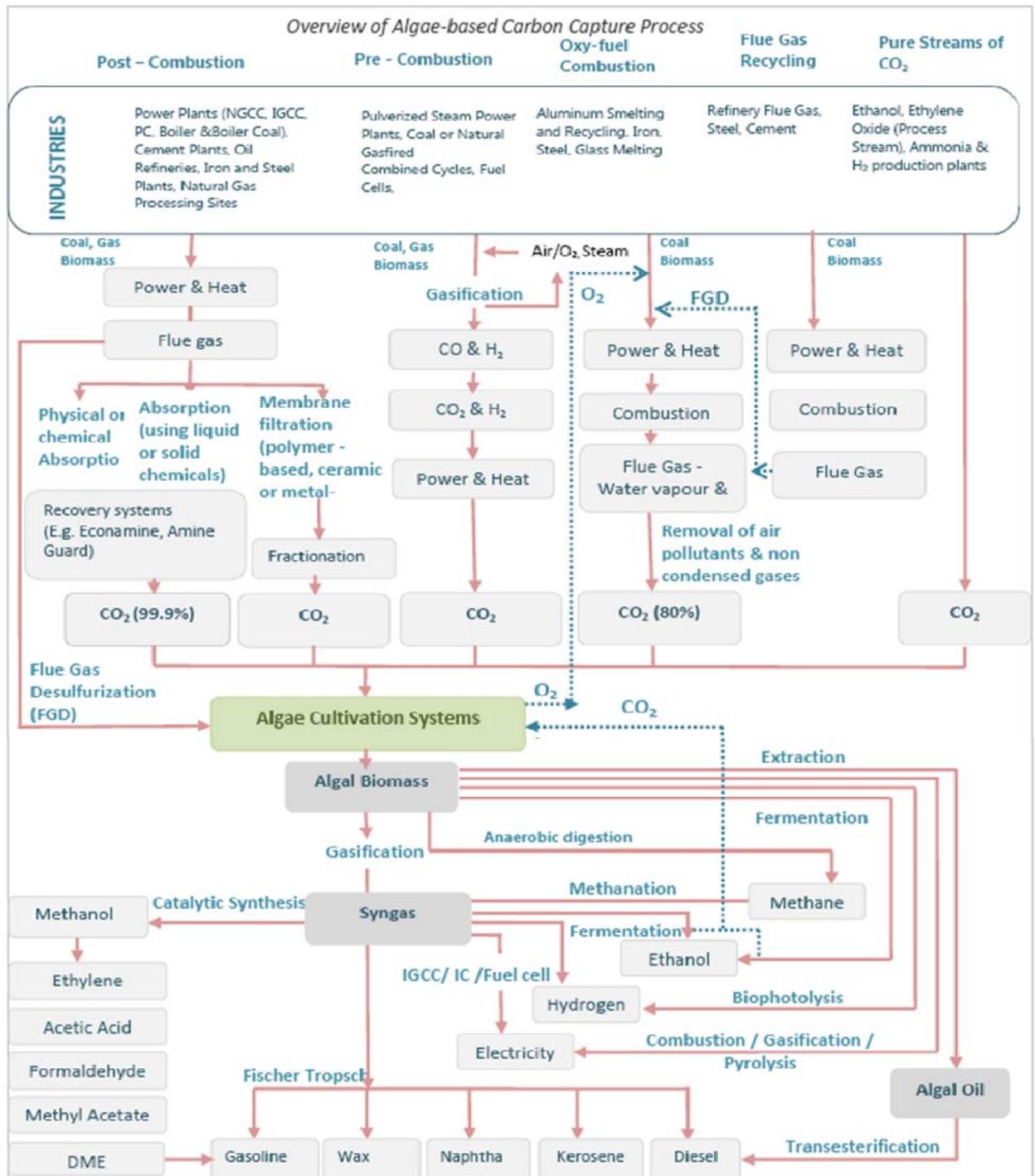
WU, X. & MERCHUK, J. C. Simulation of algae growth in a bench scale internal loop airlift reactor. *Chemical Engineering Science.* n. 59. p 2899 – 2912, 2004.

## ANEXOS

**AnexoI.** Visão global da utilização de algas para a captura e sequestro de carbono  
(Fonte: www.oilgae.com, em 05 de maio de 2011)

The Comprehensive Guide for Algae-based Carbon Capture

**Sample Content: Overview of Algae-based Carbon Capture Process**



**Anexo II.** Comparação da taxa de crescimento celular e da capacidade de fixação de CO<sub>2</sub> de cepas de microalgas relatadas na literatura (HO *et al.*, 2011)

Microalgal species	CO <sub>2</sub> (%)	Specific growth rate (d <sup>-1</sup> )	Biomass productivity (mg L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> consumption rate (mg L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	Operation strategies	Reactor type	Reference
<i>Nannochloris</i> sp.	15	N.D	320	601 <sup>a</sup>	Batch	NA	Negoro et al. (1991)
<i>Nannochloropsis</i> sp.	15	N.D	270	508 <sup>a</sup>	Batch	NA	Negoro et al. (1991)
<i>Phaeodactylum tricomutum</i>	15	N.D	150	282 <sup>a</sup>	Batch	NA	Negoro et al. (1991)
<i>Chlorella</i> sp.	20	5.76	700	1316	Batch	Tubular	Sakai et al. (1995)
<i>Chlorococcum littorale</i>	20	1.8	530	900	Batch	NA	Kurano et al. (1995)
<i>Synechocystis aquatilis</i>	NA	5.5	590	1500	Batch	NA	Murakami and Ikenouchi (1997)
<i>Botryococcus braunii</i>	NA	0.5	900	1000	Batch	NA	Murakami and Ikenouchi (1997)
<i>Chlorella</i> sp.	10	N.D	940	1767 <sup>a</sup>	Batch	Bubble column	Sung et al. (1999)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Air	0.4	40	75 <sup>a</sup>	Batch	Tubular	Scragg et al. (2002)
<i>Chlorella emersonii</i>	Air	0.38	41	77 <sup>a</sup>	Batch	Tubular	Scragg et al. (2002)
<i>Scenedesmus</i> sp.	10	N.D	188	460.8	Batch	Bubble column	Jin et al. (2006)
<i>Chlorella vulgaris</i>	10	N.D	273	612	Batch	Bubble column	Jin et al. (2006)
<i>Microcystis aeruginosa</i>	10	N.D	220	520.8	Batch	Bubble column	Jin et al. (2006)
<i>Microcystis ichthyoblabe</i>	10	N.D	232	489.6	Batch	Bubble column	Jin et al. (2006)
<i>Chlorella vulgaris</i>	0.8–1	N.D	N.D	6240 (max)	Batch	Membrane	Cheng et al. (2006b)
<i>Euglena gracilis</i>	10	0.96	153	382	Batch	Tubular	Chae et al. (2006)
<i>Chlorella kessleri</i>	6	0.27	87	164 <sup>a</sup>	Batch	Tubular	de Morais and Costa (2007c)
<i>Scenedesmus obliquus</i>	6	0.26	85	160 <sup>a</sup>	Batch	Tubular	de Morais and Costa (2007c)
<i>Spirulina</i> sp.	6	0.44	200	376 <sup>a</sup>	Serial	Tubular	de Morais and Costa (2007a)
<i>Scenedesmus obliquus</i>	12	0.22	140	263 <sup>a</sup>	Serial	Tubular	de Morais and Costa (2007a)
<i>Spirulina</i> sp.	6	0.42	210	394 <sup>a</sup>	Batch	Tubular	de Morais and Costa (2007b)
<i>Scenedesmus obliquus</i>	6	0.22	105	198 <sup>a</sup>	Batch	Tubular	de Morais and Costa (2007b)
<i>Chlorella kessleri</i>	6	0.38	65	122 <sup>a</sup>	Batch	Tubular	de Morais and Costa (2007b)
<i>Chlorella vulgaris</i>	0.09	N.D	150	3450 (max)	Batch	Membrane	Fan et al. (2008)
<i>Chlorella</i> sp.	2	0.492	171	857	Batch	Bubble column	Chiu et al. (2008)
<i>Chlorella</i> sp.	10	0.252	381.8	717.8	Batch	Air-lift	Chiu et al. (2009)
<i>Chlorella</i> sp.	10	0.11	610	1147	Semi-batch	Air-lift	Chiu et al. (2009)
<i>Chlorella</i> sp.	5	N.D	335	700.2	Batch	Tubular	Ryu et al. (2009)
<i>Aphanothece microscopica</i> Nageli	15	N.D	770	1440	Batch	Tubular	Jacob-Lopes et al. (2009b)
<i>Aphanothece microscopica</i> Nageli	15	N.D	1250	5435	Batch	Bubble column	Jacob-Lopes et al. (2009a)
<i>Anabaena</i> sp.	Air	N.D	N.D	1450	Continuous	Bubble column	Lopez et al. (2009)
<i>Scenedesmus</i> sp.	10	N.D	217.5	408.9	Batch	NA	Yeo et al. (2010)
<i>Scenedesmus obliquus</i>	10	1.19	292.5	549.9 <sup>a</sup>	Batch	NA	Ho et al. (2010)

<sup>a</sup> Calculated from the biomass productivity according to the following equation: CO<sub>2</sub> fixation rate (Pco<sub>2</sub>) = 1.88 × biomass productivity (mg L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>), which is derived from the typical molecular formula of microalgal biomass, CO<sub>0.48</sub>H<sub>1.83</sub>N<sub>0.11</sub>P<sub>0.01</sub> (Chisti, 2007).

**Anexo III.** Representação esquemática para projetar um fotobioreator

