UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FERNANDO GALLEGO DIAS

MODELAGEM, AJUSTE E VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA CULTIVO DE MICROALGAS EM FOTOBIORREATORES COMPACTOS

CURITIBA

2017

FERNANDO GALLEGO DIAS

MODELAGEM, AJUSTE E VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA CULTIVO DE MICROALGAS EM FOTOBIORREATORES COMPACTOS

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor no Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. José V. C. Vargas
Co-Orientadores: Prof. Dr. André B. Mariano
Prof. Dr. Juan C. Ordonez

CURITIBA

2017

D541m Dias, Fernando Gallego

Modelagem, ajuste e validação experimental do processo de geração de hidrogênio via cultivo de microalgas em fotobiorreatores compactos / Fernando Gallego Dias. – Curitiba, 2017.

111f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2017.

Orientador: José V. C. Vargas – Coorientadores: André B. Mariano; Juan C. Ordonez

Bibliografia: p. 96-108

1. Energia sustentável (Bio-hidrogênio). 2. Modelos matemáticos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Vargas José V. C. III. Mariano, André B. IV. Ordonez, Juan C. V. Título.

CDD: 621.31

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor CIÊNCIAS EXATAS
Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ATA Nº91

ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE DOUTORADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

No dia vinte e oito de Agosto de dois mil e dezessete às 14:00 horas, na sala NPDEAS, Campus Politécnico da UFPR, foram instalados os trabalhos de arguição do doutorando **FERNANDO GALLEGO DIAS** para a Defesa Pública de sua tese intitulada **MODELAGEM, AJUSTE E VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA CULTIVO DE MICROALGAS EM FOTOBIORREATORES COMPACTOS**. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: JOSE VIRIATO COELHO VARGAS (UFPR), JOSE ALBERTO DOS REIS PARISE (PUC-RIO), CYRO KETZER SAUL (UFPR), CÉSAR AUGUSTO DARTORA (UFPR), JEFERSON AVILA SOUZA (FURG). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra ao discente, para que o mesmo expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. O aluno respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais. A Banca Examinadora, então, reuniu-se e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela APROVAÇÃO do aluno. O doutorando foi convidado a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. A aprovação no rito de defesa deverá ser homologada pelo Colegiado do programa, mediante o atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca dentro dos prazos regimentais do programa. A outorga do título de doutor está condicionada ao atendimento de todos os requisitos e prazos determinados no regimento do Programa de Pós-Graduação. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, JOSE VIRIATO COELHO VARGAS, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 28 de Agosto de 2017.

JOSE VIRIATO COELHO VARGAS
Presidente da Banca Examinadora

JOSE ALBERTO DOS REIS PARISE
Avaliador Externo

CYRO KETZER SAUL
Avaliador Interno

CÉSAR AUGUSTO DARTORA
Avaliador Interno

JEFERSON AVILA SOUZA
Avaliador Externo (FURG)

Dedico a presente tese à minha esposa, meus filhos e a toda minha família que sempre me apoiaram com sua inabalável compreensão em todos os estágios do trabalho desenvolvido.

AGRADECIMENTOS

Após trabalhar por vários anos diretamente na área médica e em sistemas de transmissão de dados, controle digital, sistemas de potência, térmicos e simulação de sistemas físicos, considero a experiência adquirida em modelagem de sistemas biológicos com o curso de doutorado nova e extraordinária para a minha qualificação profissional, permitindo ampliar os meus conhecimentos, como também executar trabalhos de alta qualidade técnica aceitos em publicações internacionais de notório reconhecimento no meio científico. Agradeço a todos que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho. Agradeço ao meu orientador, Dr. José Viriato Coelho Vargas, fundador do Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Auto-Sustentável e produtivo pesquisador da área de Energias Renováveis e Ciências Térmicas da UFPR, que teve contribuição significativa sobre o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço ao meu co-orientador, Dr. André Bellin Mariano, do departamento de Engenharia Elétrica da UFPR e responsável pelo Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Auto-Sustentável, pela sua notória contribuição durante as aquisições e processos experimentais. Agradeço ao meu co-orientador, Dr. Juan Carlos Ordonez do Departamento de Engenharia Mecânica da Florida State University, que esteve sempre disponível, para sanar dúvidas e abrilhantar este trabalho.

Nós escolhemos ir à Lua nesta década e fazer as outras coisas, não porque sejam fáceis, mas porque são difíceis. Porque aquela meta irá servir para organizar e medir o melhor de nossas energias e habilidades.

(John F. Kennedy, 1961)

RESUMO

A presente tese de doutorado trata do desenvolvimento, ajuste e validação experimental de um modelo matemático geral em regime transiente para o gerenciamento da produção de hidrogênio derivado de microalgas, com dependência da temperatura e frações mássicas das microalgas, de oxigênio e gás carbônico do meio de cultivo. O código desenvolvido tem como base uma modelagem matemática e computacional que se utiliza dos princípios físicos presentes em Dinâmica Populacional, Cinética Química, Termodinâmica Clássica e correlações empíricas de Mecânica dos Fluidos e Transferência de Calor e Massa. Desta forma, gera-se um modelo matemático computacional composto de equações diferenciais ordinárias (EDO), cuja finalidade é descrever a evolução temporal de geração de hidrogênio em um sistema de cultivo de microalgas para fotobiorreatores (FBR) tubulares compactos a partir de dados iniciais conhecidos. O sistema EDO é resolvido utilizando o método de Runge-Kutta adaptativo de quarta ordem, e como solução são apresentados os perfis de concentração de gases (hidrogênio, oxigênio e gás carbônico), temperatura nos tubos transparentes do fotobiorreator e a fração mássica das microalgas. A discretização do domínio computacional e a modelagem matemática e numérica tem como base o método de elementos de volume (MEV). Uma expressão do tipo Michaelis-Menten é proposta para modelar a velocidade de produção de H_2 com dependência da inibição pelo oxigênio e enxofre. O ajuste e validação experimental foram realizados com a obtenção experimental do hidrogênio a partir de algas verdes. Constatou-se que a taxa de produção máxima de hidrogênio para a microalga não mutante local *Acutodesmus obliquus* é $1,3 \times 10^{-7}$ s^{-1}, e para a espécie *Chlamydomonas reinhardtii* cepa cc125 é $4,1 \times 10^{-7}$ s^{-1}, sendo que os valores encontrados são 59 vezes e 19 vezes menores, respectivamente, que os publicados para a espécie mutante *Chlamydomonas reinhardtii* cepa cc849. Com os valores ajustados e validados, uma otimização termodinâmica do sistema apresenta um ritmo de processo ideal para um estágio anaeróbico de 11 dias e 13 horas. Consequentemente, após validação experimental para um sistema de produção de H_2 em particular, é razoável estabelecer que o modelo possa ser usado como uma ferramenta eficiente para o projeto térmico, controle e otimização de sistemas FBR para máxima produção de H_2.

Palavras-chave: Modelo matemático. Bio-hidrogênio. Energia Sustentável

ABSTRACT

This Ph.D. thesis deals with the development, adjustment and experimental validation of a general transient regime mathematical model for managing the production of hydrogen derived from microalgae, with dependence on temperature, and on the mass fraction of microalgae, oxygen and carbon dioxide of the culture medium. The software is based on a mathematical and computational model that uses physical principles present in Population Dynamics, Chemical Kinetics, Classic Thermodynamics and empirical correlations of Fluid Mechanics and Mass and Heat Transfer. Thus, it generates a computational mathematical model composed of ordinary differential equations (ODE), whose purpose is to describe the evolution of hydrogen generation in a microalgae cultivation system for compact tubular photobioreactors (FBR) from known initial data. The EDO system is solved using the adaptive Runge-Kutta method of fourth order, and the solution results on the gases concentration profiles (hydrogen, oxygen and carbon dioxide), the temperature at the transparent photobioreactor tubes and the mass fraction of microalgae. Discretization of the computational domain and the mathematical and numerical modeling are based on the volume element method (VEM). An expression of Michaelis-Menten type is suggested to model the H_2 production rate in dependence of the inhibition by oxygen and sulfur. The adjustment and experimental validation were with the experimental hydrogen production from green algae. It was found that the maximum hydrogen production rate for the local non-mutant microalgae *Acutodesmus obliquus* is 1.3×10^{-7} s^{-1}, and for species *Chlamydomonas reinhardtii* strain cc125 is 4.1×10^{-7} s^{-1}, being these values 59 times and 19 times smaller, respectively, than the value published for the mutant species *Chlamydomonas reinhardtii* strain cc849. With the model adjusted and validated, a system thermodynamic optimization pinpoints the ideal process rhythm for an anaerobic stage of 11 days and 13 hours. Consequently, after experimental validation for H_2 production system in this particular set, it is reasonable to establish that the model can be used as an efficient tool for the thermal design, control and optimization of FBR systems for maximum production of H_2.

Key-words: Mathematical Model. Biohydrogen. Sustainable Energy.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – FOTOBIORREATOR TUBULAR COMPACTO NO NPDEAS 14
FIGURA 1.2 – FOTOBIORREATORES EM LAGOA RACEWAY 15
FIGURA 1.3 – GERAÇÃO DE ENERGIA POR MICROALGAS NO NPDEAS 16
FIGURA 2.1 – FONTES DE ENERGIA A PARTIR DE MICROALGAS 21
FIGURA 2.2 – ETAPAS DA BIOFOTÓLISE INDIRETA 24
FIGURA 2.3 – PRODUÇÃO DE H_2 NA MEMBRANA TILACÓIDE 25
FIGURA 2.4 – FASES DE CRESCIMENTO DE MICROALGAS 28
FIGURA 2.5 – VELOCIDADE DE CRESCIMENTO E TEMPERATURA 33
FIGURA 2.6 – VELOCIDADE DE CRESCIMENTO E pH 35
FIGURA 3.1 – FLUXOGRAMA PARA MODELAGEM DE SISTEMA FÍSICOS 40
FIGURA 3.2 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DAS VARIÁVEIS NOS EV.....43
FIGURA 3.3 – ELEMENTO DE VOLUME (EV) TÍPICO 44
FIGURA 3.4 – DIVISÃO DO MEIO DE CULTIVO 51
FIGURA 3.5 – RESERVATÓRIO 53
FIGURA 3.6 – TUBOS TRANSPARENTES 54
FIGURA 3.7 – MICROALGA *Acutodesmus obliquus* 65
FIGURA 3.8 – MICROALGA *Chlamydomonas reinhardtii* 66
FIGURA 3.9 – EXPERIMENTOS PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO.....68
FIGURA 4.1 – MALHA DE 6.048 EV UTILIZADA NA SIMULAÇÃO.....73

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 4.1 – FRAÇÃO MÁSSICA DE H_2 DO FBR.....75
GRÁFICO 4.2 – FRAÇÃO MÁSSICA DE ALGAS DO FBR.....75
GRÁFICO 4.3 – TEMPERATURA DA TUBULAÇÃO SUPERIOR DO FBR 76
GRÁFICO 4.4 – FRAÇÃO MÁSSICA DE CO_2 DO FBR.....76
GRÁFICO 4.5 – FRAÇÃO MÁSSICA DE O_2 DO FBR 76
GRÁFICO 4.6 – GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO EXPERIMENTAL.....78
GRÁFICO 4.7 – CRESCIMENTO DE BIOMASSA EXPERIMENTAL 79
GRÁFICO 4.8 – AJUSTE CRESCIMENTO *Acutodesmus obliquus* 80
GRÁFICO 4.9 – AJUSTE PRODUÇÃO H_2 *Acutodesmus obliquus* 81
GRÁFICO 4.10 – AJUSTE PRODUÇÃO H_2 *Acutodesmus obliquus* 81
GRÁFICO 4.11 – AJUSTE CRESCIMENTO *Chlamydomonas reinhardtii* 83
GRÁFICO 4.12 – AJUSTE PRODUÇÃO H_2 *Chlamydomonas reinhardtii* 84
GRÁFICO 4.13 – VALIDAÇÃO CRESCIMENTO *Acutodesmus obliquus* 85
GRÁFICO 4.14 – VALIDAÇÃO PRODUÇÃO H_2 *Acutodesmus obliquus* 86
GRÁFICO 4.15 – VALIDAÇÃO PRODUÇÃO H_2 *Acutodesmus obliquus* 87
GRÁFICO 4.16 – VALIDAÇÃO CRESCIMENTO *Chlamydomonas reinhardtii*.....88
GRÁFICO 4.17 – VALIDAÇÃO PRODUÇÃO H_2 *Chlamydomonas reinhardtii*.....89
GRÁFICO 4.18 –ENXOFRE E PRODUÇÃO H_2 *Acutodesmus obliquus* 90
GRÁFICO 4.19 –ENXOFRE E MÁXIMO H_2 *Acutodesmus obliquus* 91
GRÁFICO 4.20 –OTIMIZAÇÃO CICLO ANAERÓBICO *Acutodesmus obliquus* 92

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – PODER CALORÍFICO DE COMBUSTÍVEIS (25ºC e 1 atm) 18
TABELA 2.2 – DENSIDADES ENERGÉTICAS 19
TABELA 2.3 – PROCESSOS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO 22
TABELA 2.4 – VELOCIDADE DE CRESCIMENTO E RADIAÇÃO SOLAR 31
TABELA 3.1 – COMPONENTES DE 1 LITRO DE MEIO TAP 69
TABELA 3.2 – COMPONENTES DE 1 LITRO DE MEIO CHU 69
TABELA 4.1 – VALORES UTILIZADOS PARA A SIMULAÇÃO INICIAL 73
TABELA 4.2 –VALORES DE AJUSTE DE ε_{alga} PARA *Acutodesmus obliquus* 80
TABELA 4.3 –VALORES DE AJUSTE DE ε_{H2} PARA *Acutodesmus obliquus* 82
TABELA 4.4 – VALORES DE AJUSTE DE ε_{alga} PARA *Chlamydomonas reinhardtii* . 83
TABELA 4.5 –VALORES DE AJUSTE DE ε_{H2} PARA *Chlamydomonas reinhardtii* ... 84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASME	-	Amercian Society of Mechanical Engineers – Sociedade Americana de Engenheiros Mecânicos
ATP	-	Adenosina Trifosfato
EV	-	Elemento de Volume
FBR	-	Fotobiorreator
ITS	-	Internal Transcribed Spacer – Espaçador Transcrito Interno
MEV	-	Método de Elementos de Volume
NADP	-	Fosfato de Dinucleotídeo de Adenina e Nicotinamida
NADPH	-	Fosfato de Dinucleotídeo de Adenina e Nicotinamida Hidrogenado
NPDEAS	-	Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Auto-Sustentável
PAR	-	Photosynthetically Active Radiation - Radiação Fotossinteticamente Ativa
PS	-	Fotossistema
rDNA	-	Ribosomal DNA - Ácido Desoxirribonucleico Ribossômico
RSS	-	Residual Sum of Squares – Soma Residual dos Quadrados
VTK	-	Visualization Toolkit

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Parâmetro exponencial de fotoinibição, adimensional
A	Área da parede do tubo, m^2
A_1	Fatores de frequência ou pré-exponencial, h^{-1}
A_2	Fatores de frequência ou pré-exponencial, h^{-1}
b	Parâmetro exponencial de fotoinibição, adimensional
c	Parâmetro exponencial de fotoinibição, adimensional
C	Concentração de compostos, g m^{-3}
C_0	Concentração inicial de microalgas, g m^{-3}
C_{CO2}	Concentração de dióxido de carbono, g m^{-3}
C_{Ei0}	Concentração de nitrogênio no meio de cultivo, g m^{-3}
C_{Ej0}	Concentração de fósforo no meio de cultivo, g m^{-3}
c_f	Calor específico do fluido, J kg^{-1} K^{-1}
$C_{G,O2}$	Concentração de O_2 na fase gasosa, mol m^{-3}
C_{O2}	Concentração de CO_2, g m^{-3}
C^*_{O2}	Concentração de CO_2 na fase gasosa, mol m^{-3}
c_w	Calor especídico da parede do tubo, J kg^{-1} K^{-1}
dia	Dia contado de 1 até 360
D_0	Dia inicial de simulação
D_f	Dia final de simulação
D_H	Distância entre os tubos na horizontal, m
D_V	Distância entre os tubos na vertical, m
D_{O2}	Difusividade do O_2 na fase líquida, m^2 s^{-1}
$D_{O2,G}$	Difusividade do O_2 na fase gasosa, m^2 s^{-1}
E_a	Energia de ativação, kcal mol^{-1}
E_b	Energia de ativação, kcal mol^{-1}
G_i	Radiação incidente por unidade de área, W m^{-2}
G_n	Energia radiante incidente sobre uma superfície na terra, W m^{-2}
G_0	Constante solar, W m^{-2}
H^+	Concentração de íons de hidrogênio
h_e	Coeficiente de troca térmica por convecção entre a parede externa do tubo e o ar do ambiente, W m^{-2} K^{-1}

h_i	Coeficiente de troca térmica por convecção entre o fluido e a parede interna do tubo, W m^{-2} K^{-1}
hora	Hora contada de 0 h até 24 h
I	Radiação solar local, W m^{-2}
I_0	radiação solar na superfície do meio de cultivo, W m^{-2}
I_{av}	Radiação solar média no meio de cultivo, W m^{-2}
I_k	parâmetro de afinidade da microalga com a radiação solar, W m^{-2}
K_a	Coeficiente de absorção,m^2 g^{-1} biomassa
K_i	Parâmetro de inibição, admensional
K_S	Parâmetro de saturação, g m^{-3}
$L_{T.transp}$	Comprimento total dos tubos transparentes, m
$L_{T.opaque}$	Comprimento total dos tubos opacos, m
m	Taxa de manutenção, h^{-1}
m_a	Massa relativa de ar, adimensional
m_f	Massa do meio liquido de cultivo (fluido), kg
m_w	Massa da parede do tubo, kg
$\dot{m}$	Vazão mássica, kg h^{-1}
$\dot{m}_{CO_2}$	Vazão de CO_2, g m^{-3} h^{-1}
$\dot{m}_{H_2O}$	Vazão de H_2O, g m^{-3} h^{-1}
$\dot{m}_{inóculo}$	Vazão de entrada de inóculo, no inicio do cultivo, g m^{-3} h^{-1}
$\dot{m}_N$	Vazão de nitrogênio, g m^{-3} h^{-1}
$\dot{m}_P$	Vazão de fósforo, g m^{-3} h^{-1}
$\dot{m}_{outros}$	Vazão de outros nutrientes, g m^{-3} h^{-1}
$\dot{m}_{O_2}$	Vazão de O_2, g m^{-3} h^{-1}
N_{col}	Número de colunas de tubos
N_{lin}	Número de linhas de tubos
neb	Nebulosidade do céu
$\dot{n}$	Vazão molar da fase gasosa, mol s^{-1}
p	Caminho da radiação solar dentro do fotobiorreator até um determinado ponto, m
$\dot{Q}$	Taxa de transferência de calor entre a parede do tubo e o fluido,W

$\dot{Q}_{ar}$	Taxa de transferência de calor entre a parede do tubo e o ar do ambiente, W
$\dot{Q}_{rad}$	Taxa de transferência de radiação solar nas paredes dos tubos,W
R	Raio do tubo, m
R_g	Constante geral dos gases, K
Rad_{dir}	Radiação solar direta, W m^{-2}
Rad_{dif}	Radiação solar difusa, W m^{-2}
R_{O2}	Velocidade de reação do O_2, mol m^{-3} s^{-1}
S	Distância de um ponto interno até a parede interna do tubo, m
t	tempo, h
t_0	Hora inicial da simulação, h
t_f	Hora final da simulação, h
T	Temperatura, K
$T_{f,0}$	Temperatura inicial do fluido, K
T_{opt}	Temperatura ótima, K
T_{sup}	Limite superior para a Temperatura , K
T_{inf}	Limite inferior para a Temperatura, K
T_∞	Temperatura do ambiente, K
$u_{G,x}$	Velocidade superficial da fase gasosa na direção x, m s^{-1}
v	Velocidade do ar ambiente, m s^{-1}
V	Volume no sistema, m^3
V_f	Volume do fluido no EV, m^3
y	Fração mássica de componente, $kg_{componente}/kg_{meio}$
Y	Concentração de substrato, g m^{-3}
Y_b	Parâmetro de absorção da alga em relação à luz, m^2 g^{-1} biomassa
y_{O2}	Fração molar de O_2 na fase gasosa
Y'_p	Parâmetro de absorção da alga em relação à luz, m^2 g^{-1} biomassa
ε	Coeficiente de ajuste
φ	Ângulo do caminho da luz com a linha que corta o centro do tubo
μ	Taxa específica de crescimento, h^{-1}
μ_{max}	Taxa específica de crescimento máxima, h^{-1}
ρ_f	Massa específica do fluido, kg m^{-3}
τ_a	Coeficiente de transmissão para massa de ar unitária, W m^{-2}

Subscrito

alga	Microalga
b	Parede inferior
CO_2	Gás carbônico
e	Parede leste
f	Fluido
H_2	Hidrogênio
i	Interno
max	Máximo valor
N	Nitrogênio
n	Parede norte
O_2	Oxigênio
P	Fósforo
S	Enxofre
s	Parede sul
SO_4	Sulfato
t	Parede superior
w	Parede oeste

Sobrescrito

(n)	posição n
(j)	Posição j

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 13
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO E MOTIVAÇÃO 13
1.2 ORGANIZAÇÃO DA TESE 17
2 REVISÃO DE LITERATURA 18
2.1 HIDROGÊNIO COMO FONTE DE ENERGIA 18
2.2 MICROALGAS 19
2.3 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO PELAS MICROALGAS 21
2.4 CULTIVO DE MICROALGAS NO NPDEAS 26
2.5 MODELAGEM MATEMÁTICA 27
2.6 OBJETIVOS 39
2.6.1 OBJETIVO GERAL 39
2.6.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 39
3 MATERIAL E MÉTODOS 40
3.1 MODELAGEM MATEMÁTICA 40
3.1.1 MODELO DE ELEMENTOS DE VOLUME – MEV 41
3.1.2 MODELO MATEMÁTICO – CONSERVAÇÃO DE ENERGIA 43
3.1.3 MODELO MATEMÁTICO – CONSERVAÇÃO DE ESPÉCIES 50
3.2 APLICATIVO COMPUTACIONAL E MÉTODO NUMÉRICO 63
3.3 OBTENÇÃO EXPERIMENTAL DO HIDROGÊNIO DE ALGAS VERDES 65
3.4 AJUSTE E VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO 70
3.5 ANÁLISE PARAMÉTRICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE H_2 71
3.5.1 ANÁLISE DO IMPACTO DO ENXOFRE 71
3.5.2 OTIMIZAÇÃO DE TEMPO DE CICLO ANAERÓBICO 72
4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS 73
4.1 VALORES INICIAIS DO MODELO MATEMÁTICO 73
4.2 RESULTADOS INICIAIS DO APLICATIVO COMPUTACIONAL 75
4.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS 77
4.4 AJUSTE E VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL 79
4.4.1 AJUSTE PARA A ESPÉCIE Acutodesmus obliquus 79
4.4.2 AJUSTE PARA A ESPÉCIE *Chlamydomonas reinhardtii* cepa cc125 82
4.4.3 VALIDAÇÃO PARA A ESPÉCIE *Acutodesmus obliquus* 85
4.4.4 VALIDAÇÃO PARA A ESPÉCIE *Chlamydomonas reinhardtii* cepa cc125 87

4.5 ANÁLISE PARAMÉTRICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE H_2.....89
4.5.1 ANÁLISE DO IMPACTO DO ENXOFRE 90
4.5.2 OTIMIZAÇÃO DE TEMPO DE CICLO ANAERÓBICO 91
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS 93
5.1 CONCLUSÕES.....93
5.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....94
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 96

1 INTRODUÇÃO

No mundo moderno nada seria possível sem energia. A energia possui uma função primordial no desenvolvimento e progresso de todas as nações, chegando-se ao pináculo do próprio progresso de uma nação poder ser estimado qualitativamente em termos de quanta energia a mesma consome. Nessa vertente, em função da escassez das fontes energéticas tradicionais e do crescente debate ambiental, a humanidade confronta-se com uma grande questão: como obter energia de forma limpa e sustentável, com a estimativa de que até 2050 a demanda presente no início do século dobre de valor? (BASIL *et al.*, 2016).

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO E MOTIVAÇÃO

O petróleo e seus derivados são as principais fontes de energia utilizadas atualmente. Porém, o uso excessivo de combustíveis fósseis pode trazer como consequência o esgotamento dessa fonte de energia, bem como o aumento dos impactos ambientais negativos promovidos pelos gases gerados em sua combustão. (KAPDAN e KARGI, 2006). Ademais, o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) possui meta de estabilizar as concentrações de CO_2 abaixo de 500 partes por milhão, bem como limitar a elevação global de temperatura a 2°C acima dos níveis pré-industriais. (BALL e WIETSCHEL, 2009). Assim, diante da crescente necessidade energética e da questão ambiental, as energias renováveis são consideradas uma opção atrativa pois elas substituem os combustíveis fósseis, bem como a tecnologia para sua obtenção tem melhorando substancialmente. (JAMIL *et al.*, 2016).

Entre as principais soluções de possíveis fontes de energia alternativas (bioenergia, nuclear, térmica, solar e eólica), a solução bioenergética tem a vantagem de explorar o grande espectro de substratos orgânicos (incluindo dejetos e contaminantes tóxicos), enquanto ao mesmo tempo fixa o carbono e gera diferentes tipos de valiosos metabólitos e carreadores energéticos. (TRAD *et al*., 2015). Nesse contexto, as algas possuem um grande potencial como fontes de energia renováveis. (CHERAD *et al.*, 2016; MILLEDGE, 2011; PIENKOS e DARZINS, 2009; BRENNAN e OWENDE, 2010). Uma elevada gama de biocombustíveis tais como bio-óleo, -diesel,

-etanol, -metano, -hidrogênio, -gás e -carvão podem ser obtidos de biomassa de algas fazendo uso de tecnologias de conversão multidisciplinares. (SUGANYA *et al.*, 2016).

As microalgas podem ser cultivadas em fotobiorreatores (FBRs) fechados (FIGURA 1.1) ou em sistemas abertos (tanques, piscinas ou lagoas de corrida) como mostra a FIGURA 1.2. Uma vez que as lagoas de corrida são menos produtivas e necessitam de extensa área de terra, os FBRs parecem ser melhores candidatos à produção industrial de biocombustíveis de microalgas no futuro. (VARGAS *et al.*, 2012).

FIGURA 1.1 – FOTOBIORREATOR TUBULAR COMPACTO NO NPDEAS

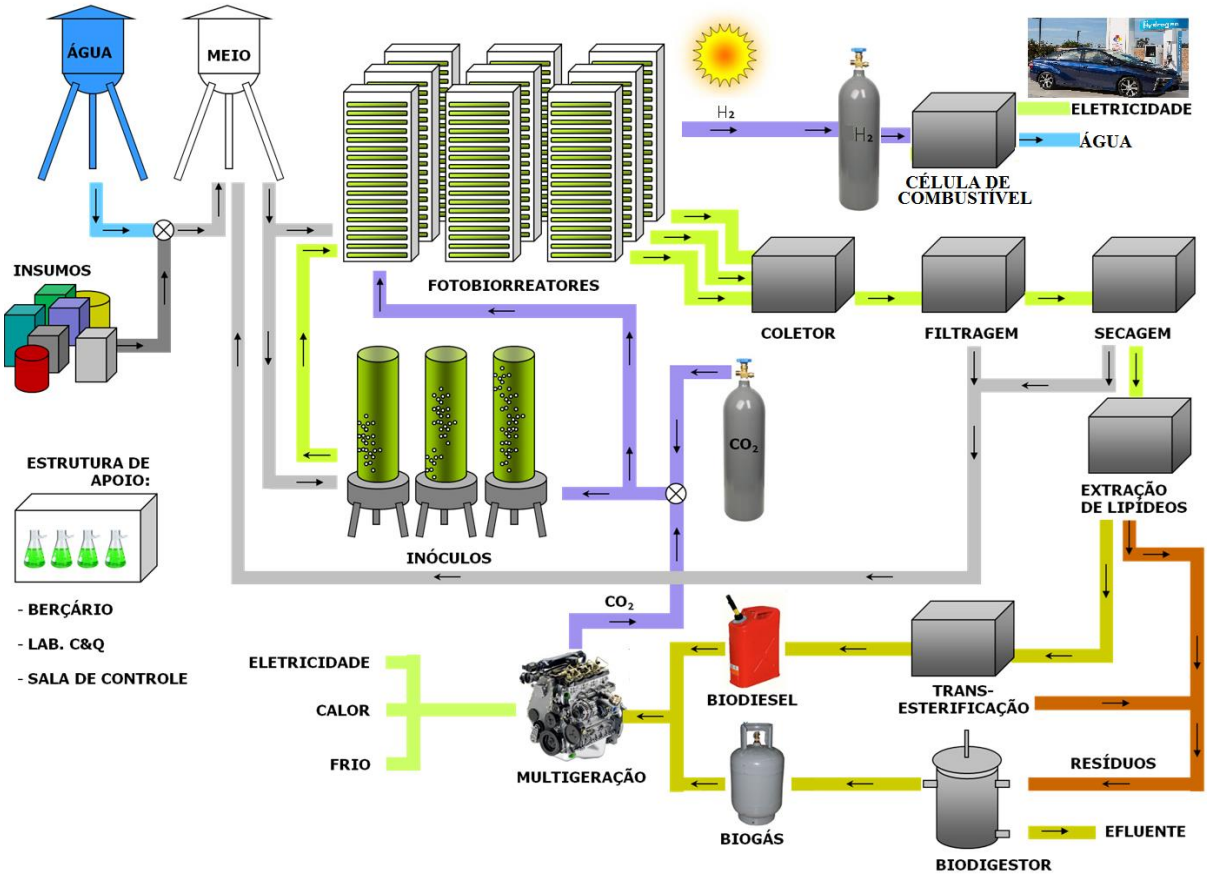
FONTE: NPDEAS (2016).

FIGURA 1.2 – FOTOBIORREATORES EM LAGOA RACEWAY

Fonte: fabiangarciasc.nmsu.edu (2016).

A ideia na utilização de microalgas em FBR fechados é a de viabilizar um prédio autossustentável, no qual a energia utilizada seria oriunda do biodiesel, biogás e hidrogênio produzido pelo próprio NPDEAS, como mostra o fluxograma da FIGURA 1.3. Representado pela linha violeta superior de gases, o gás hidrogênio (H_2) é produzido pelo FBR na interrupção de fornecimento de agentes como o oxigênio (O_2) e composto sulfonados, podendo ser diretamente armazenado ou ser utilizado para a geração de água e energia com a utilização de células de combustível. Já os gases oriundos da queima do biodiesel (CO_2) são misturados ao ar de entrada do fotobiorreator empregado no cultivo de microalgas, sendo utilizados para o crescimento da biomassa. Pela linha verde que sai do FBR em direção ao coletor observa-se que a biomassa de microalgas é coletada do fotobiorreator, e o restante do meio é novamente utilizado nos próximos cultivos como mostra a linha inferior que sai da filtragem. A linha amarela inferior esquerda após a extração de lipídeos mostra o óleo extraído da biomassa microalgal e usado para obtenção de biodiesel, que é então usado como combustível para um sistema trigerador instalado no prédio, fechando o ciclo de reaproveitamento energético. Os restos sólidos da extração do óleo também são reaproveitados em um processo de biodigestão, como mostrado pela linha inferior direita após a extração de lipídeos, que gera biogás, composto principalmente de metano, que também pode ser utilizado como combustível para geração de energia elétrica.

FIGURA 1.3 – GERAÇÃO DE ENERGIA POR MICROALGAS NO NPDEAS



Fonte: Adaptado de SATYANARAYANA, MARIANO e VARGAS (2011)

No contexto de produção de energia por microalgas, o bio-hidrogênio apresenta-se como um excelente carregador sintético de energia devido ao seu baixo peso molecular, abundância e produto de oxidação ambientalmente benigno, estimando-se que a produção de hidrogênio através da biomassa torne-se o método de produção mais barato e mais viável economicamente. (SHARMA; GHOSHAL, 2015). Considerando esse aspecto, a produção de hidrogênio surge como alternativa para substituir os combustíveis derivados do petróleo, pois há geração apenas de energia e vapor de água na sua combustão. (BALL; WIETSCHEL, 2009, VAN GINKEL *et al.*, 2001). Além disso, o hidrogênio apresenta um alto poder calorífico, sendo perfeitamente adequado a substituir os combustíveis fósseis. Em complemento, o bio-hidrogênio tem entre as melhores flexibilidades em relação ao custo de produção da biomassa. (LEE, 2016). Por fim, observa-se na última década uma ampliação do interesse em conversão de poluentes orgânicos em bio-hidrogênio e outros produtos. (ANITHA *et al.*, 2015; THLIVEROS *et al.*, 2014).

Portanto, o sistema físico em análise diz respeito ao processo de produção de hidrogênio por biofotólise indireta em FBR tubulares compactos, mais especificamente em uma nova concepção de FBR proposta por Vargas *et al.* (2012). Estes tipos de FBR oferecem uma excelente estrutura para medir a produção do cultivo em um ambiente parcialmente controlado. (SATYANARAYANA *et al*., 2011). A produção de hidrogênio depende principalmente da espécie de microalga, ritmo de produção entre os ciclos aeróbico/anaeróbico, geometria do FBR, radiação solar recebida, nutrientes e concentrações dissolvidas de gases CO_2, SO_4 e O_2. Nesse contexto, simulações possuem a vantagem de: (i) Acelerar os processos temporais, permitindo ao pesquisador rapidamente investigar o efeito de alterações estruturais em metodologias que levariam dias ou meses; (ii) Estudar geometrias complexas que seriam difíceis e dispendiosas de se implementar; e (iii) Serem utilizadas para otimização e análise de efeitos sem a necessidade de construção ou alteração de protótipos físicos. (ZEIGLER *et al.*, 2000). Destarte, modelos matemáticos preditivos devidamente validados podem ser utilizados para a otimização de fatores geométricos e de gases/nutrientes, assim obtendo-se as melhores condições temporais rítmicas para a maximização da produção de biomassa e seu produto almejado: o bio-hidrogênio.

1.2 ORGANIZAÇÃO DA TESE

A tese está organizada a partir da contextualização e motivações descritas neste Capítulo 1. O Capítulo 2 contém a revisão bibliográfica. O Capítulo 3 apresenta a modelagem matemática do fotobiorreator pelo método de elementos de volume (MEV), proposto por Vargas et al. (2001), para produção de microalgas e de bio-hidrogênio, bem como apresenta os métodos utilizados para ajuste, validação e análise do modelo em relação à dependência de enxofre e de ritmo de processo ótimo. O Capítulo 4 apresenta os valores experimentais, bem como apresenta o resultado dos ajustes, validações e análises paramétricas da produção de H_2. Finalmente, o Capítulo 5 apresenta as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 HIDROGÊNIO COMO FONTE DE ENERGIA

O hidrogênio é considerado uma alternativa atrativa e versátil aos combustíveis fósseis, em função de seu elevado potencial energético por unidade de massa, bem como em função do reduzido impacto ambiental em seu uso. (BAKKER *et al.*, 2012; FERNANDES *et al.*, 2013; BOBOESCU *et al.*, 2016). A Tabela 2.1 mostra seu aspecto energético comparativamente a outros combustíveis (hidrocarbonetos).

TABELA 2.1 – PODER CALORÍFICO DE VÁRIOS COMBUSTÍVEIS (25ºC e 1 atm)

Combustível	Poder Calorífico Superior	Poder Calorífico Inferior
Hidrogênio	141,86 MJ/kg	119,93 MJ/kg
Metano	55,53 MJ/kg	50,02 MJ/kg
Propano	50,36 MJ/kg	45,60 MJ/kg
Gasolina	47,50 MJ/kg	44,50 MJ/kg
Gasóleo	44,80 MJ/kg	42,50 MJ/kg
Metanol	19,96 MJ/kg	18,05 MJ/kg

FONTE: BEJAN (1988).

O hidrogênio gasoso é mais seguro de manusear do que o gás natural, sendo aceito como ambientalmente correto, fonte de energia renovável e alternativa para os combustíveis fósseis, pois não contribui para o efeito estufa. Ao sofrer oxidação, produz somente água, podendo ser usado diretamente em motores a combustão interna, ou em células de combustível para gerar energia elétrica. Seu maior produtor é a indústria do petróleo pela reforma de vapor, e seus maiores usuários são as indústrias de petróleo e de fertilizantes, que consomem 37% e 50% da produção mundial total, respectivamente. (MOMIRLAN; VEZIROGLU, 2002). Nos últimos dez anos, observa-se um aumento anual das vendas de 5%, o que está relacionado ao uso em refinarias devido às maiores exigências para a qualidade do combustível. A produção de hidrogênio atualmente é oriunda do gás natural (40%), óleos pesados e nafta (30%), carvão (18%), e eletrólise da água (4%). (SUZUKI, 1982; NATH, 2003).

Neste cenário, o bio-hidrogênio tem se tornado atrativo devido ao seu potencial como alternativa sustentável aos métodos convencionais de produção de H_2. Em complemento, atuais avanços nas pesquisas em áreas tais como produção,

armazenamento e distribuição de hidrogênio tem melhorado significativamente a tecnologia do “estado da arte” na obtenção e utilização do hidrogênio, cada vez mais aproximando o cenário de produção e utilização do hidrogênio em larga escala. (BAKKER *et al.*, 2012, FERNANDES *et al.*, 2013). Em complemento, processos de separação do hidrogênio de atmosferas ricas em gás carbônico, como é o caso da geração de bio-hidrogênio, com a utilização de peneiras de fibras de carbono do tipo CFCMS (*Carbon fiber composite molecular sieve*) e GAC (*Granular Activated Carbon*) tem se mostrado promissores e de baixo custo. (BURCHELL *et al.*, 1997; CHAUBEY *et al.*, 2013).

Em relação às desvantagens no uso de hidrogênio, conforme Tabela 2.2, o H_2 possui baixa densidade energética em sua forma natural gasosa (2,8 Wh/L). Portanto, os maiores custos do hidrogênio estão associados à sua compressão e a seu armazenamento seguro a elevadas pressões, sendo essas as principais variáveis associadas à baixa eficiência energética do uso do hidrogênio para transporte de energia. (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2006).

TABELA 2.2 – DENSIDADES ENERGÉTICAS

Composto	Energia Específica	Densidade Energética
Hidrogênio pressão ambiente	141,86 MJ/kg	2,8 Wh/L
Hidrogênio a 690 bar, 15ºC	141,86 MJ/kg	1250,0 Wh/L
Hidrogênio líquido a -240 ºC	141,86 MJ/kg	2358,6 Wh/L
Metano pressão ambiente	55,60 MJ/kg	10,5 Wh/L
Gás Natural pressão ambiente	53,60 MJ/kg	10,1 Wh/L
Gasolina pressão ambiente	47,50 MJ/kg	9500,0 Wh/L

FONTE: https://energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f12/fcm01r0.pdf (2001).

2.2 MICROALGAS

Segundo Peter H. Raven em seu curso de biologia vegetal, o termo microalgas engloba microrganismos algais com clorofila *a* e outros pigmentos fotossintéticos, os quais são capazes de realizar a fotossíntese oxigênica, e sua caracterização (sistemática) implica a consideração de uma série de critérios. (RAVEN *et al.*, 2001). As micrófitas ou microalgas são algas microscópicas, tipicamente encontradas em água doce ou salgada, podendo viver na coluna aquática ou em sedimentos. São

espécies unicelulares que existem individualmente ou em grupos. Podem variar desde unidades a centenas de micrometros. (THURMAN, 1997). Tradicionalmente são classificadas segundo o tipo de pigmento, natureza química dos produtos de reserva, parede celular ou por critérios citológicos e morfológicos. (TOMASELLI, 2004).

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

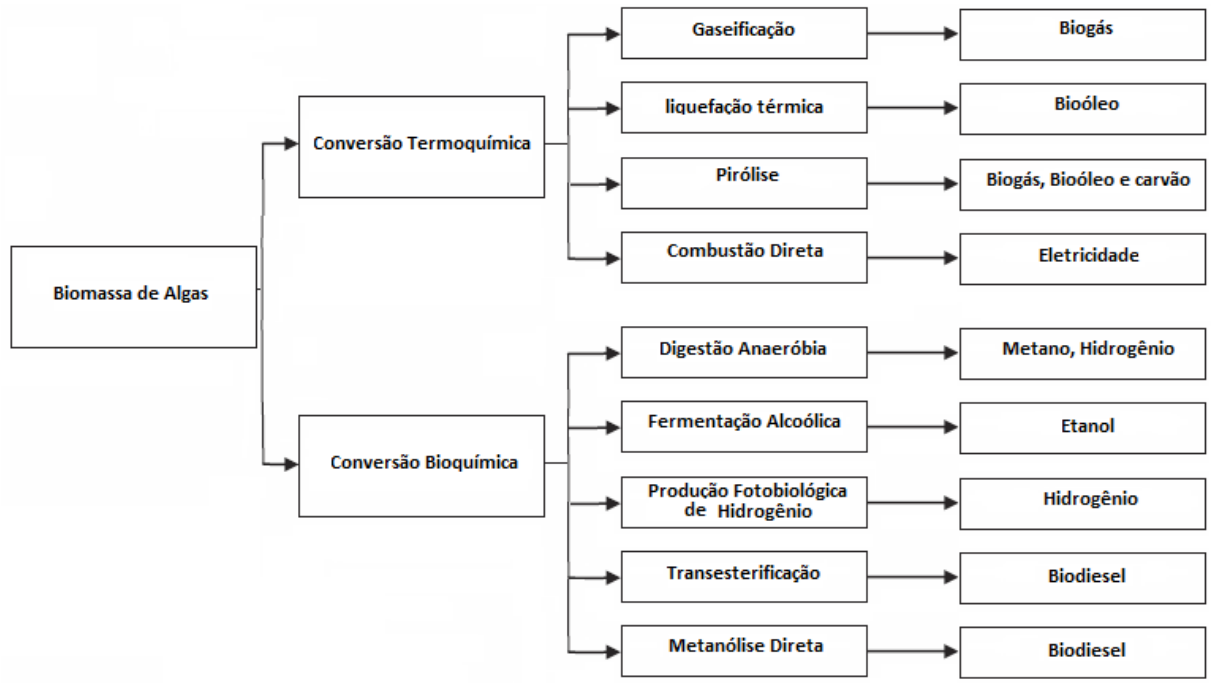
O número exato de espécies de microalgas ainda é desconhecido. Atualmente são encontradas citações relatando que podem existir entre 200.000 até alguns milhões de representantes deste grupo. Tal diversidade também se reflete na composição bioquímica e, desta forma, as microalgas são fonte de uma quantidade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

As microalgas são as principais responsáveis pela absorção biológica do CO_2 atmosférico nos oceanos que cobrem 3/4 da superfície do globo terrestre, uma vez que estão presentes em grande quantidade na superfície dos oceanos. (FALKOWSKI; RAVEN, 1997). Uma parte do CO_2 absorvido pelas microalgas é transferido para o fundo oceânico num processo conhecido como “bomba biológica”. (LALLI; PARSONS, 1993). Este processo, juntamente com a difusão direta do CO_2 para a água, impede que o acúmulo de gases do “efeito estufa” seja ainda maior.

Outra aplicação das microalgas é no tratamento de águas residuais. As águas residuais que resultam das atividades humanas incluem detergentes, óleos, pesticidas e metais pesados, entre outros constituintes. Estes compostos são substâncias consideradas perigosas, devido à sua alta toxicidade e devem ser retirados do meio ambiente. As microalgas: i) fornecem O_2 às bactérias, tornando a sua atividade de degradação biológica mais eficiente; ii) removem nutrientes, como o nitrogênio e fósforo, responsáveis pela eutrofização de meios hídricos, além de removerem alguns metais pesados e microrganismos patogênicos. (MAYO; NOIKE, 1994).

No entanto, o enfoque energético está entre as aplicações das microalgas de maior relevância para o presente trabalho, uma vez que podem gerar energia de diferentes formas, tais como: queima da biomassa, hidrogênio, biodiesel e biogás. A atenção das indústrias tem se voltado cada vez mais para o ramo de biodiesel derivado de microalgas, pois além de ecologicamente correto, as algas têm um potencial maior do que as culturas tradicionais (oleaginosas), oferecendo um rendimento satisfatório em curto espaço de tempo. Uma elevada gama de biocombustíveis tais como bio-óleo, -diesel, -etanol, -metano, -hidrogênio, -gás e -carvão podem ser obtidos de biomassa de algas fazendo uso de tecnologias de conversão multidisciplinares, conforme pode ser observado na FIGURA 2.1.

FIGURA 2.1 – FONTES DE ENERGIA A PARTIR DE MICROALGAS



Fonte: Adaptado de SUGANYA *et al.* (2016)

2.3 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO PELAS MICROALGAS

Vários métodos podem ser atualmente empregados para a produção de hidrogênio, conforme pode ser observado pela Tabela 2.3. Já o bio-hidrogênio é o hidrogênio produzido através de processos biológicos, sendo um co-produto natural, porém transitório, de várias reações bioquímicas microbiais, principalmente em processos de fermentação anaeróbica. (TAMAGNINI *et al.*, 2003).

TABELA 2.3 – PROCESSOS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Processo	Substrato	Máxima Eficiência	Co-produtos
Eletrólise	H_2O e eletricidade	70%	Somente H_2
Reforma a seco de metano	Metano, glicerol, álcoois, polióis, açucares e ácidos orgânicos	85%	CO, CO_2, cadeias carbônicas C10–C22 e H_2
Reforma Aquosa	Glicerol, álcoois, polióis, açucares e ácidos orgânicos	75%	NO, NO_2 e H_2
Biofotólise Indireta	**H_2O e luz solar**	**0,5%**	**Somente Bio-H_2**
Foto-fermentação	Glicose, glicerol, álcoois, ácidos orgânicos e luz solar	80%	Antioxidantes, ácidos graxos, polissacarídeos, glicerol, antibióticos, CO_2 e Bio-H_2
Fermentação escura	Biomassa	80%	Ácidos orgânicos, CO_2 e Bio-H_2
Células eletrolíticas microbianas	Celulose, glicose, butirato, lactose, propionato, etanol ou acetato e eletricidade	91%	CO_2 e Bio-H_2

FONTE: Adaptado de BICAKOVA e STRAKA (2012); AZWAR *et al.* (2014) e BOBOESCU *et al.*, (2016).

O processo a ser utilizado no presente trabalho é a biofotólise indireta. Neste processo as algas fazem uso de suas características genéticas, metabólicas e enzimáticas necessárias para foto-produzir o gás hidrogênio. (GHIRARDI *et al.*, 2000, KIM *et al.*, 2014). Existem dois métodos clássicos para a produção fotossintética de H_2 pelas microalgas: biofotólise direta e indireta.

A produção de hidrogênio por biofotólise direta pode ser definida como a dissociação da molécula de água por ação da energia luminosa. Este processo ocorre naturalmente durante a fotossíntese em algas verdes, convertendo duas moléculas de água em gases oxigênio e hidrogênio ($2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$) quando submetidas a condições especiais. (MELIS *et al.*, 2000; MELIS; HAPPE, 2001). Cultivos da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* privados de nutrientes sulfurados apresentaram capacidade de produção de hidrogênio em situação anaeróbica (MELIS *et al.*, 2000;

MELIS; HAPPE, 2001), uma vez que a enzima hidrogenase (com elétrons carreados pela proteína ferredoxina-Fd), responsável pelo processo de produção do hidrogênio ($2H^+ + 2Fd^- \rightarrow H_2 + 2Fd$), tem sua atividade inibida pela presença de oxigênio no meio. O oxigênio fotossinteticamente produzido inibe a enzima hidrogenase, assim estagnando a produção de gás hidrogênio. (CANTREL *et al.*, 2008, AKKERMAN *et al.*, 2002, MELIS; HAPPE, 2001). Esse processo de produção se torna limitado com o tempo, pois a produção de hidrogênio inicia seu decaimento após aproximadamente 60 h do início da segunda fase. (MELIS, 2002). Portanto, trata-se de um processo autolimitado, com pequena produção de bio-hidrogênio.

Na biofotólise indireta, o problema da sensibilidade do processo de evolução do H_2 ao O_2 é minimizado através da separação das etapas de produção de H_2 e de O_2 (DAS; KHANNA; VEZIROĞLU, 2008), com produção fotossintética de oxigênio e a geração do gás hidrogênio temporalmente separadas. (GHIRARDI *et al.*, 2000, GOMES *et al.*, 2015).

Assim, o CO_2 é fixado intermitentemente e liberado, servindo como carregador de elétrons entre a reação de produção de O_2 (quebra da água) e as reações catalisadas pela enzima hidrogenase que é sensível ao O_2. Desta maneira, as algas passam por um ciclo de fixação do CO_2 em carboidratos (amido, glicogênio) seguido por sua conversão em H_2, em presença de luz (elevada eficiência) ou sem luz (fermentação com baixa eficiência).

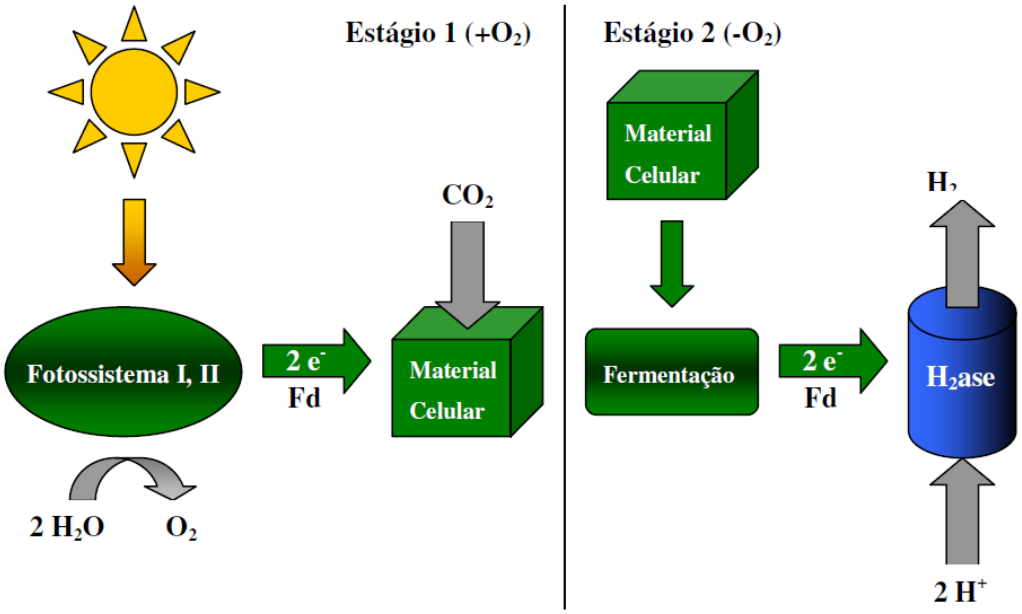
Em uma típica biofotólise indireta, representada pela FIGURA 2.2, a produção de hidrogênio pode ser representada pelas seguintes reações:

Estágio 1 (aeróbico): $6\ H_2O + 6\ CO_2 + \text{energia luminosa} \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2$

Estágio 2 (anaeróbico): $C_6H_{12}O_6 + 2\ H_2O \rightarrow 4H_2 + 2CH_3COOH + 2CO_2$

$2CH_3COOH + 4\ H_2O + \text{energia luminosa} \rightarrow 8\ H_2 + 4\ CO_2$

FIGURA 2.2 – ETAPAS DA BIOFOTÓLISE INDIRETA



Fonte: adaptado de Hallenbeck e Benemann (2002)

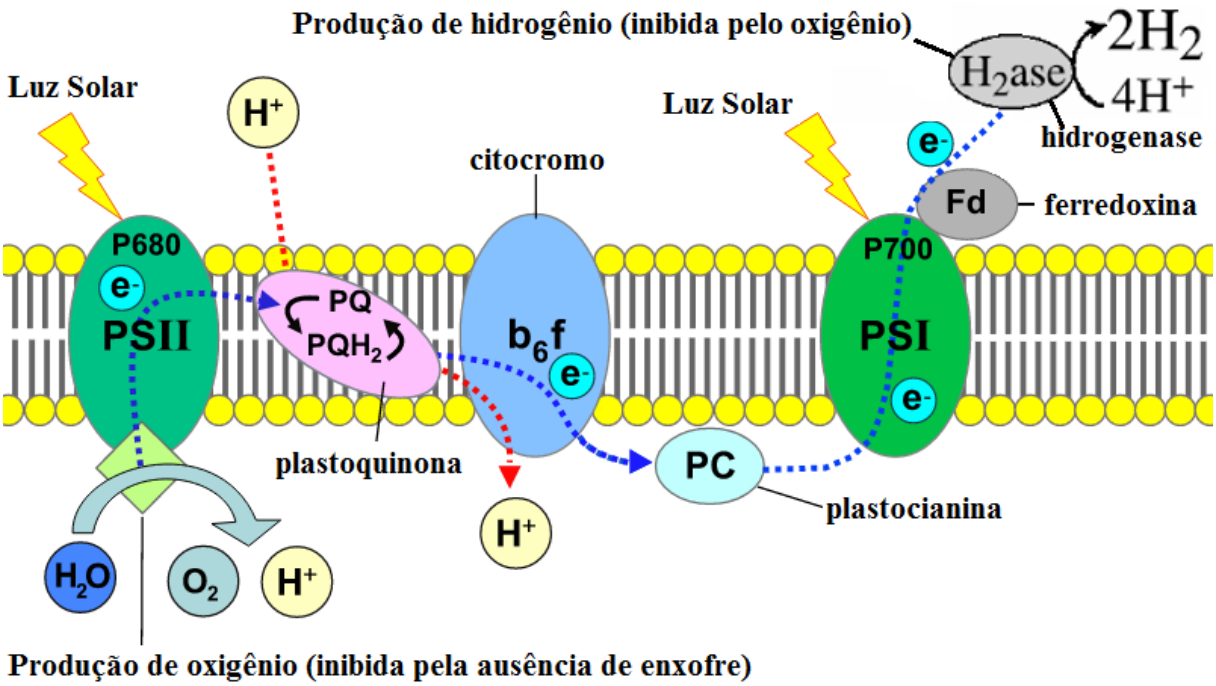
No primeiro estágio ocorre o crescimento convencional de algas por meio de fotossíntese. Já durante o segundo estágio as algas são privadas de enxofre e oxigênio, assim induzindo condições anaeróbicas que estimulam produção de hidrogênio. (MELIS; HAPPE, 2001). Sob condições anaeróbicas o hidrogênio é produzido pelas algas como um doador de elétrons no processo de fixação do CO_2 que é desenvolvido tanto na presença como na ausência de luz. (GREENBAUM, 1988). Durante a fotossíntese a alga converte moléculas de água em íons de hidrogênio e oxigênio: O íon de hidrogênio é então convertido pela enzima hidrogenase em gás hidrogênio sob condições anaeróbicas. (CANTREL *et al.*, 2008).

Benemann (1998; 2000) reporta que após a acumulação de carboidratos, as células devem ser removidas da lagoa de cultivo ou fotobiorreator 1 (em condições aeróbicas do estágio 1) para um fotobiorreator 2 (em condições anaeróbicas do estágio 2, i.e., sem injeção de ar – um ambiente eventualmente sem O_2 e SO_4), concentradas se necessário e, através do uso do O_2 pela respiração, o meio se torna anaeróbico e ativa e induz a enzima hidrogenase. A evolução do hidrogênio então se inicia, primeiro no escuro através de fermentações endógenas, e a seguir dirigidas pelo transporte de elétrons pela luz para converter os carboidratos remanescentes

armazenados e produtos da fermentação (e.g. acetato) para H_2. As células depletadas são então reutilizadas para ciclos adicionais de fixação de CO_2 e produção de H_2.

Conforme se observa no diagrama da membrana tilacóide do cloroplasto, FIGURA 2.3, durante a fotossíntese normal a água é clivada, formando O_2 que é utilizado na respiração e com liberação para o meio de 2H+ que atravessam a membrana do tilacóide pela ATP sintase, obedecendo ao gradiente eletroquímico, e ainda $2e^-$ que passam pelo fotossistema 2 (PSII) e fotossistema 1 (PSI), sendo captados pela ferredoxina. Na produção de H_2, os elétrons captados pela ferredoxina ao final dos fotossistemas são utilizados pela enzima Fe-hidrogenase para a formação de H_2 com a utilização dos H^+ resultantes da quebra da molécula de água. Todo O_2 produzido pelas microalgas durante esse processo deverá ser consumido pelo cultivo através da respiração celular, uma vez que o oxigênio é um forte inibidor da atividade da enzima Fe-hidrogenase. (WU *et al.*, 2010). A ausência de enxofre do meio é justificada para diminuir a atividade do segundo fotossistema (PSII), resultando em menor produção de O_2. (ALLAHVERDIYEVA *et al.*, 2014).

FIGURA 2.3 – PRODUÇÃO DE H_2 NA MEMBRANA TILACÓIDE



Fonte: adaptado de WU *et al.* (2010)

Muitas espécies de algas verdes podem realizar o processo descrito no parágrafo anterior (e.g., *Chlamydomonas reinhardtii, Acutodesmus obliquus*). A produção de H_2 é teoricamente superior no processo fotossintético de 2 estágios. (SUGANYA *et al.*, 2016). Assim, o desenvolvimento do processo de separação temporal da fotossíntese normal (evolução para O_2) da produção de H_2 em algas verdes tem o potencial de permitir a produção sustentável de gás hidrogênio fotobiológico. Melis e Happe comprovaram em 2001 que o processo fotossintético de 2 estágios possui uma produção máxima de hidrogênio de 198 kg de H_2 por hectare de algas, por dia. Em complemento, em função da divisão do processo fotossintético em 2 estágios, a biomassa de microalga produzida no estágio aeróbico torna-se um dos grandes limitadores da produção de hidrogênio no estágio anaeróbico (CORRÊA *et al.*, 2017), existindo portanto um ritmo ótimo entre ciclos aeróbico/anaeróbico para a maximização da produção de bio-hidrogênio. (DIAS *et al.*, 2017).

Por fim, vários microrganismos foram considerados viáveis na produção de bio-hidrogênio, porém estudos recentes focam seus melhores resultados nas cianobactérias e nas microalgas verdes (AZWAR *et al.*, 2014), com elevada eficiência observada na espécie *Chlamydomonas reinhardtii* (ESQUÍVEL *et al.*, 2011), e com taxa específica máxima de produção de H_2 para a espécie com mutação genética que resulta em maior produção de H_2 *Chlamydomonas reinhardtii* cepa cc849 de $7{,}65 \times 10^{-6}$ s^{-1}. (WU *et al.*, 2010). Nesse contexto, cultivar microalgas como matéria-prima para a obtenção de biocombustíveis pode ser a solução para a demanda e melhor distribuição energética atual.

2.4 CULTIVO DE MICROALGAS NO NPDEAS

O Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável, situado no Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná, cultiva microalgas com a finalidade de realizar pesquisas em relação a diferentes produtos energéticos (tais como biodiesel, hidrogênio ou biomassa) e benefícios (tais como fixação de CO_2 ou a descontaminação de ambientes) que podem ser obtidos com a utilização de microalgas. O objetivo do Núcleo é ser um prédio autossustentável, conforme apresentado na FIGURA 1.3.

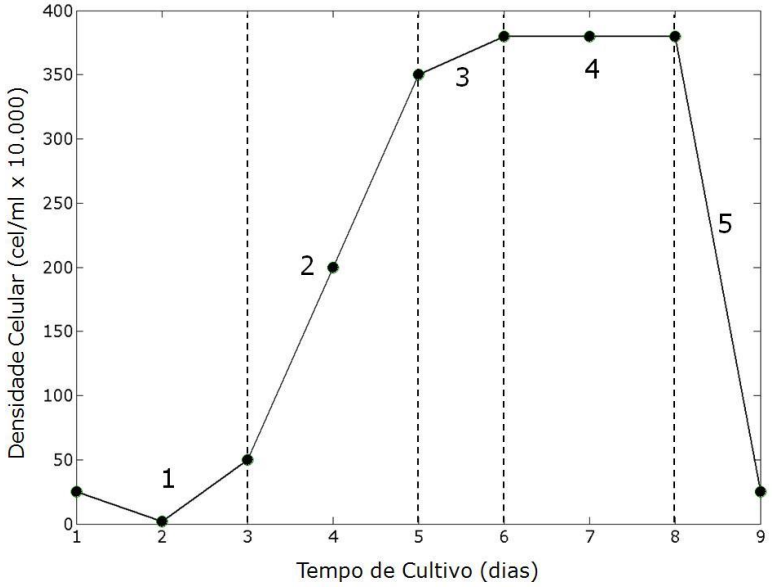
Os fotobiorreatores situados no NPDEAS são compostos por tubos de PVC transparentes e cada reator possui volume total de 10.000 L. Os cultivos são desenvolvidos com meios variados, com a utilização predominante da espécie *Acutodesmus obliquus* para a geração de biomassa e com utilização laboratorial de *Acutodesmus obliquus* e *Chlamydomonas reinhardtii* cepa cc125 para a produção de bio-hidrogênio. A aeração é realizada por compressores industriais e a circulação do cultivo é feita por bombas centrífugas.

Em relação às espécies utilizadas no NPDEAS para a obtenção experimental de bio-hidrogênio, a espécie *Acutodesmus obliquus* é uma linhagem isolada no sistema de tratamento de água de Curitiba, destarte apresentando robustez nativa frente às características climáticas regionais. A espécie foi identificada por meio de análise sequencial de rDNA, ITS1 (Internal Transcribed Spacer), 5.8S e ITS2. Já a *Chlamydomonas reinhardtii* pertence à cepa cc125, a qual foi coletada em um campo de batatas em Massachusetts, nos Estados Unidos da América, em 1945, e foi mantida pelo Chlamydomonas Resource Center no mesmo país. Essa última espécie foi adquirida juntamente com o kit para produção de bio-hidrogênio por microalgas.

2.5 MODELAGEM MATEMÁTICA

Um dos métodos empregados para a avaliação do crescimento das populações microalgais em cultivos é a curva de crescimento. Esta pode ser expressa como sendo a relação entre o número de células por unidade de volume ou definida pela massa da biomassa por unidade de volume. A cinética de crescimento pode ser determinada em uma cultura de microalgas para um volume homogêneo no regime de batelada, em que o fornecimento de nutrientes é limitado e nada é adicionado ou removido do cultivo. Segundo Derner (2006), teoricamente, a curva de crescimento apresenta cinco fases distintas conforme mostra a FIGURA 2.4.

FIGURA 2.4 – FASES DE CRESCIMENTO DE UMA CULTURA DE MICROALGA



Fonte: DERNER (2006)

1 – Fase de Indução ou Fase Lag: ocorre logo após a imersão da alga no novo meio. Não existe um incremento na população devido à adaptação das células algais às novas condições de cultivo, podendo inclusive ocorrer uma redução na densidade celular. Pode ocorrer muito rapidamente ou não acontecer.

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

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

4 – Fase Estacionária: nesta fase não há incremento líquido da população (a densidade celular permanece constante), a velocidade de crescimento está

compensada pela velocidade de mortalidade, podendo existir alta contaminação, principalmente em cultivos abertos;

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

Conforme relata Reven (1988) tanto no ambiente natural quanto nos cultivos, o crescimento de uma população de microalgas é resultado da interação entre fatores biológicos, físicos e químicos. Os fatores biológicos estão relacionados às próprias taxas metabólicas da espécie cultivada, bem como a possível influência de outros organismos sobre o desenvolvimento algal. Quanto aos fatores físico-químicos, que influenciam no crescimento das microalgas, são principalmente reportados estudos sobre a radiação solar, a temperatura, a disponibilidade de gases como oxigênio e dióxido de carbono, agitação e mistura, controle de pH e a disponibilidade de nutrientes. (LOURENÇO; MARQUES JUNIOR, 2002; KITAYA *et al.*, 2005; BERENGUEL *et al.*, 2004).

Dependência do crescimento com a Radiação Solar

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

A energia luminosa só pode ser utilizada depois de absorvida pelos pigmentos. As reações de captação da luz ocorrem nas membranas internas, ou tilacóides, onde são encontradas a clorofila e outros pigmentos. O padrão de absorção da radiação por um pigmento é conhecido como espectro de absorção de cada substância. A clorofila é o pigmento que torna as folhas verdes e absorve radiação nos comprimentos de onda azul, violeta e também no vermelho, e como reflete a luz verde, apresenta a cor verde. A fotossíntese ocorre pela absorção da radiação na faixa de 400-700 nm por pigmentos fotossintéticos, i.e., clorofila ou carotenóides. Esta faixa do espectro é utilizada pelos vegetais como fonte de energia para as suas atividades

metabólicas, sendo comumente chamada em fisiologia de plantas de Radiação Fotossinteticamente Ativa (PAR, do inglês “Photosynthetically Active Radiation”). (RAVEN; EVERT, 1996). Observa-se que a PAR representa cerca de 40 % da radiação solar direta ou especular. (MASOJIDEK, KOBLIZEK e TORZILLO, 2004).

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

O princípio de conservação de espécies estabelece que o crescimento algal pode ser modelado conforme Eq. (2.1):

$$\frac{dC}{dt} = C(\mu - m) \tag{2.1}$$

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

Portanto, ao construir um FBR ou um sistema aberto (e.g., lagoa de corrida), que utilizarão o sol como fonte de energia luminosa, é de suma importância analisar o crescimento da cultura de microalgas durante as variações desta radiação solar. Em função do exposto, diversos pesquisadores criaram equações para descrever a velocidade específica de crescimento das microalgas em relação à radiação solar. Algumas expressões matemáticas para a velocidade de crescimento microalgal são listadas na Tabela 2.5 em ordem cronológica conforme foram propostas.

TABELA 2.4 – VELOCIDADE DE CRESCIMENTO E RADIAÇÃO SOLAR

$\mu = \dfrac{\alpha \mu_{max} I}{\mu_{max} + \alpha I}$ (2.2)	Tamiya *et al.* (1953)
$\mu = \mu_{max}\left(1 - \exp\left(-\dfrac{I}{I_{max}}\right)\right)$ (2.3)	Van Oorschot (1955)
$\mu = \dfrac{\mu_{max} I}{I_{max}} \exp\left(1 - \dfrac{I}{I_{max}}\right)$ (2.4)	Steele (1977)
$\mu = \dfrac{\mu_{max} I}{\left(K_i^m + I^m\right)^{\frac{1}{m}}}$ (2.5)	Bannister (1979)
$\mu = \dfrac{\mu_{max} I}{K_S + I + \dfrac{I^2}{K_i}}$ (2.6)	Aiba (1982)
$\mu = \dfrac{\mu_{max} I^n}{I_k^n + I^n}$ (2.7)	Molina Grima *et al.* (1994)

FONTE: MOLINA GRIMA *et al.* (1999).

Geralmente, a velocidade específica de crescimento aumenta com a radiação solar, atingindo um valor máximo em μ_{max}, mas o aumento de radiação solar pode efetivamente inibir o crescimento. No entanto, embora a fotoinibição seja bem conhecida, este efeito tem sido muitas vezes ignorado. Por exemplo, as Eqs. (2.2) – (2.4) e (2.7) da Tabela 2.5 não levam a fotoinibição em consideração. Apenas as Eqs. (2.5) e (2.6) consideram o efeito inibitório de radiação solar excessiva, por meio do fator K_i nas equações. Desta forma utilizando a Eq. (2.7) como base, Molina Grima (1996) apresentou nova proposta para a velocidade específica de crescimento específica que leva em conta a fotoinibição por radiação solar, conforme se segue:

$$\mu = \frac{\mu_{max} I_{av}^{b+\frac{c}{I_0}}}{I_{av}^{b+\frac{c}{I_0}} + \left(I_K\left(1+\left(\frac{I_0}{K_i}\right)^a\right)\right)^{b+\frac{c}{I_0}}} \qquad (2.8)$$

onde I_{av} é a radiação solar média no meio de cultivo microalgal (W/m^2), I_0 representa a radiação solar na superfície (W/m^2), I_k parâmetro de afinidade da microalga com a

radiação solar (W/m^2), K_i parâmetro de fotoinibição (W/m^2) e a,b e c são parâmetros a determinar experimentalmente de acordo com a espécie de microalga.

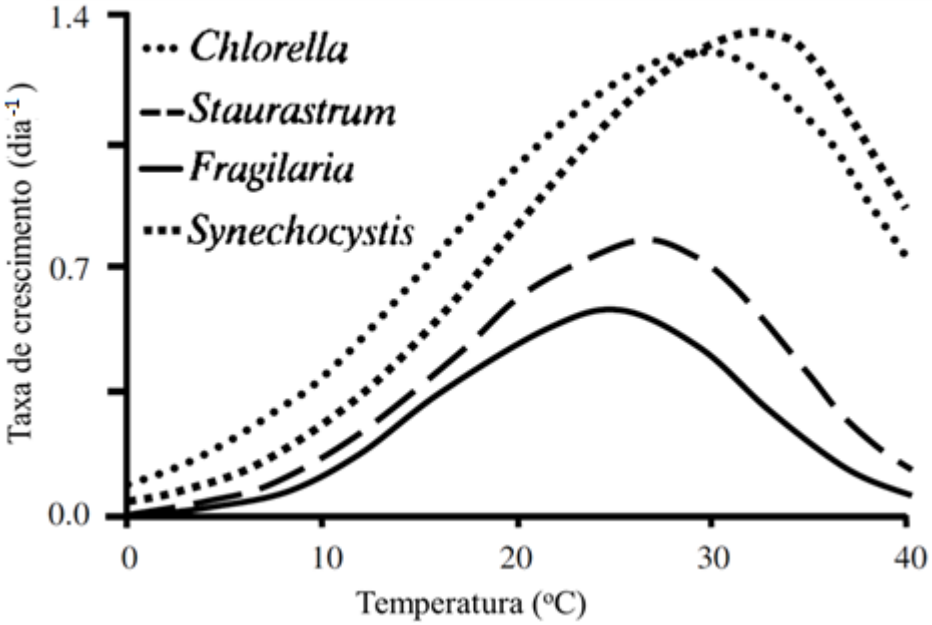
Dependência do crescimento com a Temperatura

O segundo fator que influencia diretamente no crescimento de todos os organismos vivos é a temperatura que além de influenciar nas velocidades de reações celulares afeta também a natureza do metabolismo, a concentração de biomassa, as necessidades nutricionais e a composição do organismo. (FAINTUCH, 1989). Cada microalga tem uma temperatura ideal para ocorrer o crescimento máximo, mas tolera um intervalo de temperatura que em média é de 10 ºC para mais e para menos da temperatura ideal. Segundo Goldman e Ryther (1976) a temperatura exerce uma influência muito importante em culturas de microalgas, pois chega a controlar as espécies que dominam certas regiões. Estas influências foram testadas experimentalmente e concluiu-se que se em um sistema forem colocadas diversas culturas de microalgas irá se destacar e crescer a microalga que tem o seu metabolismo adequado para a faixa de temperatura em que o sistema se encontra.
Nesse contexto, Chevalier *et al.* (2002) reportam a possibilidade da pré-adaptação das culturas a valores de temperaturas fora da faixa considerada ideal. O isolamento de espécies tolerantes a elevadas temperaturas (40°C - 60°C) vêm sendo considerado um importante critério na seleção do microrganismo, uma vez que possibilitaria a injeção direta de dióxido de carbono oriundo de processos térmicos. (ONO; CUELLO, 2007).

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

A determinação do efeito da temperatura na velocidade específica de crescimento de microalgas pode ser identificada mantendo-se todas as outras variáveis constantes. A velocidade de crescimento atinge um máximo a uma temperatura específica. Segundo Dauta *et al.* (1990) a velocidade específica de crescimento de microalgas segue uma função de distribuição normal inclinada, onde μ_{max} é o pico, conforme mostra a FIGURA 2.5.

FIGURA 2.5 – VELOCIDADE DE CRESCIMENTO E TEMPERATURA



Fonte: DAUTA *et al.* (1990)

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

$$\mu = \mu_{max} \exp\left\{-2.3\left[\frac{T - T_{opt}}{T_{sup} - T_{opt}}\right]^2\right\} \quad \text{para} \quad T > T_{opt} \tag{2.9}$$

$$\mu = \mu_{max} \exp\left\{-2.3\left[\frac{T - T_{opt}}{T_{inf} - T_{opt}}\right]^2\right\} \quad \text{para} \quad T \leq T_{opt} \tag{2.10}$$

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

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

$$\mu_{max} = A_1 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) - A_2 \exp\left(\frac{E_b}{RT}\right) \tag{2.11}$$

onde A_1 e A_2 são fatores de frequência ou pré-exponenciais (h^{-1}), E_a e E_b representam as energias de ativação referentes às constantes de velocidade das reações A_1 e A_2, respectivamente (kJ/mol) e R é a constante universal dos gases ($J\,K^{-1}mol^{-1}$).

Sánchez *et al.* (2008) utilizaram as idéias de Roels (1983) e Molina Grima *et al.* (1996) em seu modelo matemático para a cinética do crescimento microalgal. Ao substituir o valor de μ_{max} da Eq. (2.8) por uma função de Arrhenius, esta em função da temperatura, obtém-se uma nova equação, agora dependente da temperatura do meio para o cálculo de μ. É válido observar que μ_{max} agora em função da temperatura, só será máximo quando estiver submetido à temperatura ótima específica para a microalga cultivada. O resultado é a seguinte equação:

$$\mu = \frac{\left(A_1 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) - A_2 \exp\left(\frac{E_b}{RT}\right)\right) I_{av}^{b+\frac{c}{I_0}}}{I_{av}^{b+\frac{c}{I_0}} + \left(I_K\left(1+\left(\frac{I_0}{K_i}\right)^a\right)\right)^{b+\frac{c}{I_0}}} \tag{2.12}$$

onde os termos componentes da equação são explicados pelas Equações (2.8) e (2.11).

Dependência do crescimento com o pH

A variação do pH em culturas de microalgas ocorre devido ao consumo de substratos, solubilização e consumo do dióxido de carbono, e à degradação de metabólitos produzidos. (MOLINA GRIMA *et al.*, 1999). A faixa de pH considerada ótima para a fotossíntese situa-se entre 7,5 e 10. (VALIENTE; LEGANES, 1989).

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

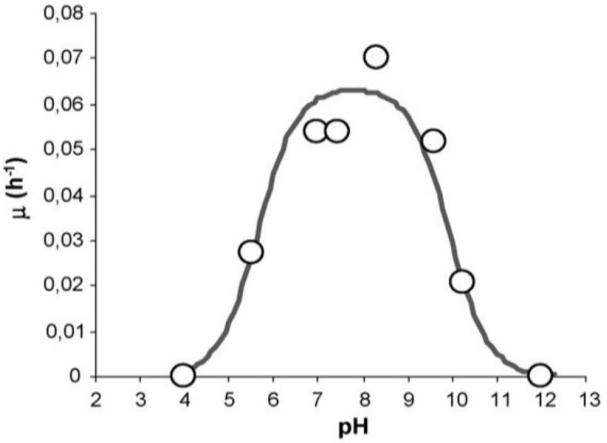
$$pH = -\log[H^+] \tag{2.13}$$

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

$$\mu = \frac{\mu_{max}}{1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H^+]}} \tag{2.14}$$

A velocidade específica de crescimento atinge seu ponto máximo com pH 8 conforme mostra a FIGURA 2.6. Durante os experimentos verificou-se que o pH do meio oscilou entre 6,9 e 8,6, portanto mantendo-se na área de crescimento ótimo das microalgas em relação ao pH.

FIGURA 2.6 – VELOCIDADE DE CRESCIMENTO E pH



Fonte: PÉREZ *et al.* (2008)

Concentração de O_2

A concentração de O_2 no meio de cultivo microalgal é outro fator que deve ser considerado pois, segundo Oswald (1988), níveis extremos de O_2 dissolvido podem gerar danos foto-oxidativos nas células com redução paralela da eficiência de tratamento. Entretanto, como o oxigênio é um produto do metabolismo fotossintético, sua formação e solubilização em fotobiorreatores é um indicativo de elevadas taxas de consumo de carbono inorgânico. (MUÑOZ *et al.*, 2004).

Nutrientes

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

Dióxido de carbono: segundo Lourenço (2006) o carbono é um dos principais elementos necessários para as microalgas. Sua demanda decorre do fato de que o carbono constitui-se no componente mais importante de todas as substâncias orgânicas sintetizadas pelas células (e.g., proteínas, carboidratos, ácidos nucleicos, vitaminas, lipídeos). O dióxido de carbono é a fonte de carbono que contribui para o crescimento fotossintético e autotrófico das microalgas. Em alguns cultivos se faz necessário a adição de CO_2, pois no ar existe, em média, apenas cerca de 0,03% de CO_2.

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

Fósforo: o fósforo está associado à realização de todos os processos que envolvem trocas energéticas nas células. ATP, açúcares fosfatados, ácidos nucléicos e fosfoenzimas são os principais componentes estruturais que apresentam fósforo nas microalgas. De forma simplificada, pode-se assumir que há duas funções fundamentais do fósforo nas células: transferir energia, e constituir moléculas estruturais e material genético. (LOURENÇO, 2006). A assimilação do fósforo é dependente da radiação solar, possivelmente em razão da acumulação de energia em ATP.

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

Potássio: suas funções nas células microalgais referem-se à regulação osmótica, ao controle de pH interno e à conformação e estabilidade de proteínas.

Quanto a este último aspecto, experimentos indicam mudanças ao nível proteico celular em células que sofrem ausência de K. O potássio é um íon ativador de enzimas. Ele pode ser substituído, ao menos em parte, pelo sódio. (LOURENÇO, 2006).

Manganês e Cobalto: os micronutrientes manganês e cobalto se adicionados ao cultivo podem influenciar significativamente as microalgas. O primeiro micronutriente funciona como um cofator de enzimas que participam da síntese de ácidos graxos, sendo fundamental para o transporte de elétrons no segundo fotossistema, e atua também na manutenção das estruturas das membranas dos cloroplastos, além de ser um componente estrutural da superóxido-dismutase, enzima que remove radicais superóxidos tóxicos das células. O segundo micronutriente é exigido em pequenas concentrações, porém é um componente fundamental da vitamina B12, a cianocobalamina, uma das três vitaminas mais importantes para o desenvolvimento de microalgas em geral, participando dos processos de fixação de nitrogênio pela célula, estando, portanto, associado ao metabolismo do nitrogênio. (LOURENÇO, 2006).

Vitaminas: algumas microalgas requerem vitaminas adicionais para o crescimento ótimo. As mais comuns são B12, tiamina e biotina. As concentrações podem variar de 1/10 a 1/100 ng/L.

Agitação do meio de cultivo

Por fim é relevante ressaltar a importância da agitação no meio de cultivo. Esta auxilia na circulação das microalgas no interior do FBR para que elas recebam radiação solar de forma uniforme, uma vez que as células de microalgas próximas à parede do reator recebem uma alta densidade de fluxo fotônico que pode causar fotoinibição, enquanto que as células que se encontram em áreas sombreadas do reator, por receberem um baixo fluxo fotônico acabam tendo crescimento mais lento. No entanto, com o movimento das células entrando e saindo da zona de ótima iluminação com uma determinada frequência, pode-se aumentar a produtividade. (SERENOTTI, 2004; MITSUHASHI *et al.*, 1994; LUO *et al.*, 2003).

A agitação, promovida por aeradores, também promove a aeração dos cultivos, além de gaseificarem (CO_2) o meio, provocam a mistura, desta maneira evitando a estratificação térmica, distribuindo as substâncias por todo o cultivo e evitando o acúmulo de matéria orgânica no fotobiorreator.

Coluna de gaseificação

A coluna de gaseificação deve ser eficiente no fornecimento de CO_2 e na remoção de O_2, e deve evitar que as bolhas de gás passem para os tubos (CHISTI, 2008). A transferência gasosa depende principalmente do tempo de residência da fase gasosa, da área de transferência e do grau de mistura da fase líquida. A transferência pode ser melhorada utilizando misturadores estáticos, que, além de intensificarem a turbulência, aumentam o tempo de residência do gás no sistema e quebram as bolhas, aumentando a área de troca. (RYU *et al.*, 2009).

O CO_2 pode ser fornecido na sua forma pura ou misturado ao ar de entrada. (MOLINA GRIMA *et al.*, 1999). Apesar do CO_2 ser frequentemente aplicado em elevadas concentrações para garantir o controle do pH e elevadas velocidades de crescimento, seu fornecimento deve ser controlado para reduzir, se possível, sua perda a atmosfera e custos com o gás. (FAN *et al.*, 2008; RUBIO *et al.*, 1999).

Os modelos matemáticos utilizados em colunas de gaseificação devem ser capazes de prever as concentrações de CO_2 e O_2 na saída da coluna, para isso, devem também ser capazes de descrever essas concentrações em qualquer posição do interior da coluna. Apesar da importância das trocas gasosas em fotobiorreatores, existem poucos modelos que as descrevem, dos quais se destacam os modelos de Cornet *et al.* (1998), de Rubio *et al.* (1999), de Boyadjiev e Merchuk (2008), e Sugai (2012).

Produção de hidrogênio

Greenbaum *et al.* (2001) realizaram a medição da fotoevolução simultânea de H_2 e O_2 através de uma suspensão aquosa da alga verde unicelular *Chlamydomonas reinhardtii* em um reator selado. O espaço ocupado por gás acima do líquido foi cerca de três vezes o volume de líquido. Os experimentos foram usados para avaliar o quanto a Lei de Henry para partição entre fases líquida e gasosa pode ser usada para minimizar o efeito antagonista do oxigênio produzido pela fotossíntese na evolução do hidrogênio molecular pela fotossíntese. Os resultados indicaram que, dentro de limites, oxigênio e hidrogênio produzidos pelas algas podem se dividir favoravelmente para a fase gasosa de maneira a não inibir a enzima hidrogenase. Ciclos contínuos foram conduzidos com intervalos para adição de CO_2 por cerca de 60 dias no mesmo cultivo para rejuvenescimento das algas. A média da razão estequiométrica de

hidrogênio para oxigênio foi de 2,8, o que indica que o H_2 se originou tanto de amido como de água.

Por fim, é mister citar que, dentro do conhecimento dos autores, não existe modelo matemático no atual estado da arte do conhecimento, devidamente ajustado e validado, que descreva a geração de hidrogênio em função das características geométricas e condições de contorno de fotobiorreatores compactos.

2.6 OBJETIVOS

2.6.1 OBJETIVO GERAL

Realizar a modelagem, ajuste e validação experimental do processo de geração de hidrogênio via cultivo de microalgas em fotobiorreatores compactos.

2.6.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral, o trabalho foi dividido em várias metas (ou objetivos específicos) que foram alcançados sequencialmente:

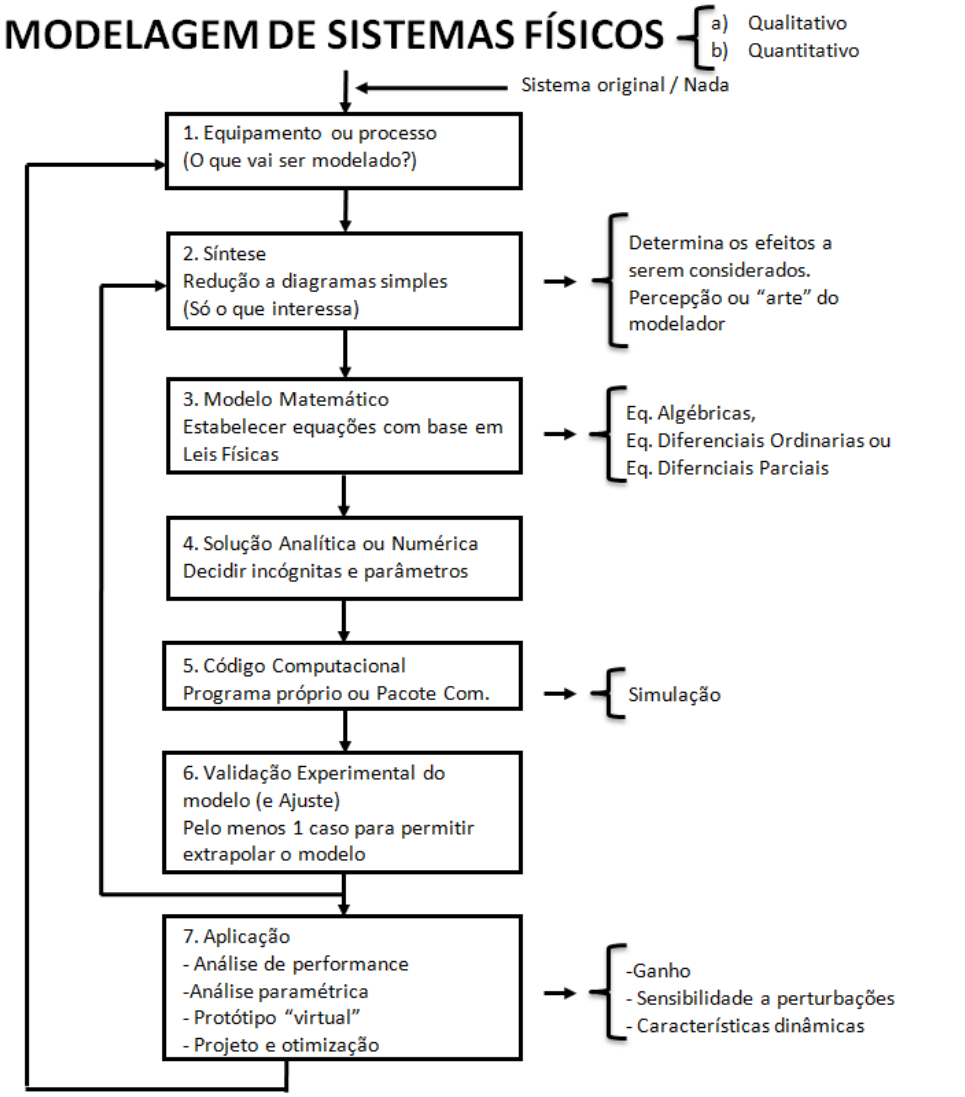
1. Realizada modelagem matemática em regime transiente do processo de geração de hidrogênio a partir de microalgas por biofotólise indireta;
2. Desenvolvido um aplicativo computacional que requer baixo tempo computacional para a obtenção de soluções para cada configuração de sistema testada a fim de permitir procedimentos de projeto e otimização de maneira eficaz;
3. Obtido experimentalmente hidrogênio a partir de algas verdes (*Acutodesmus obliquus e Chlamydomonas reinhardtii* cepa cc125);
4. Ajustado e validado o modelo matemático para crescimento de algas e geração de hidrogênio com dados experimentais; e
5. Realizada análise paramétrica do processo de produção de H_2 utilizando o modelo de crescimento de algas avaliado experimentalmente.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MODELAGEM MATEMÁTICA

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

FIGURA 3.1 – FLUXOGRAMA PARA MODELAGEM DE SISTEMA FÍSICOS



Fonte: VARGAS *et al.* (2001)

Seguindo a metodologia da FIGURA 3.1, primeiramente escolhe-se o tipo de modelagem a adotar (quantitativa: dependência espacial e temporal ou qualitativa: dependência temporal apenas) e identifica-se o sistema físico que será estudado

(existente ou uma ideia) na etapa 1. Na etapa 2, é feita uma síntese, em que são adotadas hipóteses simplificadoras a fim de reduzir a um mínimo a complexidade matemática do modelo, porém sem deixar de captar os fenômenos físicos principais responsáveis pela ocorrência do processo ou funcionamento do equipamento. Na etapa 3 é desenvolvido um modelo matemático com base nas hipóteses adotadas. Nas etapas 4 e 5, decide-se sobre o método numérico para obter a solução das equações do modelo e o código computacional, que pode ser um programa computacional próprio ou um aplicativo comercial. A etapa 6 é a de ajuste e validação experimental do modelo, nesta ordem, que permite verificar a precisão dos resultados e, consequentemente, seu uso prático posterior como ferramenta de engenharia. A etapa 7 consiste da aplicação do modelo, verificando se o equipamento ou processo atende aos objetivos inicialmente propostos, tal que em caso negativo, o sistema seja repensado e um novo modelo seja escrito.

3.1.1 MODELO DE ELEMENTOS DE VOLUME – MEV

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

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

A combinação do modelo físico simplificado com o esquema de volumes finitos adotado para a discretização numérica das equações diferenciais é denominada Método de Elementos de Volume (MEV). O método leva em conta a existência de conservação das espécies e transferência de massa através de todas as faces dos

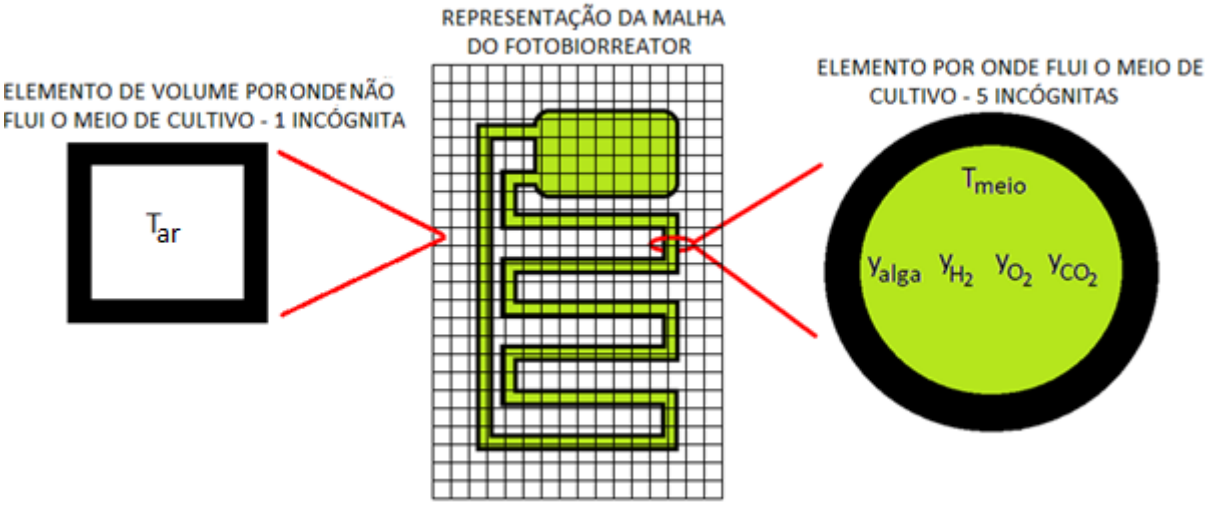
elementos, bem como de fontes de calor e transferência de energia por condução, convecção e radiação (e.g., insolação nas fronteiras do domínio).

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

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

O modelo matemático realiza duas operações distintas e sequenciais para cada passo temporal e para cada elemento de volume, conforme diagrama esquemático simplificado bidimensional na FIGURA 3.2: Inicialmente calcula a distribuição de temperatura em <u>todos os elementos de volume</u> (elementos que contém tubos com escoamento de meio de cultivo e elementos aéreos que não contém meio de cultivo) por meio das equações de conservação de energia, as quais são apresentadas na seção 3.1.2. Em um segundo momento calcula a concentração mássica das espécies alga (y_{alga}), hidrogênio (y_{H2}), oxigênio (y_{O2}) e gás carbônico (y_{CO2}) <u>somente nos elementos de tubulação por onde circulam o meio de cultivo</u>, por meio das equações de conservação de espécies, as quais são apresentadas na seção 3.1.3.

FIGURA 3.2 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DAS VARIÁVEIS NOS ELEMENTOS DE VOLUME



Fonte: o autor (2017)

3.1.2 MODELO MATEMÁTICO – CONSERVAÇÃO DE ENERGIA

Num primeiro momento, a Lei da Conservação da Energia é usada para o cálculo da temperatura das paredes dos tubos do FBR, bem como da temperatura do meio de cultivo. Para o devido equacionamento, os elementos são divididos em sólidos ou fluidos, e as devidas equações de interação por condução, convecção ou irradiação entre os mesmos são apresentadas.

O FBR é discretizado em 6.048 elementos no espaço usando-se o Modelo de Elementos de Volume, VEM, proposto por Vargas *et al.* (2001). Deste procedimento resulta um sistema de equações diferenciais ordinárias, pois o sistema já foi discretizado no espaço anteriormente, tendo o tempo como variável independente.

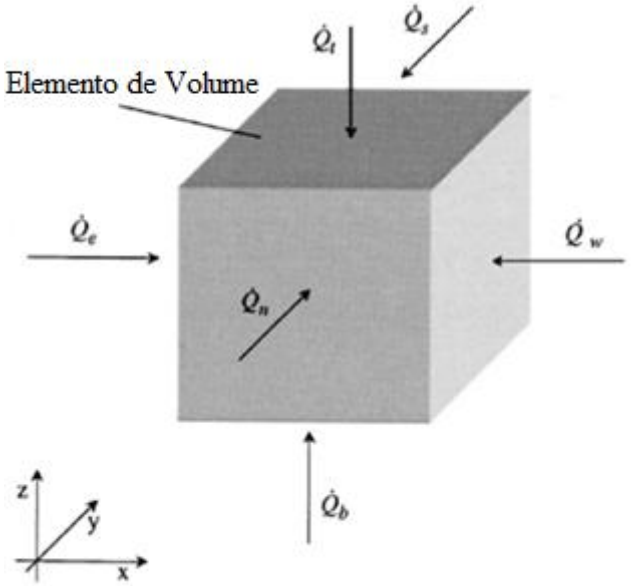
A ideia é produzir uma aplicação com baixo requisito de tempo computacional para analisar o comportamento transiente e espacial da planta. Após o ajuste e validação experimental dos resultados numéricos do modelo matemático via comparação com medições experimentais na planta, espera-se que o aplicativo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

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

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

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

FIGURA 3.3 – ELEMENTO DE VOLUME (EV) TÍPICO



Fonte: Vargas *et al.* (2001)

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

Taxas de Transferência de Calor

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

a) Face do elemento em contato com o exterior

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

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

$$\dot{Q}_{rad,i,j} = A_{i,j}\{\alpha_j I - \varepsilon_j \sigma(T_{i,j}^4 - T_{ext}^4)\}, \qquad j = e, w, n, s, t, b \tag{3.2}$$

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

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

$$\dot{Q}_{i,j} = Q_{rad,i,j} + U_{i,j} A_{i,j} (T_{ext} - T_i), \qquad j = e, w, n, s, t, b \tag{3.3}$$

onde o coeficiente global de transferência de calor, $U_{i,j}$, é dado em função da resistência térmica $R_{i,j}$:

$$U_{i,j} = \frac{1}{R_{i,j}} \tag{3.4}$$

$$R_{i,j} = \frac{l_{i,j}/2}{k_i} + \frac{t_w}{k_w} + \frac{1}{h_{ext}} \quad \text{(Elemento de Volume sólido)} \tag{3.5}$$

ou

$$R_{i,j} = \frac{1}{h_{int}} + \frac{t_w}{k_w} + \frac{1}{h_{ext}} \quad \text{(Elemento de Volume ar)} \tag{3.6}$$

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

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

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

$$h = \frac{k_f}{H}\left\{0{,}825 + \frac{0{,}387 Ra_H^{1/6}}{[1 + (0{,}492/Pr)^{9/16}]^{8/27}}\right\}^2 \tag{3.7}$$

onde k_f é a condutividade térmica do fluido, Pr é o número de Prandtl do fluido, R_{aH} é o número de Rayleigh dado por $Ra_H = \frac{g\beta}{\alpha_T \upsilon} H^3 \left|T_{neigh,i} - T_i\right|$, g é a gravidade, β é o coeficiente térmico de expansão volumétrica do fluido, α_T é a difusividade térmica do fluido, υ é a viscosidade cinemática do fluido, $T_{neigh,i}$ é a temperatura do EV vizinho ou a temperatura exterior, e H é a altura total varrida do sólido em análise.

A Equação (3.7) é válida para a faixa inteira de números de Rayleigh—laminar, transição e turbulento— com as propriedades do fluido avaliadas na temperatura de filme, i.e., $T_{film} = (T_{neigh,i} + T_i)/2$, para todos os números de Prandtl.

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

$$h = \frac{k_f}{L}\left(0{,}064 Pr^{1/3} Re^{1/2}\right), \text{para } Re_L < 5x10^5 \tag{3.8}$$

ou

$$h = \frac{k_f}{L}\left[0{,}037 Pr^{1/3}\left(Re^{4/5} - 23550\right)\right] \tag{3.9}$$

onde $Re_L = \frac{v_f L}{\upsilon}$, v_f é a velocidade do fluido, e L é o comprimento total varrido sob análise.

b) Face lateral em contato com outro elemento

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

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

$$\dot{Q}_{l,i} = U_{l,i} A_{l,i} (T_i - T_a), \qquad j = e, w, n, s \tag{3.10}$$

onde o subscrito a indica o elemento adjacente, e

$$U_{i,j} = \frac{k_f}{\left(l_{m,i} + l_{m,a}\right)/2} \tag{3.11}$$

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

Para o contato sólido-sólido, a taxa de transferência de calor é também obtida da Eq. (3.10), em que:

$$U_{l,i} = \frac{1}{\frac{l_{m,i}/2}{k_i} + \frac{l_{m,a}/2}{k_a}} \tag{3.12}$$

Quando o contato é do tipo fluido-sólido, é o caso de convecção, e a Eq. (3.10) é usada. O coeficiente de transferência de calor apropriado, h_l, é calculado através das Eqs. (3.7) – (3.9):

$$U_{l,i} = \frac{1}{\frac{1}{h_l} + \frac{l_{m,c}/2}{k_c}} \tag{3.13}$$

onde o índice c indica o elemento sólido.

c) Face superior-inferior em contato com outro elemento

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

(i) fluido-fluido

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

$$\dot{Q}_{l,i} = \dot{m}_{l,i} c_{p,f}(T_a - T_i), \qquad l = t, b \ \text{ e onde } \dot{m}_{l,i} = \rho_f v_i \frac{A_{l,i}}{2} \tag{3.14}$$

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

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

(ii) fluido-sólido

A taxa de transferência de calor através da face superior-inferior do elemento resulta da Eq. (3.10), com l = t, b. $U_{l,i}$ é calculado com a Eq. (3.13), e $l_{m,c}$ é substituído por $l_{z,c}$.

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

$$\dot{Q}_{rad,i} = A_i \left\{ f_{at} \alpha_j I - \varepsilon_j \sigma \left(T_i^4 - T_{ext}^4 \right) \right\} \tag{3.15}$$

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

$$f_{at} = e^{-d_i / W_{FBR}} \tag{3.16}$$

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

(iii) sólido-sólido

Quando ambos os elementos são sólidos, a transferência de calor também resulta da Eq. (3.10), com l = t, b. $U_{l,i}$ é dado pela Eq. (3.13), e os comprimentos $l_{m,i}$ e $l_{m,a}$ são substituídos por $l_{z,i}$ e $l_{z,a}$, respectivamente.

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

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

Para os elementos tipo 1, na Eq. (3.1), $\dot{Q}_{conv,i} = 0$, uma vez que não há correntes escoando através deles. Para os elementos tipo 0, se houver vento exterior, há fluxo

cruzado. No caso dos elementos tipo 2, o meio de cultivo escoa através do elemento. Nestes dois últimos casos, calcula-se:

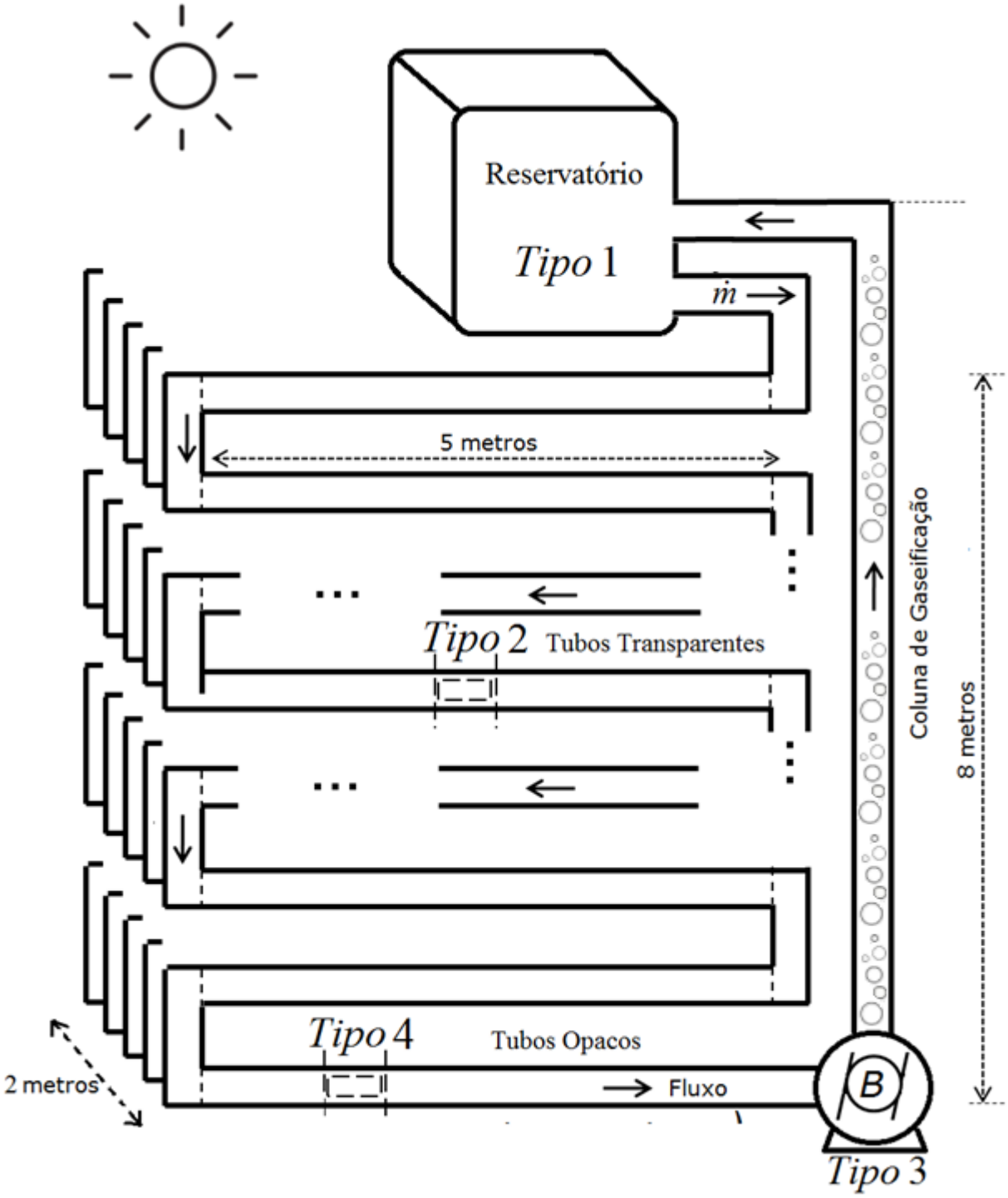
$$\dot{Q}_{conv,i} = \dot{m}_i \; c_{p,f} \, (T_{in} - T_i) \tag{3.17}$$

onde $\dot{m}_i = \rho_f v_i A_i$, $c_{p,f}$ é o calor específico a pressão constante do ar ou o calor específico do meio de cultivo líquido, ρ_f é a massa específica do ar ou do meio de cultivo, v_i a velocidade do vento ou do meio de cultivo que cruza a face do EV_i, A_i é a área da face lateral do EV que está sendo cruzada pelo escoamento, e T_{in} é a temperatura do fluido que entra no EV_i. No caso do primeiro EV no topo do FBR em cada ramal, T_{in} é a temperatura de saída do sistema gaseificador-degaseificador, i.e., a média aritmética das temperaturas que deixam todos os ramais do FBR e se encontram em um coletor e adentram o sistema tubular gaseificador-degaseificador, conforme um balanço de energia feito no coletor-gaseificador-degaseificador.

3.1.3 MODELO MATEMÁTICO – CONSERVAÇÃO DE ESPÉCIES

Em segundo momento, já com o campo de temperaturas estabelecido para o devido passo temporal, a Lei de Conservação das Espécies é utilizada para o cálculo da fração mássica de microalgas, de hidrogênio, oxigênio e gás carbônico. Para o caso da aplicação da conservação de espécies, os elementos por onde circulam a cultura (lembrando que a malha espacial do FBR é também composta por outros elementos de volume por onde não circulam o meio, assim pelo fato dos tubos serem impermeáveis, somente serão calculados os campos de temperatura nos elementos de volume sem escoamento de meio de cultivo) são categorizados em 4 diferentes tipos: Reservatório (Tipo 1), Tubos Transparentes (Tipo 2 – meio efetivo para coleta de radiação solar fotossinteticamente ativa, e onde ocorrem as reações de transformação), Bomba (Tipo 3) e Tubos Opacos com Coluna de gaseificação (Tipo 4 – meio onde ocorrem as trocas gasosas), conforme apresentado na FIGURA 3.4.

FIGURA 3.4 – DIVISÃO DO MEIO DE CULTIVO



Fonte: Adaptado de RIBEIRO (2014)

O último elemento de volume dos tubos transparentes está conectado aos tubos opacos, sendo seu último elemento ligado à bomba. O EV da bomba está conectado à coluna de gaseificação, a qual está ligada ao reservatório. Por fim, o EV do

reservatório está conectado ao primeiro EV dos tubos transparentes, fechando assim o ciclo do FBR tubular compacto.

Cada elemento de volume representa a tubulação por onde o meio de cultivo flui (microalga + gases absorvidos + nutrientes + água). Cada EV do FBR comporta-se como um pequeno reservatório, sendo que o conteúdo é considerado totalmente homogêneo, ou seja, o fluxo de entrada mistura-se perfeitamente ao conteúdo.

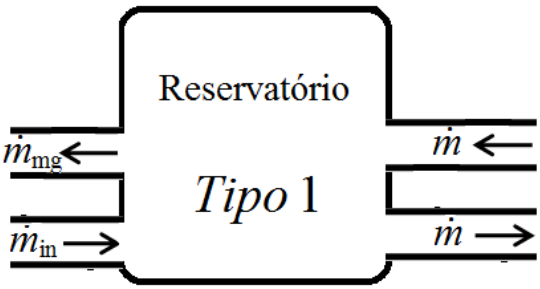
Como o interesse é estudar a variação da concentração de microalgas, bem como o gás hidrogênio produzido em função do tempo, foram estudados apenas os subsistemas Tipo 1 (reservatório) e Tipo 2 (feixe de tubos transparentes). Nestes subsistemas ocorre de fato o crescimento das algas e a mistura dos fluxos que vem dos diversos tubos transparentes paralelos. O subsistema Tipo 3 (bomba) é responsável apenas por gerar uma diferença de pressão suficiente para haver fluxo no sistema como um todo. O tempo de passagem das microalgas pelo subsistema Tipo 4 (tubos opacos) é desprezível se comparado aos tempos de passagem pelos outros subsistemas. Assim, seus efeitos não foram considerados neste estudo.

Subsistema Tipo 1 (reservatório)

O reservatório foi modelado como sendo apenas um único elemento de volume, como visto na FIGURA 3.5. Este subsistema é considerado termicamente isolado, ou seja, não existem trocas térmicas entre o conteúdo e o exterior. Na prática isso pode ser obtido mediante o uso de mantas isolantes térmicas para revestir o reservatório.

Desta forma, é aplicado somente o balanço de massa. Foram consideradas apenas duas espécies, isto é, as algas e os outros componentes. A saída $\dot{m}_{mg}$ representa a vazão mássica de coleta de mistura de gases produzidos e a vazão mássica de entrada $\dot{m}_{in}$ é referente ao novo meio de cultivo composto de água e nutrientes introduzido no sistema (insumos). A entrada e saída restantes são conectadas ao sistema de tubos transparentes do fotobiorreator, sub-sistema Tipo 2. O símbolo $\dot{m}$ representa a vazão mássica de recirculação obtida com a bomba do subsistema Tipo 3 e que mantém o fluido circulando em todo o reator. Assume-se que todo o volume do reservatório é preenchido pelo meio líquido. Não foi calculada a variação de concentração de microalgas no reservatório, uma vez que o tempo de permanência é muito menor aqui do que no subsistema Tipo 2 (feixe de tubos transparentes).

FIGURA 3.5 – RESERVATÓRIO



Fonte: O autor (2017)

Subsistema Tipo 2 (tubos transparentes)

O subsistema Tipo 2 é usado para a modelagem do feixe de tubos transparentes. Neste feixe de tubos ocorre o crescimento das microalgas. Durante o dia, a luz solar alimenta o processo de fotossíntese e consequentemente se tem o aumento da biomassa. Além da radiação solar fotossinteticamente ativa (PAR), os tubos recebem calor solar via processo de radiação e também interagem termicamente com o ar atmosférico. PAR é a radiação eletromagnética contida na faixa de 400 a 700 µm de comprimento de onda e que é diretamente responsável pelo processo da fotossíntese.

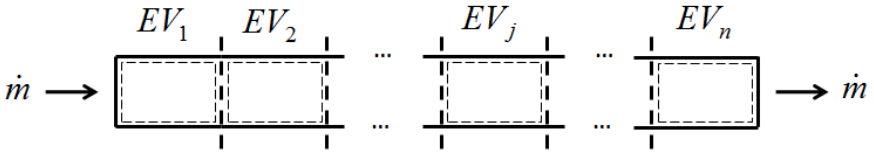
O feixe de tubos foi dividido em elementos menores criando-se um Modelo de Elementos de Volume (VEM). (VARGAS *et al.*, 2001). Cada elemento é formado pela parede do tubo e pelo conteúdo do tubo. Esta seção diz respeito à modelagem das espécies consumidas e produzidas, usando princípios de Transferência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

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

Os tubos transparentes foram divididos em elementos de volume conforme mostra a FIGURA 3.6, para a modelagem do fluido (microalga + gases absorvidos + nutrientes + água). Para cada um destes Elementos de Volume foi aplicada a Equação da Conservação de Espécies. Este princípio permite quantificar o consumo ou perda de massa da espécie i=1 (microalgas); 2 (CO_2); 3 (O_2); 4 (H_2) e 5 (outros). É importante enfatizar que todos os elementos de volume que contém meio de cultivo possuem interconexão entre si, portanto, todo término de elemento de volume situado na

extremidade do FBR possui interconexão com o elemento imediatamente superior ou inferior à sua posição, a depender da direção da vazão mássica do meio.

FIGURA 3.6 – TUBOS TRANSPARENTES



Fonte: O autor (2017)

Equações de Balanço de Espécies Aplicadas ao Crescimento de Algas

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

$$[\text{Taxa de acumulação / consumo}]_i = [\text{Transporte}]_i + [\text{Conversão}]_i \qquad (3.18)$$

Por causa da não homogeneidade espacial da transferência de energia luminosa em uma suspensão de microrganismos, as velocidades de conversão não são invariantes, então é necessário calcular valores médios para um determinado volume de líquido. Isto condiz com a hipótese termodinâmica de propriedades uniformes em cada volume de controle (Elemento de Volume). Cada elemento de volume do tubo transparente comporta-se como um pequeno reservatório. O conteúdo do EV é considerado totalmente homogêneo, ou seja, o fluxo de entrada mistura-se perfeitamente ao conteúdo do EV. Assim, a aplicação da Equação (3.18), considerando a espécie alga, ao volume de controle resulta na seguinte equação:

$$V^{(j)}\frac{y_{alga}^{(j)}}{dt} = \frac{\dot{m}}{\rho}\left(y_{alga}^{(j-1)} - y_{alga}^{(j)}\right) + V^{(j)}y_{alga}^{(j)}\left(\mu_{alga} - \alpha_{alga} - \mu_{H_2}\right) \qquad (3.19)$$

As variáveis são: j é o índice referente ao elemento de volume. V = volume do elemento de volume (m^3), y_{alga} = concentração da espécie alga (kg/m^3), t = tempo (s), $\dot{m}$ = vazão mássica (kg/s), ρ = massa específica (kg/m^3), μ_{alga} = velocidade de crescimento específica (s^{-1}), α_{alga} = taxa de manutenção por respiração celular(s^{-1}) e μ_{H_2} representa a taxa de produção de hidrogênio, s^{-1}, que culminará na taxa de consumo de biomassa da microalga utilizada para a geração de hidrogênio, conforme detalhado na Eq. (3.24).

A Equação (3.19) é um melhoramento do equacionamento apresentado por Molina, Grima *et al.* (1994) para modelagem do crescimento microalgal em fotobiorreatores, e mostra que a taxa de variação da concentração de biomassa y_{alga} é a soma entre o transporte de biomassa entre os volumes de controle e o crescimento das algas.

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

$$\mu = \frac{\left(A_1 e^{\left(\frac{-E_{a1}}{RT}\right)} - A_2 e^{\left(\frac{-E_{a2}}{RT}\right)} \right) I_{médio}^{n}}{\left(\frac{I_{k,max} I_0}{I'_k + I_0} \right)^{n} + I_{médio}^{n}} \tag{3.20}$$

onde para a alga *Scenedesmus almeriensis* (SÁNCHEZ *et al.*, 2008) A_1=3,2 x 10^5 h^{-1}, E_{a1}=3,75 x 10^4 J/mol, A_2=1,44 x 10^{12} h^{-1}, E_{a2}=7,85 x 10^4 J/mol , n=2,28, $I_{k,max}$=202 μE $m^{-2}s^{-1}$, e I'_k=726 μE $m^{-2}s^{-1}$.

Iluminação média e autossombreamento

Já para a obtenção do valor da iluminação média dentro dos tubos ($I_{médio}$), parte-se do princípio que a iluminação dentro de um elemento de volume contendo cultura de algas depende da concentração de algas C (kg/m^3), da distância d (m) que o raio de luz percorre dentro do meio e de um coeficiente de extinção K_a (m^2 kg^{-1}). Este

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

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

$$K_a = Y_p.\left(b_0 - b_1.C + b_2.C^2\right) + Y_b \tag{3.21}$$

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

$$I_{médio} = f_{at} I_0 .e^{-d.C.K_a} \tag{3.22}$$

onde d é assumido como o raio do tubo transparente, e para a alga *Scenedesmus almeriensis* (SÁNCHEZ *et al.*, 2008) K_a=375,5 m^2 kg^{-1} e f_{at} é o fator de autossombreamento definido pela Eq. (3.16), o qual define que tubulações mais distantes do ponto superior do FBR receberão quantidade atenuada de radiação solar.

Portanto, observa-se que enquanto o fator de atenuação (f_{at}) define o autossombreamento externo dos tubos, a equação de Lambert–Beer define as características do sombreamento interno em função do meio participante.

Equações de Balanço de Espécies Aplicadas ao H_2

As principais subreações ocorridas na fotossíntese normal em condições aeróbicas, com o aproveitamento de energia luminosa na forma de Radiação Fotossinteticamente Ativa (PAR) e na ausência de enxofre em condições anaeróbicas para geração de H_2 são as seguintes:

<u>Reações da Fotossíntese Normal (estágio aeróbico)</u>

$H_2O \rightarrow ½\ O_2 + 2H^+ + 2e^-$ / $2e^-(2Fd^-) + NADP^+ \rightarrow NADPH + 2Fd$

Reação completa balanceada: $6H_2O + 6CO_2 + PAR \rightarrow C_6H_{12}O6 + 6O_2$

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

<u>Reações da produção de H_2 (estágio anaeróbico)</u>

$H_2O \rightarrow ½\ O_2 + 2H^+ + 2e^-$ / $2H^+ + 2e^-(2Fd^-) \rightarrow H_2 + 2Fd$

$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + 2CH_3COOH + 2CO_2$

$2CH_3COOH + 4\ H_2O + PAR \rightarrow 8\ H_2 + 4\ CO_2$

Reação completa balanceada: $C_6H_{12}O_6 + 6H_2O + PAR \rightarrow 6CO_2 + 12H_2$

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

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

Portanto, conforme a eq. (3.23), a concentração de H_2 presente no meio líquido de cultivo é representada por y_{H_2}. Da mesma forma que a concentração de biomassa de algas, há um termo de transporte da espécie entre os volumes de controle. Já o termo que representa a formação ou o consumo de H_2 é função da variação da concentração de biomassa de alga. A variação de concentração de H_2 é diretamente proporcional à variação de concentração da biomassa. A constante de proporcionalidade ou coeficiente estequiométrico é representado por $R_{y_{H_2}/y_{alga}}$, o qual representa a fração mássica entre o hidrogênio produzido e a biomassa necessária para produção. Os termos k_1 e k_2 representam a relação inversamente proporcional de dependência do H_2 com o oxigênio e com o enxofre, respectivamente. A equação de conservação da espécie H_2 é, portanto:

$$V^{(j)}\frac{y_{H_2}^{(j)}}{dt} = \frac{\dot{m}}{\rho}\left(y_{H_2}^{(j-1)} - y_{H_2}^{(j)}\right) + V^{(j)} y_{alga}^{(j)}\left(\mu_{H_2} R_{y_{H_2}/y_{alga}} - \alpha_{H_2}\right) e^{-k_1 y_{O_2}} e^{-k_2 y_{SO_4}} \qquad (3.23)$$

E da mesma forma que a velocidade de crescimento microalgal (μ), a velocidade de produção do H_2 é influenciada pela radiação solar conforme representado pela eq. (3.24):

$$\mu_{H_2} = \frac{\mu_{H_2,max} I_{médio}^{n}}{\left(\frac{I_{k,max} I_0}{I_k' + I_0}\right) + I_{médio}^{n}} \qquad (3.24)$$

onde μ_{H_2} é a proposta de velocidade de reação do hidrogênio, seguindo o modelo de Michaelis-Menten (MICHAELIS; MENTEN, 1913) para processos enzimáticos e resulta da cinética da reação da etapa anaeróbica do processo, conforme coeficientes da Eq. (3.20). Além disso, α_{H_2}, $e^{-k_1 y_{O_2}}$ e $e^{-k_2 y_{SO_4}}$ são propostos para modelar a perda para a fase gasosa, a inibição da enzima hidrogenase pela presença de oxigênio no meio e a inibição da formação de oxigênio na ausência de enxofre, respectivamente.

Equações de Balanço de Espécies Aplicadas ao CO_2

A concentração de CO_2 presente no meio líquido de cultivo é representada por y_{CO_2}. Da mesma forma que a concentração de biomassa de algas, há um termo de transporte da espécie entre os volumes de controle, sendo que o termo que representa

a formação ou o consumo de CO_2 é função da variação da concentração de biomassa de alga. A variação de concentração de CO_2 é inversamente proporcional à variação de concentração da biomassa. Por isso observa-se o sinal negativo. A constante de proporcionalidade ou coeficiente estequiométrico é representado por $R_{y_{CO_2}/y_{alga}}$. Além disso, o termo α resulta em aumento da concentração de CO_2 no meio de produção. A equação de conservação da espécie CO_2 é, portanto:

$$V^{(j)} \frac{dy_{CO_2}^{(j)}}{dt} = \frac{\dot{m}}{\rho}\left(y_{CO_2}^{(j-1)} - y_{CO_2}^{(j)}\right) - V^{(j)}\, y_{alga}^{(j)}\, R_{y_{CO_2}/y_{alga}} (\mu - \alpha) \tag{3.25}$$

Equações de Balanço de Espécies Aplicadas ao O_2

Durante o processo de fotossíntese, o CO_2 é consumido, e é gerado O_2. O coeficiente estequiométrico entre a geração de O_2 e produção de biomassa é $R_{y_{O_2}/y_{alga}}$. Vale observar que a geração de O_2 é diretamente proporcional à produção de biomassa, por isso o sinal de soma entre o termo de transporte e o termo de geração. Durante os períodos sem iluminação (sem fornecimento de energia luminosa), O_2 é consumido, então, o termo da taxa de manutenção é negativo, demonstrando a redução da concentração de O_2. A equação de conservação da espécie O_2 é, portanto:

$$V^{(j)} \frac{dy_{O_2}^{(j)}}{dt} = \frac{\dot{m}}{\rho}\left(y_{O_2}^{(j-1)} - y_{O_2}^{(j)}\right) + V^{(j)}\, y_{alga}^{(j)}\, R_{y_{O_2}/y_{alga}} (\mu - \alpha) \tag{3.26}$$

Equações de Balanço de Espécies Aplicadas aos nutrientes

As equações seguintes calculam as taxas de variação das concentrações de N_2, P e S no meio. Nos períodos com ou sem iluminação sempre há consumo destas substâncias e consequente redução de concentração no meio de produção. Assim, sempre a velocidade de crescimento μ como a taxa de manutenção α agem no mesmo sentido e por isso são somadas. Os coeficientes estequiométricos são representados respectivamente por $R_{y_{N_2}/y_{alga}}$, $R_{y_P/y_{alga}}$ e $R_{y_S/y_{alga}}$.

$$V^{(j)} \frac{dy_{N_2}^{(j)}}{dt} = \frac{\dot{m}}{\rho}\left(y_{N_2}^{(j-1)} - y_{N_2}^{(j)}\right) - V^{(j)}\, y_{alga}^{(j)}\, R_{y_{N_2}/y_{alga}} (\mu + \alpha) \tag{3.27}$$

$$V^{(j)} \frac{dy_P^{(j)}}{dt} = \frac{\dot{m}}{\rho}\left(y_P^{(j-1)} - y_P^{(j)}\right) - V^{(j)}\, y_{alga}^{(j)}\, R_{y_P / y_{alga}} (\mu + \alpha) \tag{3.28}$$

$$V^{(j)} \frac{dy_S^{(j)}}{dt} = \frac{\dot{m}}{\rho}\left(y_S^{(j-1)} - y_S^{(j)}\right) - V^{(j)}\, y_{alga}^{(j)}\, R_{y_S / y_{alga}} (\mu + \alpha) \tag{3.29}$$

Neste trabalho, por hipótese simplificadora, não é considerada a variação nas concentrações de N, P, S e outros no fotobiorreator, e seu valor é considerado sempre o ótimo para o crescimento microalgal. A hipótese torna-se razoável quando se considera que a concentração de H_2O no meio de cultura é muito superior à de outros substratos e é mantida constante. Portanto, as Eqs. (3.27) a (3.29) não são utilizadas na implementação computacional deste modelo matemático.

Esta abordagem não garante o fechamento do balanço de massa, pois as relações estequiométricas R por si só não necessariamente englobarão todos os reagentes e produtos formados. Sabendo-se disso, se faz necessário criar uma relação complementar envolvendo todas as substâncias presentes para garantir a Lei de Conservação de Massa. O símbolo y_{outros} é a concentração de todas as demais espécies que não foram contempladas em detalhe nas equações das espécies anteriores, sendo que é considerado que a fração mássica das demais espécies, por conter a água do meio de cultivo, é muito maior que a soma da fração mássica das espécies microalga, O_2, CO_2 e H_2. O resultado é a seguinte equação:

$$y_{outros} = 1 - y_{alga} - y_{O_2} - y_{CO_2} - y_{H_2} \tag{3.30}$$

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

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

cada parte do vetor biótico em função das condições externas (disponibilidade de energia luminosa e nutrientes).

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

Trocas de gases (tubos opacos, gaseificador e degaseificador)

A literatura técnica apresenta modelos matemáticos que contemplam a dependência espacial no sistema gaseificador/degaseificador (e.g., SUGAI, 2012), portanto, formulando o problema através de equações diferenciais parciais, e que são indicados principalmente para a análise do componente isoladamente e seu projeto detalhado. No entanto, pelas características e hipóteses simplificadoras do MEV, e no intuito de analisar o grande sistema que tem o gaseificador/degaseificador apenas como componente, neste trabalho adota-se uma modelagem matemática simplificada.

Define-se L_{tt} como comprimento total dos tubos transparentes que inicia no reservatório e vai até a bomba e L_{tdg} como comprimento total dos tubos opacos do gaseificador/degaseificador que inicia na bomba e vai até o reservatório conforme mostra a FIGURA 3.4. A seguir é reconhecido que $L_{tdg} << L_{tt}$ (no caso do FBR, para 1 ramal, e $L_{tdg} = 8\,m$), e também, que a radiação solar não penetra no tubo opaco, não permitindo a fotossíntese no interior do tubo gaseificador/degaseificador. Por essas razões considera-se que não existe alteração no crescimento da microalga no interior dos tubos opacos. Analogamente, faz-se a mesma hipótese para o reservatório. Assim, não é necessário usar a Eq. (3.19) para o conjunto tubo gaseificador/degaseificador e reservatório, i.e., a concentração de algas que sai da parte de baixo do FBR e entra na bomba é aproximadamente a mesma que sai do reservatório e entra no FBR em sua parte superior. Uma análise semelhante pode ser feita para o caso da temperatura do meio, que apresenta, portanto o mesmo comportamento físico.

Pelas explicações apresentadas no parágrafo anterior, no conjunto tubo gaseificador/degaseificador, bomba e reservatório, toma-se a decisão neste modelo matemático de avaliar apenas a variação na concentração dos gases em análise devido à entrada de ar (CO_2 e O_2) no sistema e a saída de ar (CO_2 e O_2) e hidrogênio

como produto do FBR. No caso do hidrogênio, considera-se que a passagem no conjunto não altera a concentração do H_2 produzido no FBR, portanto, não se utiliza aqui também a Eq. (3.23).

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

$$\frac{dy_i}{dt} = \frac{27\nu_{meio} D_i u_i}{2gr_0^4}\left(y_{i,sat} - y_i\right) \tag{3.31}$$

onde i representa O_2 ou CO_2; ν_{meio} é a viscosidade do meio (água), $kg.m^{-1}.s^{-1}$; D_i a difusividade mássica do gás no meio, $m^2.s^{-1}$; u_i a velocidade de injeção do gás no sistema, $m.s^{-1}$; g a aceleração da gravidade, $m.s^{-2}$; r_0 o raio da bolha de gás que se forma em função da geometria dos orifícios de uma membrana na entrada dos gases na injeção, m, e $y_{i,sat}$ é fração mássica de saturação do gás no meio, que é calculada em função da solubilidade do gás no meio $\left(S_{O_2} = 8.6\times10^{-6}\ kgO_2/m^3/bar\right.$ e $S_{CO_2} = 2\times10^{-3}\ kgCO_2/m^3/bar$ na pressão $\left.p_{meio}\right)$, i.e., $y_{i,sat} = p_{meio}S_i/\rho_{meio}$.

A Equação (3.31) tem uma solução analítica, integrando ao longo do tempo de dissolução da bolha no meio, t_d, obtém-se como resultado a fração mássica de gás dissolvido no meio como se segue:

$$y_i\left(t_d\right) = y_{i,sat}\left(1 - e^{-K\,t_d}\right) \tag{3.32}$$

onde $K = \frac{27\nu_{meio} D_i u_i}{2gr_0^4}$; $t_d = \frac{L_{tdg}}{u_b}$; $u_b = \frac{2gr_0^2}{9\nu_{meio}}$ é a velocidade de elevação da bolha no meio. A área requerida de seção de tubo gaseificador/degaseificador é determinada por: $A_{tdg} = \frac{\dot{m}_{CO_2} t_d}{y_{CO_2}\rho_{meio} L_{tdg}}$, pois o CO_2 é o gás de interesse de troca.

Dessa forma, para o elemento de volume dos tubos opacos e gaseificador não são resolvidas equações diferenciais ordinárias, e sim 2 equações algébricas, referentes às concentrações mássicas de CO_2 e O_2. Finalmente, o cálculo do pH do meio é realizado segundo formulação proposta por Petrucci *et al.* (2010), conforme se segue:

$$pH = -\log\left(\frac{-k_a + \sqrt{k_a^2 + 4k_a[CO_2]}}{2}\right) \tag{3.33}$$

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

Avaliação da Temperatura do Ar Exterior

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

$$T_\infty = T_{min} + \frac{\Delta T}{2} - \frac{\Delta T}{2}\cos\left[\frac{\pi(t - t_0)}{43200}\right] \tag{3.34}$$

em que $\Delta T = T_{max} - T_{min}$; t é o tempo de simulação, s, e t_0 é o tempo inicial de simulação, s, que é calculado como a diferença entre a hora do dia em que a simulação é iniciada e a hora em que a mínima temperatura é observada na região onde o FBR está localizado.

3.2 APLICATIVO COMPUTACIONAL E MÉTODO NUMÉRICO

O sistema de equações ordinárias e algébricas produzido pelas leis de conservação de energia e de espécies pode ser integrado no tempo a partir de um conjunto de condições iniciais pré-estabelecido. As equações são representativas tanto da fase aeróbica como da fase anaeróbica, mudando apenas as condições de contorno, i.e., na fase aeróbica, o reator recebe um fluxo de ar contendo CO_2 e O_2, e na fase anaeróbica, esse fluxo é interrompido. O início da fase anaeróbica se dá a partir do momento em que se desejar iniciar a produção de H_2. O final da fase anaeróbica e início de uma nova fase aeróbica deve se dar quando a produção de hidrogênio se aproximar de zero. Dessa maneira, o tempo de cada fase deverá

resultar da simulação, em função dos parâmetros de projeto e de operação do fotobiorreator, bem como da espécie de alga utilizada e das condições de contorno.

Assumindo-se equilíbrio térmico entre a parede do tubo e o meio de cultivo, T_{casca} e T_{meio} são calculados como uma única variável de temperatura, definindo-se um sistema de 5N equações diferenciais ordinárias, Eq. (3.1), (3.19), (3.23), (3.25) e (3.26), tendo o tempo como variável independente, juntamente com as condições iniciais, para as incógnitas de temperatura, y_{alga}, y_{CO_2}, y_{O_2} e y_{H_2}, i.e., as temperaturas e frações mássicas de cada elemento de volume. O sistema transiente de equações é integrado no tempo, a partir de condições iniciais estabelecidas, explicitamente, usando um método de Runge-Kutta-Fehlberg de 4ª/5ª ordem de passo adaptativo. (KINCAID; CHENEY, 1991). Para a solução de temperaturas, a fim de acelerar os cálculos, reconhecendo as diferentes escalas de tempo da evolução das temperaturas e das frações mássicas, o sistema foi resolvido diretamente a cada hora para um regime quasi permanente, no tempo posterior, a partir da solução no tempo anterior, via diferenças retardadas, i.e., Backward Euler, que é incondicionalmente estável. O sistema de equações não lineares para as temperaturas, que resulta do processo é resolvido usando o método de Newton. (KINCAID; CHENEY, 1991).

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

$$\varepsilon_{malha,i} = \frac{\left| \|var_i\|_{malha\,1} - \|var_i\|_{malha\,2} \right|}{\|var_i\|_{malha\,1}} \leq 0.01 \qquad (3.35)$$

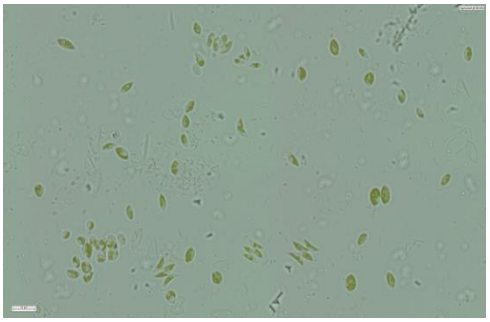
em que var_i representa tanto as temperaturas como as frações mássicas calculadas.

Tanto a malha como os resultados numéricos são processados para visualização gráfica em diferentes planos e superfícies. Para tanto, um aplicativo de visualização de domínio público foi utilizado. O aplicativo é denominado VisIt e foi desenvolvido pelo Lawrence Livermore National Laboratory, e pode ser baixado no sítio *visit.llnl.gov*.

3.3 OBTENÇÃO EXPERIMENTAL DO HIDROGÊNIO DE ALGAS VERDES

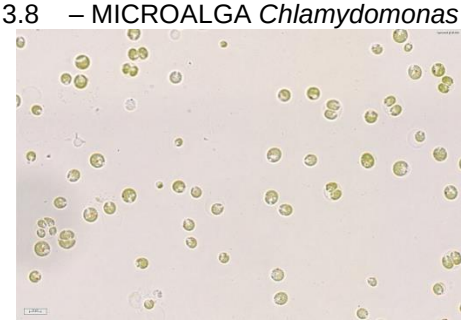
Doze cultivos (seis para ajuste e seis para validação) foram realizados em ambiente interno pela equipe do NPDEAS. Foram utilizadas as microalgas *Acutodesmus obliquus* (FIGURA 3.7) e *Chlamydomonas reinhardtii* cepa cc125 (FIGURA 3.8) em função de sua adaptação ao microclima local e à comprovada geração de hidrogênio, respectivamente. Anterior à realização de experimentos quantitativos, foram realizados experimentos qualitativos para comprovar a capacidade de geração de hidrogênio por ambas as espécies. Os experimentos para cada microalga foram realizados em triplicata. Condições como a energia luminosa e temperatura foram controlados. Para determinar a produção de hidrogênio por cada espécie foram coletados dados de concentração de hidrogênio. Para verificar a cinética de crescimento das microalgas foram coletados dados de temperatura e biomassa seca. A aquisição de dados foi realizada de duas formas. Uma por intermédio de um sistema de aquisição de dados e outra mediante procedimentos laboratoriais. O sistema de aquisição de dados é usado para a medição das variáveis de concentração de hidrogênio e de temperatura do sistema, sendo realizado automaticamente. Os procedimentos laboratoriais para a aquisição de dados dependem da intervenção humana e referem-se à medição da quantidade e das características dos meios de cultivo analisados.

FIGURA 3.7 – MICROALGA *Acutodesmus obliquus*



Fonte: NPDEAS (2017)

FIGURA 3.8 – MICROALGA *Chlamydomonas reinhardtii*



Fonte: NPDEAS (2017)

Sistema de Aquisição de dados

O sistema de aquisição de dados utilizado nos experimentos durante a coleta quantitativa de dados é constituído de um computador montado em gabinete próprio para acomodação de equipamentos eletrônicos e de telecomunicações. Nesse gabinete aloja-se o computador, no interior do qual foram instaladas duas placas da National Instruments, uma de controle e outra de Multímetro, capaz de realizar 60 leituras/s de dados de tensão (AC e DC), corrente (AC e DC) e/ou medição de resistência em dois, três ou quatro fios. Por intermédio da placa multímetro são realizadas as leituras de todo o conjunto de sensores instalados. Um programa desenvolvido em LABVIEW, conforme apresentado no Apêndice A, armazena e manipula os dados recebidos.

A medição de temperatura é realizada por termistores. Esses componentes apresentam grande variação de resistência elétrica quando seu corpo é submetido a variações de temperatura. Então, é possível fazer leituras de temperaturas com a variação da resistência elétrica destes componentes, bastando calibrá-los em função de temperaturas conhecidas. O equipamento utilizado no NPDEAS foi o modelo 521-3dc, fabricado pela Nova Ética e apresenta faixa de trabalho que varia de -40°C a 200°C, com resolução de leitura de 0,1 °C. Este equipamento possui certificado de calibração RBC e validação física, referente a distribuição de temperatura em sua cuba, com relatório emitido pelo fabricante. O termistor é um semicondutor cerâmico, encapsulado, com uma cobertura de resina epóxi. O modelo utilizado é o 44031RC, fabricado pela Measurement Specialties, com incerteza de medição entre 0 °C a 70 °C é de ±0,1 °C.

Para a coleta de concentrações de H_2 foi utilizado um sensor de hidrogênio modelo TGas-1031-H2 da empresa Globe Instruments. O equipamento apresenta capacidade de leitura até 2027 ppm de H_2 na atmosfera superior do balão Erlenmeyer de cultivo, com incerteza de ±2 ppm por leitura.

Análise de incertezas

Uma análise de incertezas é essencial para a adequada avaliação dos resultados obtidos. Por intermédio da aferição experimental de dados de concentração de hidrogênio produzido e temperatura, ainda, dos dados relativos à biomassa produzida, obtém-se os resultados do presente trabalho. Esses resultados contém uma incerteza intrínseca ao processo experimental, que é quantificada e demonstrada.

Todas as medidas foram tomadas em triplicata. O limite de precisão foi computado como sendo o dobro do desvio padrão das referidas medições, com grau de confiança de 95%. Os critérios de propagação de erros em medições experimentais seguem os padrões ASME (EDITORIAL, 1994), conforme Eq. (3.36). Da mesma forma, os limites de precisão intrínsecos dos termistores e do sensor de H_2 foram considerados desprezíveis em comparação ao limite de precisão das variáveis analisadas.

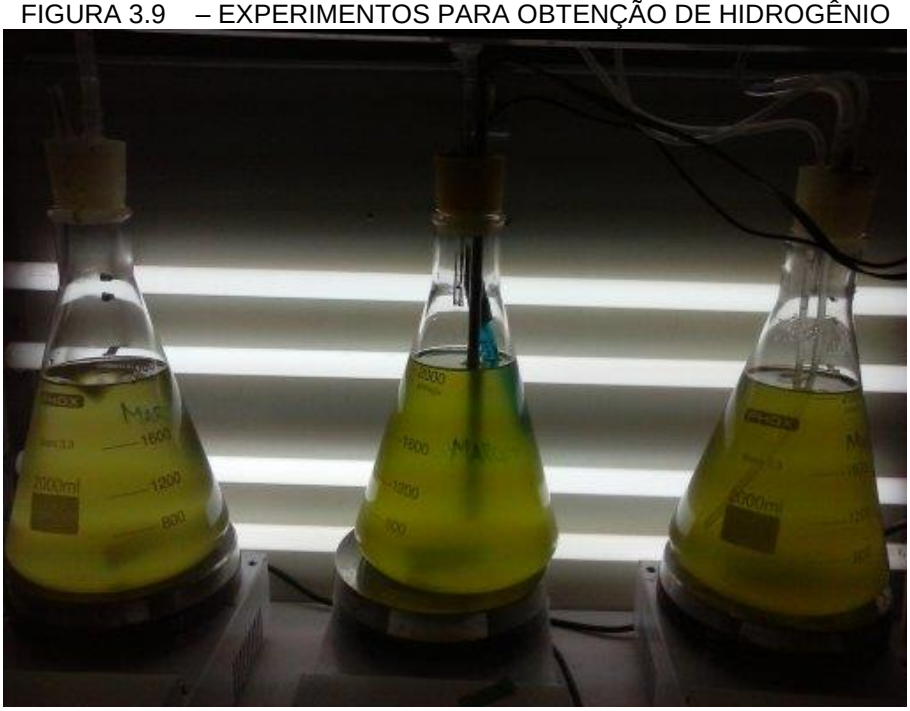
$$U_T = \sqrt{P_T^{\,2} + B_T^{\,2}}, \tag{3.36}$$

onde B_T é o erro intrínseco do equipamento, especificado pelo fabricante; P_T é o limite de precisão das medições, calculado como 2 vezes o desvio padrão de 3 medições realizadas e U_T é a incerteza das medidas. No caso em pauta

Experimentos

Foram realizados quatro experimentos de geração de bio-hidrogênio por microalgas, dois para cada espécie. Cada experimento foi realizado em triplicata em ambiente laboratorial, conforme FIGURA 3.12, sendo que os experimentos foram realizados entre Abril de 2016 e Abril de 2017. Em todos são utilizados fracos tipo balão Erlenmeyer com 2 L de meio de cultivo, com temperatura controlada de 24 ºC.

FIGURA 3.9 – EXPERIMENTOS PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO



Fonte: O autor (2016)

Para os experimentos envolvendo a espécie *Acutodesmus obliquus* o meio de cultivo utilizado em fase de crescimento é o TAP (200mL) com aeração, conforme Tabela 3.1, e para a fase de geração de hidrogênio é o TAP-S (meio TAP sem a utilização de compostos a base de enxofre).

Para os experimentos envolvendo a espécie *Chlamydomonas reinhardtii* cepa cc125 o meio de cultivo utilizado em fase de crescimento é o CHU completo (200mL) com aeração, conforme Tabela 3.2, pois em meio TAP se observou baixa concentração celular, e para a fase de geração de hidrogênio o inóculo é adicionado em meio TAP-S (meio TAP sem a utilização de compostos a base de enxofre).

TABELA 3.1 – COMPONENTES DE 1 LITRO DE MEIO TAP

1M Tris base	20 ml
K_2HPO_4	101 mg
KH_2PO_4	56 mg
Solução traço de Hutner	1 ml
Ácido acético glacial	1 ml
NH_4Cl	400 mg
$MgSO_4$-$7H_2O$	100 mg
$CaCl_2$-$2H_2O$	50 mg

FONTE: GORMAN e LEVINE (1965)

TABELA 3.2 – COMPONENTES DE 1 LITRO DE MEIO CHU

$NaNO_3$	25 g
$CaCL_3.2H_2O$	2,5 g
$MgSO_4.7H_2O$	7,5 g
K_2HPO_4	7,5 g
KH_2PO_4	17,5 g
NaCl	2,5 g
$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8.2H_2O$	50 g
KOH	31 g
$FeSO_4.7H_2O$	4,98 g
H_3BO_3	11,42 g
$ZnSO_4.7H_2O$	8,82 mg
$MnCl_2.4H_2O$	1,44 mg
$Mo0_3$	0,71 mg
$CuSO_4.5H_2O$	1,57 mg
$Co(NO_3)_2.6H_2O$	0,49 mg

FONTE: Adaptada da NBR 12648

A biomassa seca produzida foi medida por meio de um processo de filtração ao vácuo. Nesse procedimento, 100 mL do meio de cultivo são filtrados, floculados e

posteriormente secados em uma estufa a 60 °C por 24 horas. Desse modo, mede-se a diferença entre a massa filtrada antes e depois da secagem, que é a biomassa seca.

3.4 AJUSTE E VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO

Na sequência, após a devida coleta quantitativa dos dados experimentais, as constantes do modelo matemático do programa computacional são devidamente ajustadas, para que o modelo expresse a real curva de produção de hidrogênio na fase anaeróbica das microalgas *Acutodesmus obliquus* e *Chlamydomonas reinhardtii*.

Os coeficientes ajustados para cada uma das espécies foram o coeficiente de ganho de biomassa, μ_{alga}, e o coeficiente de produção de hidrogênio, μ_{H_2}. Assim são propostos coeficientes de ajuste ε_{alga} e ε_{H_2} para cada espécie de microalga, conforme novas eq. (3.37) e (3.38) propostas para o crescimento da biomassa na fase aeróbica e para a produção de hidrogênio na fase anaeróbica, respectivamente. As eq. (3.37) e (3.38) representam as eq. (3.19) e (3.23) com os coeficientes de ajuste.

$$V^{(j)}\frac{y_{alga}^{(j)}}{dt} = \frac{\dot{m}}{\rho}\left(y_{alga}^{(j-1)} - y_{alga}^{(j)}\right) + V^{(j)}y_{alga}^{(j)}\left(\varepsilon_{alga}\mu_{alga} - \alpha_{alga}\right) \tag{3.37}$$

$$V^{(j)}\frac{y_{H_2}^{(j)}}{dt} = \frac{\dot{m}}{\rho}\left(y_{H_2}^{(j-1)} - y_{H_2}^{(j)}\right) + V^{(j)}y_{alga}^{(j)}\left(\varepsilon_{H_2}\mu_{H_2}R_{y_{H_2}/y_{alga}} - \alpha_{H_2}\right)e^{-k_1 y_{O_2}}e^{-k_2 y_{SO_4}} \tag{3.38}$$

Para o ajuste das curvas do modelo matemático foi utilizado o método de minimização da soma residual dos quadrados (RSS), conforme proposto por DRAPER e SMITH (1998). O método consiste, conforme apresentado pela Eq. (3.39), em calcular a somatória do quadrado da diferença entre o valor obtido experimentalmente e o valor obtido pelo modelo. Assim, os valores de ε_{alga} e ε_{H_2} são ajustados de forma que a soma residual dos quadrados seja a mínima possível.

$$RSS = \sum_{i=1}^{n}(y_i - f(x_i))^2 \tag{3.39}$$

onde n é o número de pontos experimentais obtidos, y_i o valor numérico experimental obtido para o ponto temporal x_i, e $f(x_i)$ é o valor numérico obtido pelo modelo para o ponto temporal x_i.

Para fins de comparação entre as diferentes ordens de grandeza (biomassa e hidrogênio), o índice RSS foi normalizado ($\widehat{\mathrm{RSS}}$) de acordo com a soma dos quadrados das diferenças entre as medidas experimentais e sua média ($\bar{y}$):

$$\widehat{\mathrm{RSS}} = \frac{\mathrm{RSS}}{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y}))^2} \tag{3.40}$$

Assim, quanto mais $\widehat{\mathrm{RSS}}$ se aproximar de zero, melhor o ajuste dos parâmetros $\varepsilon_{\mathrm{alga}}$ e $\varepsilon_{\mathrm{H_2}}$ em relação ao crescimento das algas e à produção de H_2, pois estará mais próximo do número que representa a situação quando os resultados numéricos são idênticos aos resultados experimentais. (FRAGOSO JÚNIOR *et al.*, 2009).

Finalmente, para a correta estimativa de parâmetros do problema inverso, é utilizado o método de busca exaustiva, onde inicialmente são executadas simulações com diferentes valores de parâmetros até que se observe um possível ótimo empírico com menor soma residual quadrados. Após encontrado o ótimo empírico, 500 simulações variando os parâmetros de ajuste do modelo ($\varepsilon_{\mathrm{alga}}$ e $\varepsilon_{\mathrm{H_2}}$) em torno do ótimo empírico são executadas para cada parâmetro e para cada espécie de microalga, para encontrar um perfil de concentração de biomassa e de produção de hidrogênio com menor $\widehat{\mathrm{RSS}}$. Para cada microalga, inicialmente são verificados seus dados de crescimento de biomassa, com variação de $\varepsilon_{\mathrm{alga}}$ até que se encontre um ótimo. Após, são verificados seus dados de produção de hidrogênio, com variação de $\varepsilon_{\mathrm{H_2}}$ até que se encontre um ótimo.

3.5 ANÁLISE PARAMÉTRICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE H_2

3.5.1 ANÁLISE DO IMPACTO DO ENXOFRE

A preocupação com o enxofre presente no meio é justificada em função da dependência observada entre a concentração de enxofre e a atividade do segundo fotossistema na produção de O_2. (ALLAHVERDIYEVA *et al.*, 2014). Já o oxigênio presente no meio inibe a enzima hidrogenase, assim estagnando a produção de gás hidrogênio. (CANTREL *et al.*, 2008).

Destarte, em função da elevada dependência indireta da produção de hidrogênio e a concentração de eventuais traços de enxofre presentes no meio, após o ajuste e validação do modelo matemático para a obtenção de H_2 foi realizada uma análise para a verificação da dependência do hidrogênio máximo produzido ($y_{H_2,max}$) em relação à concentração de enxofre em forma de sulfatos (SO_4) presentes no meio de cultura.

3.5.2 OTIMIZAÇÃO DE TEMPO DE CICLO ANAERÓBICO

Na sequência, foi realizada uma análise para otimização do ciclo temporal aeróbico/anaeróbico de geração hidrogênio, assim definindo-se um ciclo temporal ideal de crescimento da alga para posterior utilização da biomassa para geração de H_2. Para a proposta otimização faz-se uso das Eq. (3.41) e (3.42):

$$\eta_{H_2} = \frac{y_{H_2(t=t_2)}}{y_{alga(t=t_1)}} \tag{3.41}$$

$$\bar{r}_{H_2} = \frac{1}{t_1 + t_2}\int_{t_1}^{t_1+t_2} r_{H_2}\,dt = \frac{y_{H_2(t=t_2)}}{t_1 + t_2} \tag{3.42}$$

onde η_{H_2} define a eficiência de conversão mássica do hidrogênio (VARGAS, 2016), t_1 é a duração total período aeróbico (portanto definindo a duração do período de ganho de biomassa) e t_2 é a duração total período anaeróbico (portanto definindo a duração do período de conversão da biomassa em hidrogênio), na qual $y_{H_2(t=t_2)}$ é a fração mássica final de hidrogênio no fim do período anaeróbico, e $y_{alga}(t = t_1)$ é a fração de biomassa no início do período anaeróbico. Já $\bar{r}_{H_2}$ e r_{H_2} são a taxa de produção de H_2 média e instantânea, respectivamente. (VARGAS, 2016).

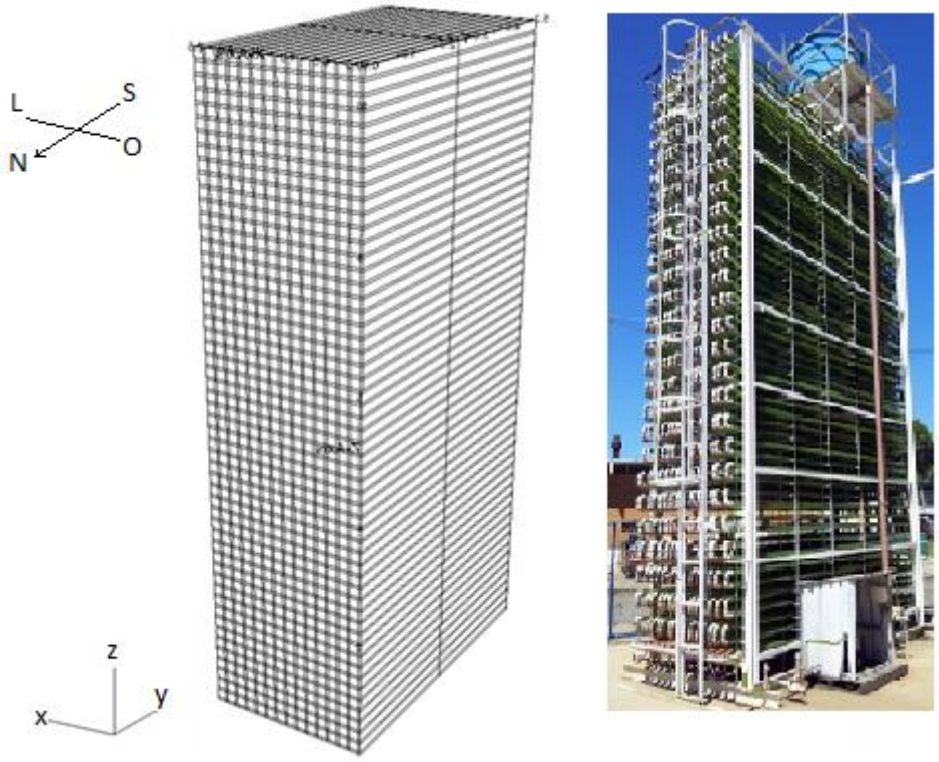
Se o período t_2 tende a zero, não haverá tempo suficiente para a produção de H_2 pela biomassa produzida no período t_1. Já se o período t_2 é muito grande, toda a biomassa já foi consumida em um ponto anterior, portanto não mais existindo biomassa para produção de hidrogênio. Destarte, deve existir um período intermediário t_2 ótimo que seja esperado para a máxima produção de H_2. O objetivo portanto é a maximização da grandeza $\bar{r}_{H_2}$ com o intuito de otimizar o período anaeróbico.

4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

4.1 VALORES INICIAIS DO MODELO MATEMÁTICO

O domínio do fotobiorreator foi dividido em 6.048 elementos de volume, conforme FIGURA 4.1, para um cultivo de microalgas por 480 horas (20 dias), sendo que no décimo dia (t=240 horas) é simulada a interrupção de alimentação externa de gases do FBR, com o início do ciclo anaeróbico e com decaimento da concentração de oxigênio, simulando-se assim as condições para a produção de H_2.

FIGURA 4.1 – MALHA DE 6.048 EV UTILIZADA NA SIMULAÇÃO



Fonte: O autor (2016)

Foram utilizados para a primeira simulação os valores apresentados no Apêndice B, com ênfase aos valores especiais apresentados na Tabela 4.1.

TABELA 4.1 – VALORES UTILIZADOS PARA A SIMULAÇÃO INICIAL

Taxa de manutenção específica	$\alpha = \alpha_{H_2} = 1.069 \times 10^{-6}\ s^{-1}$

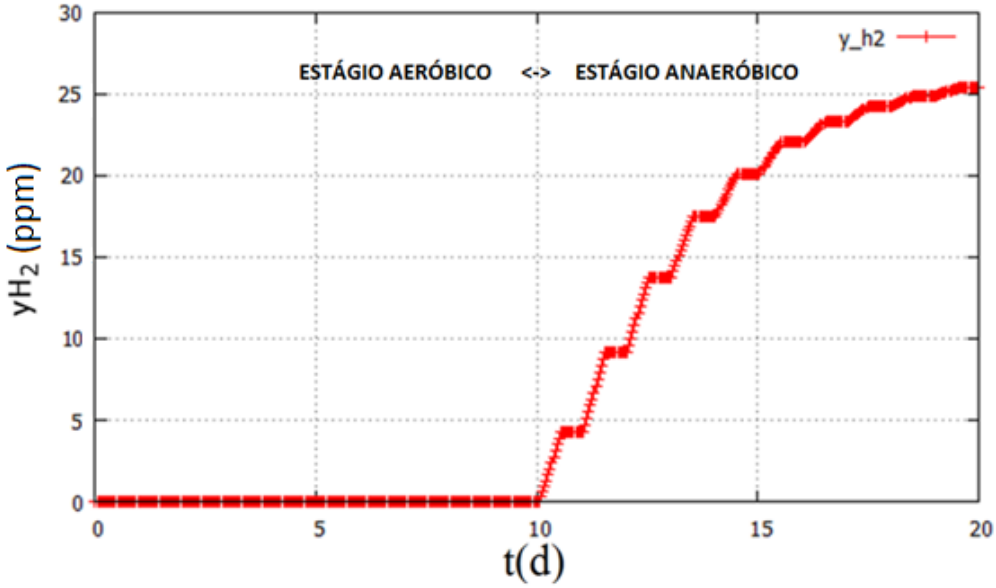
Relação estequiométrica de produção de hidrogênio	$R_{y_{H_2}/y_{alga}} = 0.1333\,kg_{H_2}\ kg_{alga}^{-1}$
Relação estequiométrica de produção de CO_2	$R_{y_{CO_2}/y_{alga}} = 0.534$
Relação estequiométrica de produção de O_2	$R_{y_{O_2}/y_{alga}} = 0.534$
Estimativa de velocidade de crescimento microalgal (SÁNCHEZ *et al.*, 2008)	$A_1 = 3{,}2\times10^5\ h^{-1},\ E_{a1} = 3{,}75\times10^4\ J\,mol^{-1}$ $A_2 = 1{,}44\times10^{12}\ h^{-1},\ E_{a2} = 7{,}85\times10^4\ J\,mol^{-1}$ $n = 2{,}28$ $I_{k,max} = 202\ \mu E\,m^{-2}\,s^{-1}$ $I'_k = 726\ \mu E\,m^{-2}\,s^{-1}$
Radiação média do elemento de volume (SÁNCHEZ *et al.*, 2008)	$K_a = 375.5\ m^2\,kg^{-1}$
Constantes Crescimento e inibição O_2	$y_{O_2,max} = 8.6\times10^{-6}\,\frac{kg_{O_2}}{kg_{H_2O}}$ $K_1 = \frac{10\ln 10}{y_{O_2,max}} = 92103.4$
Constantes Crescimento e inibição SO_4	$y_{SO_4^=,max} = 2.5\times10^{-4}\,\frac{kg_{O_2}}{kg_{H_2O}}$ $K_2 = \frac{10\ln 10}{y_{SO_4^=,max}} = 2677424.5$
Produção máxima de H_2 (WU *et al.* ,2010)	$\mu_{H_2,max} = \frac{16.7\,\frac{\mu L_{H_2}}{mg\ chl\ h}\times 33\,\frac{mg\ chl}{L_{medium}}}{\frac{800}{40\times10^{-3}}\,\frac{\mu L_{H_2}}{L_{medium}}} = 0.027555\ h^{-1} = 7.65417\times10^{-6}\ s^{-1}$
Irradiação solar média	$I_{sun,tot}$ = 500 W m^{-2} (dia) e 0 W m^{-2} (noite)
Velocidade do meio	u_{medium} = 0.1 m s^{-1}
Inóculo inicial de alga	$y_{alga,0}^{(j)} = 0.00001\,\frac{kg_{alga}}{kg_{medium}}\,(1 \le j \le N)$

FONTE: SÁNCHEZ *et al.* (2008); WU *et al.* (2010); o autor (2016)

4.2 RESULTADOS INICIAIS DO APLICATIVO COMPUTACIONAL

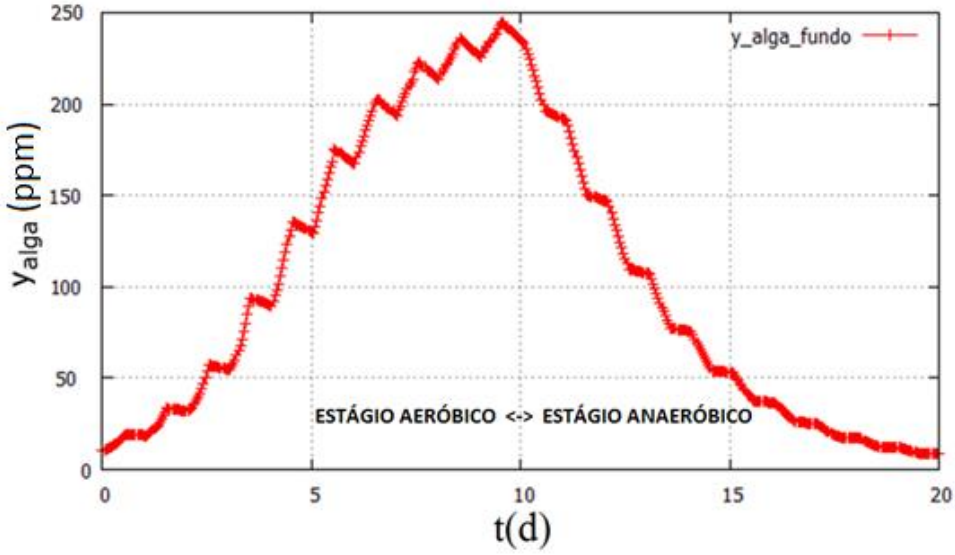
O aplicativo computacional resolveu cada ciclo rítmico simulado de 20 dias de ganho de biomassa e obtenção de bio-hidrogênio em 13 min. Os GRÁFICOS 4.1 a 4.5 apresentam os resultados iniciais obtidos para a simulação, com o modelo matemático ainda não ajustado. O valor da fração mássica de todos os componentes está representado em partes por milhão (ppm) de fração mássica (kg do componente por kg total de meio de cultivo).

GRÁFICO 4.1 – FRAÇÃO MÁSSICA DE H_2 NO MEIO DE CULTIVO DO FBR



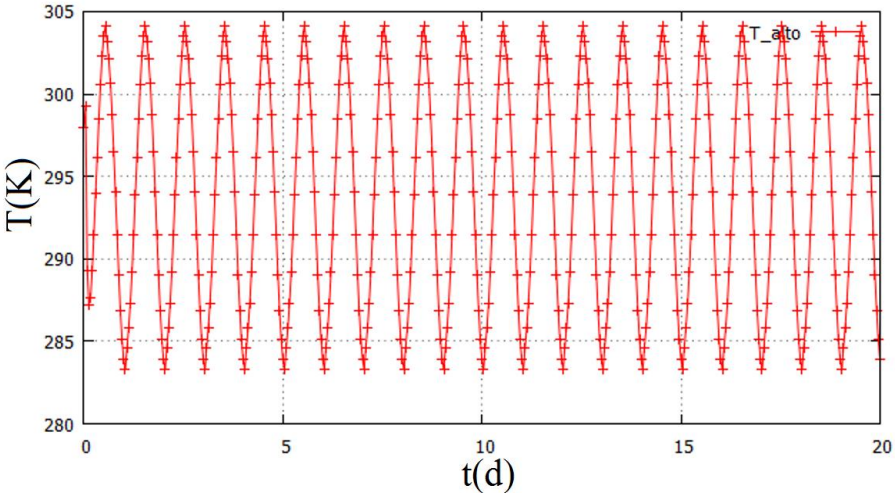
FONTE: o autor (2016).

GRÁFICO 4.2 – FRAÇÃO MÁSSICA DE ALGAS DO NO MEIO DE CULTIVO DO FBR



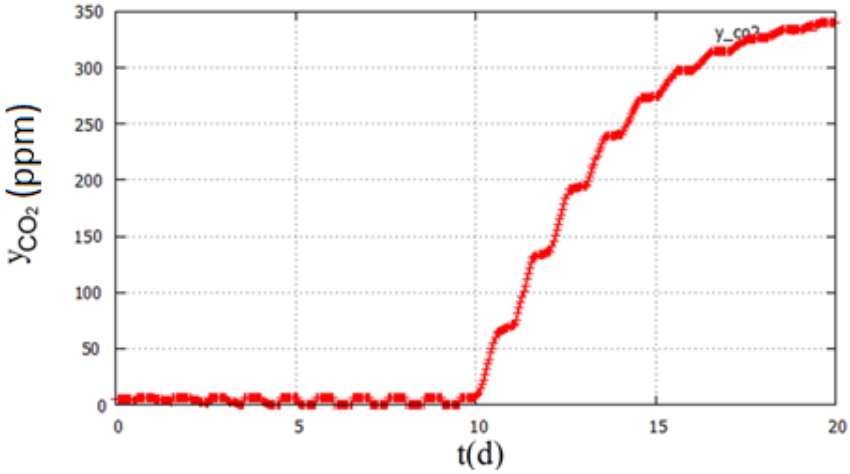
FONTE: o autor (2016).

GRÁFICO 4.3 – TEMPERATURA DA TUBULAÇÃO SUPERIOR DO FBR



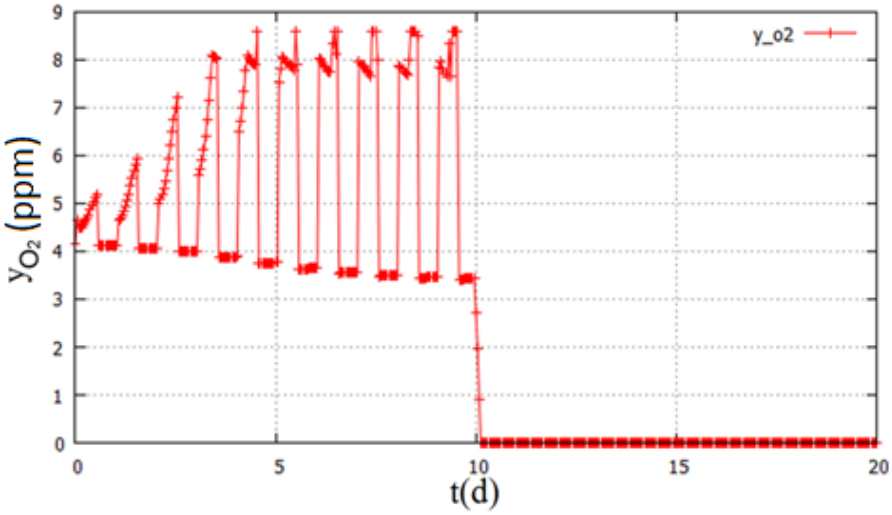
FONTE: o autor (2016).

GRÁFICO 4.4 – FRAÇÃO MÁSSICA DE CO_2 NO MEIO DE CULTIVO DO FBR



FONTE: o autor (2016).

GRÁFICO 4.5 – FRAÇÃO MÁSSICA DE O_2 NO MEIO DE CULTIVO DO FBR



FONTE: o autor (2016).

Na avaliação do GRÁFICO 4.1 observa-se que durante a fase aeróbica não existe produção de H_2. Após o 10º dia, início simulado da fase anaeróbica, observa-se que existe produção de H_2 na presença de radiação solar, com estabilização da concentração mássica de H_2 na ausência de radiação solar. Os resultados estão em concordância com o esperado fisicamente para o sistema no FBR.

Já no GRÁFICO 4.2 observa-se que a tendência é, enquanto na fase aeróbica (até o 10º dia), existe produção de biomassa na presença de radiação solar, com consequente consumo de biomassa na ausência de radiação solar. Após o 10º dia observa-se o exclusivo consumo de biomassa. O resultado está em concordância com o esperado fisicamente para o sistema no FBR.

Observa-se na avaliação da temperatura do GRÁFICO 4.3 que a estratégia adotada na construção dos FBRs ao utilizar matrizes de tubos, ligados em ramais verticais, causa uma estabilidade térmica no fluido que escoa pelos tudos do FBR. Esta estabilidade é importante, pois permite que a temperatura fique no intervalo ideal para o crescimento da cultura de microalgas.

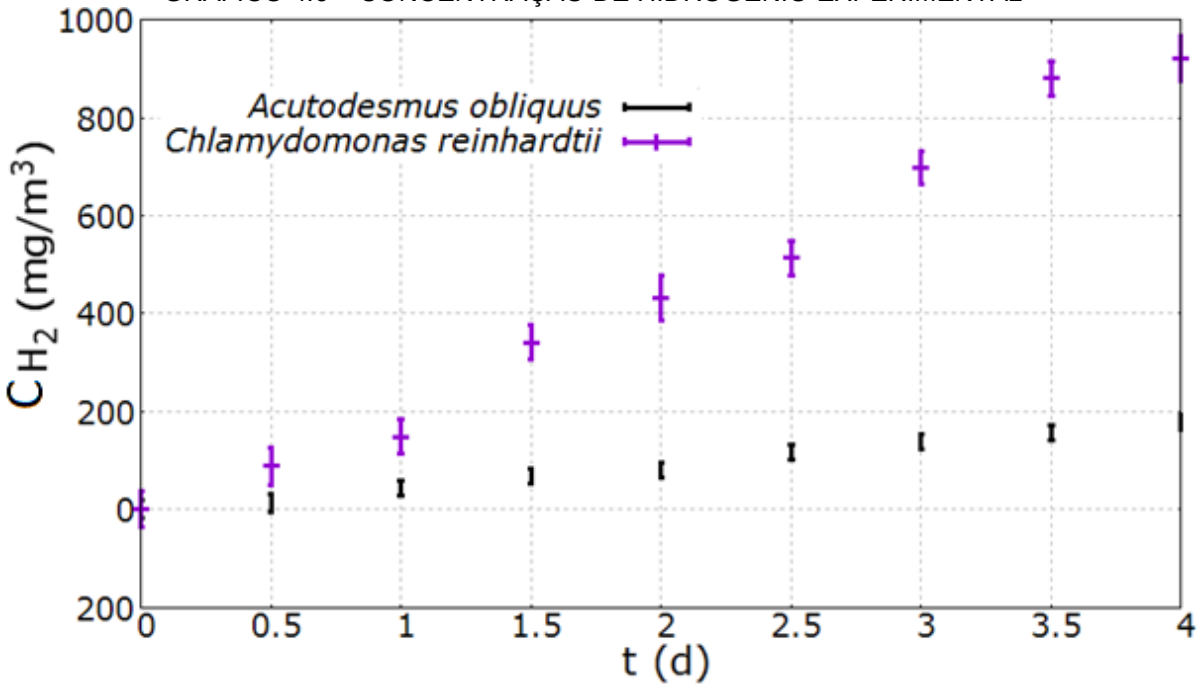
Na avaliação do GRÁFICO 4.4 observa-se que a tendência é, enquanto na fase aeróbica (até o 10º dia), que existe consumo de CO_2 na presença de radiação solar (prevalece a fotossíntese sobre a respiração), com a posterior produção de CO_2 na ausência de radiação solar (respiração). Após o 10º dia observa-se elevada produção de CO_2 na presença de radiação solar (resultado da produção anaeróbica de H_2 e da respiração), com leve incremento na produção de CO_2 na ausência de radiação solar (respiração). A concentração de O_2 no GRÁFICO 4.5 mantém tendência inversa à de CO_2 até o 10º dia, sendo que após o 10º dia a concentração de O_2 é reduzida linearmente, conforme previsto no modelo computacional). Os resultados estão em concordância com o esperado fisicamente para o sistema no FBR.

4.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Conforme metodologia explanada no item 3.3 (obtenção experimental do hidrogênio de algas verdes), são apresentados no GRÁFICO 4.6 os resultados experimentais de produção de hidrogênio pelas microalgas *Acutodesmus obliquus e Chlamydomonas reinhardtii* cepa cc125, realizados em Outubro de 2016 e Novembro de 2016, respectivamente. A variação é observada nos primeiros 4 (quatro) dias de

máxima produção do ciclo anaeróbico, enquanto a aeração dos meios de cultivo estava desativada, com concentração de hidrogênio mensurada em mg/m^3.

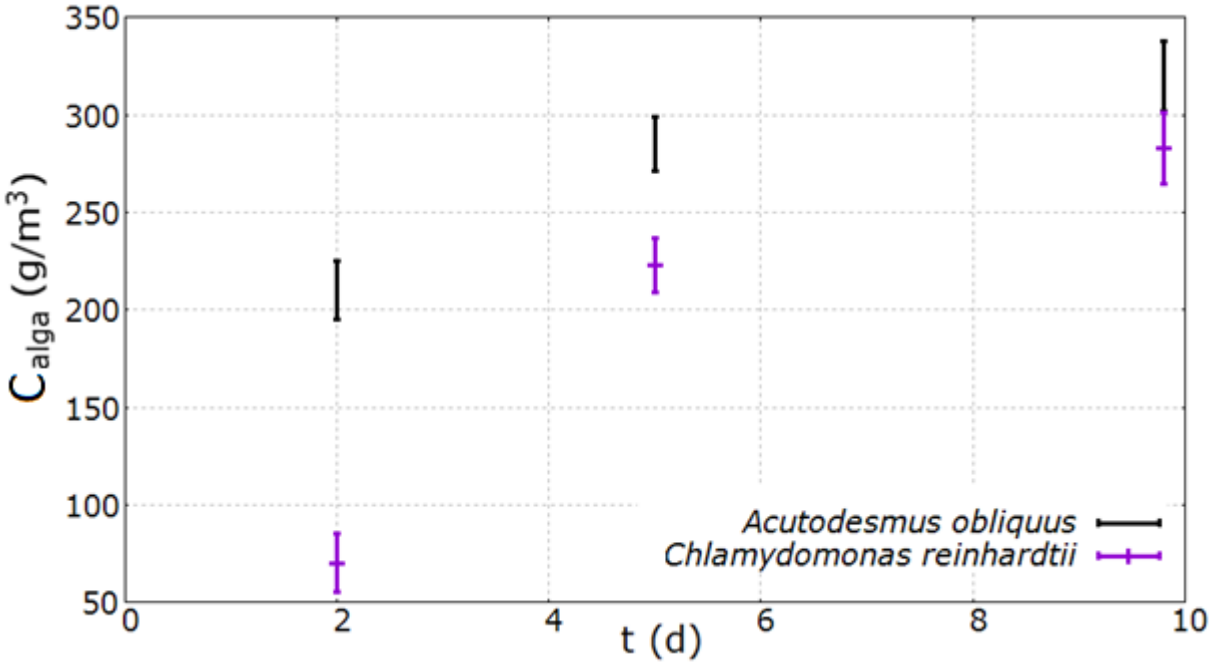
GRÁFICO 4.6 – CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO EXPERIMENTAL



FONTE: o autor (2016).

Já o GRÁFICO 4.7 apresenta os resultados experimentais calculados de ganho de biomassa pelas microalgas *Acutodesmus obliquus e Chlamydomonas reinhardtii* cepa cc125, realizados em Junho de 2016 e Julho de 2016, respectivamente. A variação é observada nos primeiros 10 dias do ciclo aeróbico, enquanto a aeração dos meios de cultivo estava ativada, com concentração de biomassa mensurada em g/m^3. Observa-se pelo presente gráfico que a espécie *Chlamydomonas reinhardtii* cepa cc125 apresenta uma taxa de produção de hidrogênio notadamente superior à da espécie local *Acutodesmus obliquus*.

GRÁFICO 4.7 – CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA EXPERIMENTAL



FONTE: o autor (2016).

4.4 AJUSTE E VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL

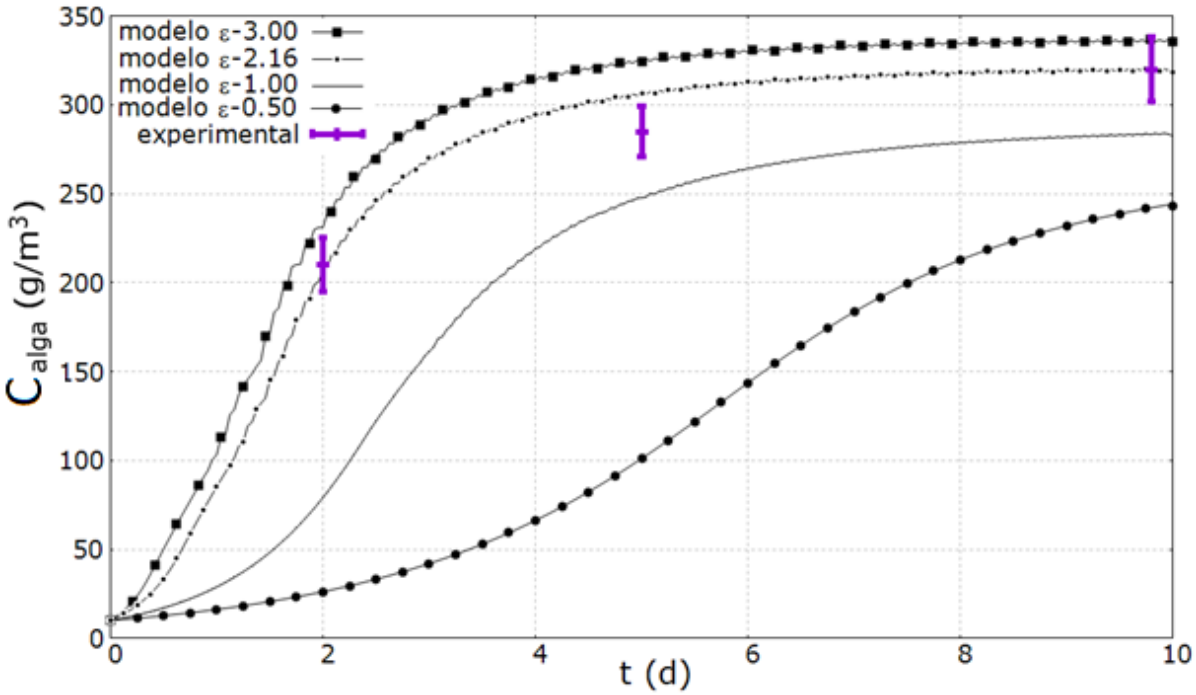
4.4.1 AJUSTE PARA A ESPÉCIE Acutodesmus obliquus

Ajuste do Coeficiente de crescimento (ε_{alga})

Conforme metodologia explanada no item 3.4 (ajuste e validação do modelo matemático), para ajuste do coeficiente de crescimento (ε_{alga}) da microalga *Acutodesmus obliquus* foram utilizados os dados obtidos na fase inicial de crescimento da microalga no laboratório entre os dias 4 de Julho de 2016 e 16 de Julho de 2016, conforme GRÁFICO 4.7.

Conforme pode se observar pelo GRÁFICO 4.8 e Tabela 4.2, são utilizados valores de ε_{alga} variando em torno do valor empírico ótimo, sendo que o valor ótimo encontrado após as simulações, com $\widehat{RSS}$ = 0,07, e portanto coeficiente de determinação de 93%, foi encontrado para ε_{alga} de 2,16. Conforme explanado no item relato ao Material e Métodos, para cada ajuste são executadas 500 simulações para o real ajuste do coeficiente ótimo em torno do valor empírico encontrado. Os coeficientes apresentados no GRÁFICO 4.8 e Tabela 4.2 distintos do ótimo de 2,16 são amostras representativas do universo amostral de 500 simulações para cálculo do ajuste ótimo e não representam toda a extensão de coeficientes testados na resolução do problema de valor inverso.

GRÁFICO 4.8 – AJUSTE CRESCIMENTO – CONCENTRAÇÃO DE *Acutodesmus obliquus*



FONTE: o autor (2017).

TABELA 4.2 –VALORES DE AJUSTE DE ε_{alga} PARA *Acutodesmus obliquus*

ε_{alga}	RSS (g/m³)	$\widehat{RSS}$
0,50	74.322	11,77
1,00	20.502	3,24
1,50	6.061	0,96
2,15	568	0,09
2,16	467	0,07
2,17	757	0,12
3,00	2.261	0,36

FONTE: O autor (2017)

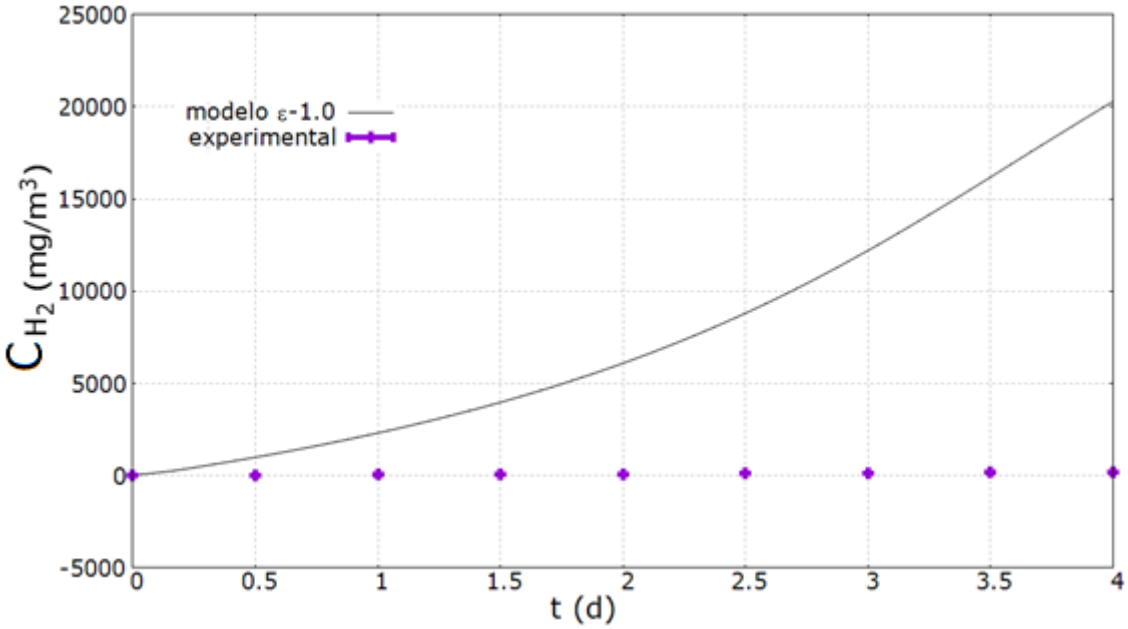
Ajuste do coeficiente de produção de hidrogênio (ε_{H_2})

Para ajuste do coeficiente de produção de H_2 (ε_{H_2}), foram utilizados os dados obtidos nos experimentos de geração de hidrogênio pela *Acutodesmus obliquus* no laboratório no mês de Outubro de 2016. Os dados referem-se aos 4 dias de maior produção de gás hidrogênio, entre os dias 22 de Outubro de 2016 a 25 de de Outubro de 2016, conforme GRÁFICO 4.6.

Conforme se pode observar pelo GRÁFICO 4.9, com ε_{H_2}= 1.0 a produção teórica de hidrogênio é muito superior ao obtido experimentalmente, assim sendo

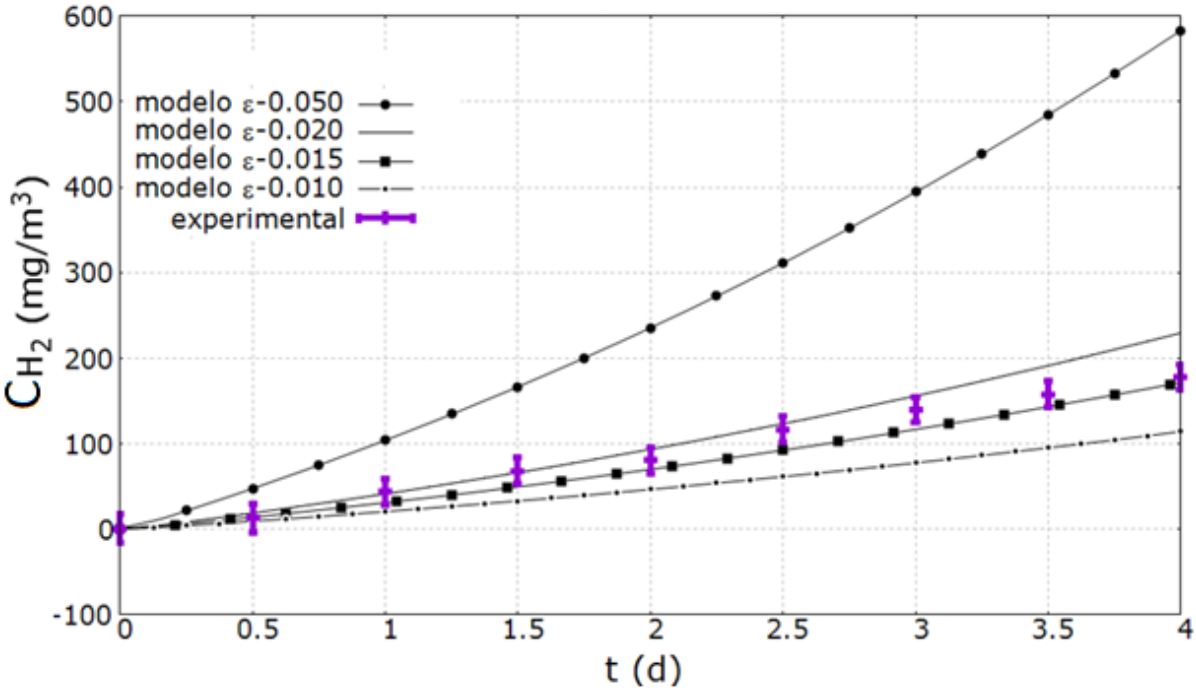
necessária a utilização de valores de ε_{H_2} inferiores à unidade. Conforme GRÁFICO 4.10 e Tabela 4.3, são utilizados valores de ε_{H_2} variando em torno do ótimo de 0,017.

GRÁFICO 4.9 – AJUSTE PRODUÇÃO H_2 – CONCENTRAÇÃO *Acutodesmus obliquus*



FONTE: o autor (2017).

GRÁFICO 4.10 – AJUSTE PRODUÇÃO H_2 – CONCENTRAÇÃO *Acutodesmus obliquus*



FONTE: o autor (2017).

TABELA 4.3 –VALORES DE AJUSTE DE ε_{H2} PARA *Acutodesmus obliquus*

ε_{H_2}	RSS (mg/m³)	$\widehat{RSS}$
0,010	17.684	0,55
0,015	2001	0,06
0,017	729	0,02
0,020	4.286	0,13
0,050	411.635	12,82
1,000	937.677.235	29.199

FONTE: O autor (2017)

Conforme valores observados no GRÁFICO 4.12 e Tabela 4.3, o valor ótimo, com $\widehat{RSS}$ = 0,02, e portanto coeficiente de determinação de 98%, foi encontrado para ε_{H_2} de 0,017. Portanto, pode-se concluir que o valor encontrado por WU *et al.* (2010) para a espécie *Chlamydomonas reinhardtii* cc849 (mutante com deficiência de parede, assim facilitando a difusão de O_2 para do cloroplasto e elevando a produção de H_2) é 59 vezes superior ao encontrado para a espécie *Acutodesmus obliquus* presente no sistema de tratamento de água de Curitiba.

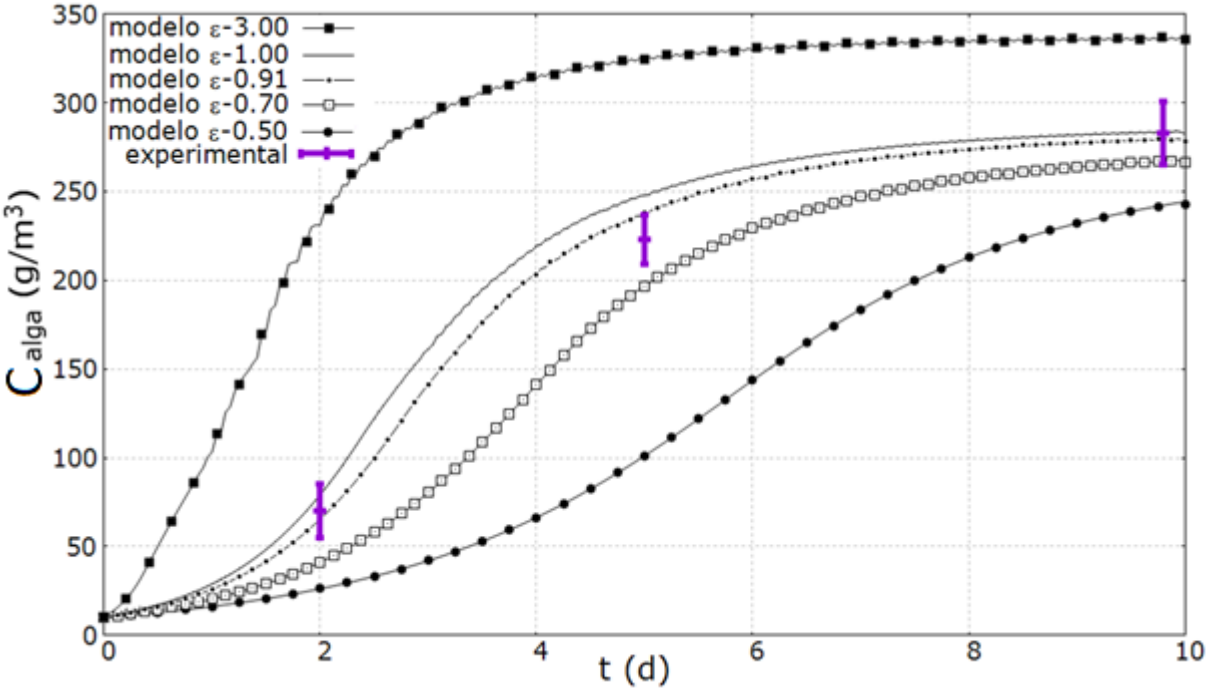
4.4.2 AJUSTE PARA A ESPÉCIE *Chlamydomonas reinhardtii* cepa cc125

Ajuste do Coeficiente de crescimento (ε_{alga})

Para ajuste do coeficiente de crescimento (ε_{alga}) da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* cepa cc125 foram utilizados os dados obtidos na fase inicial de crescimento da microalga no laboratório entre os dias 4 de Julho de 2016 e 16 de Julho de 2016, conforme GRÁFICO 4.9.

Conforme pode se observar pelo GRÁFICO 4.11 e Tabela 4.4, são utilizados valores de ε_{alga} variando em torno do ótimo empírico, com ótimo simulado observado entre 0,50 até 3,00, sendo que o valor ótimo, com $\widehat{RSS}$ = 0,01, e portanto coeficiente de determinação de 99%, foi encontrado para ε_{alga} de 0,91. Observa-se que o coeficiente de ajuste crescimento encontrado para a alga *Acutodesmus obliquus* foi maior que a alga *Chlamydomonas reinhardtii*, concluindo-se portanto a espécie *Acutodesmus obliquus* ter ganho de biomassa mais acentuado que a espécie *Chlamydomonas reinhardtii*. Espera-se que no FBR a diferença entre taxas de ganho de biomassa seja ainda maior, pelo fato da *Acutodesmus obliquus* ser uma espécie local e bem adaptada ao microclima de Curitiba-PR.

GRÁFICO 4.11 – AJUSTE CRESCIMENTO - CONCENTRAÇÃO *Chlamydomonas reinhardtii*



FONTE: o autor (2017).

TABELA 4.4 – VALORES DE AJUSTE DE ε_{alga} PARA *Chlamydomonas reinhardtii*

ε_{alga}	RSS (g/m³)	$\widehat{RSS}$
0,50	18.324	0,76
0,70	1.789	0,07
0,90	479	0,02
0,91	246	0,01
0,92	362	0,02
1,00	729	0,03
3,00	39.148	1,62

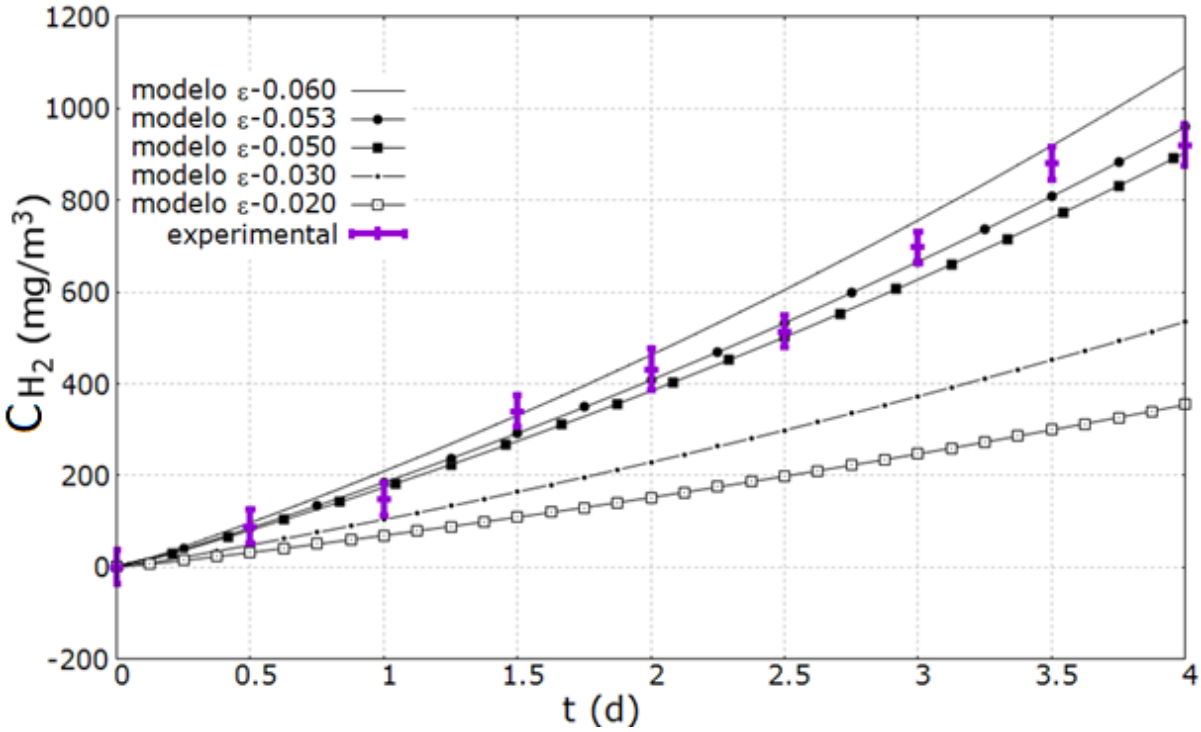
FONTE: O autor (2017)

Ajuste do coeficiente de produção de hidrogênio (ε_{H_2})

Para ajuste do coeficiente de produção de H_2 (ε_{H_2}), foram utilizados os dados obtidos nos experimentos de geração de hidrogênio pela *Chlamydomonas reinhardtii* no laboratório no meses de Outubro e Novembro de 2016. Os dados referem-se aos 4 dias de maior produção de gás hidrogênio, entre os dias 22 de Outubro de 2016 a 25 de de Outubro de 2016, conforme GRÁFICO 4.7.

Conforme GRÁFICO 4.12 e Tabela 4.5, são utilizados valores de ε_{H_2} variando em torno do ótimo empírico encontrado, com variação significativa observada nas simulações entre 0,02 até 0,06.

GRÁFICO 4.12 – AJUSTE PRODUÇÃO H_2 – CONCENTRAÇÃO *Chlamydomonas reinhardtii*



FONTE: o autor (2017).

TABELA 4.5 –VALORES DE AJUSTE DE ε_{H2} PARA *Chlamydomonas reinhardtii*

ε_{H_2}	RSS (mg/m³)	$\widehat{RSS}$
0,020	1.094.898	1,206
0,030	560.975	0,618
0,050	26.695	0,029
0,053	12.236	0,013
0,060	47.754	0,053

FONTE: O autor (2017)

Conforme valores observados, o valor ótimo, com $\widehat{RSS}$ = 0,013, e portanto coeficiente de determinação de 98%, foi encontrado para ε_{H_2} de 0,053, valor aproximadamente 3 vezes maior que o valor de produção de hidrogênio encontrado para a espécie *Acutodesmus obliquus*. Observa-se também que o valor encontrado por WU *et al.* (2010) para a espécie mutante *Chlamydomonas reinhardtii* cc849 é 19 vezes superior ao encontrado para a espécie *Chlamydomonas reinhardtii* cc125 não

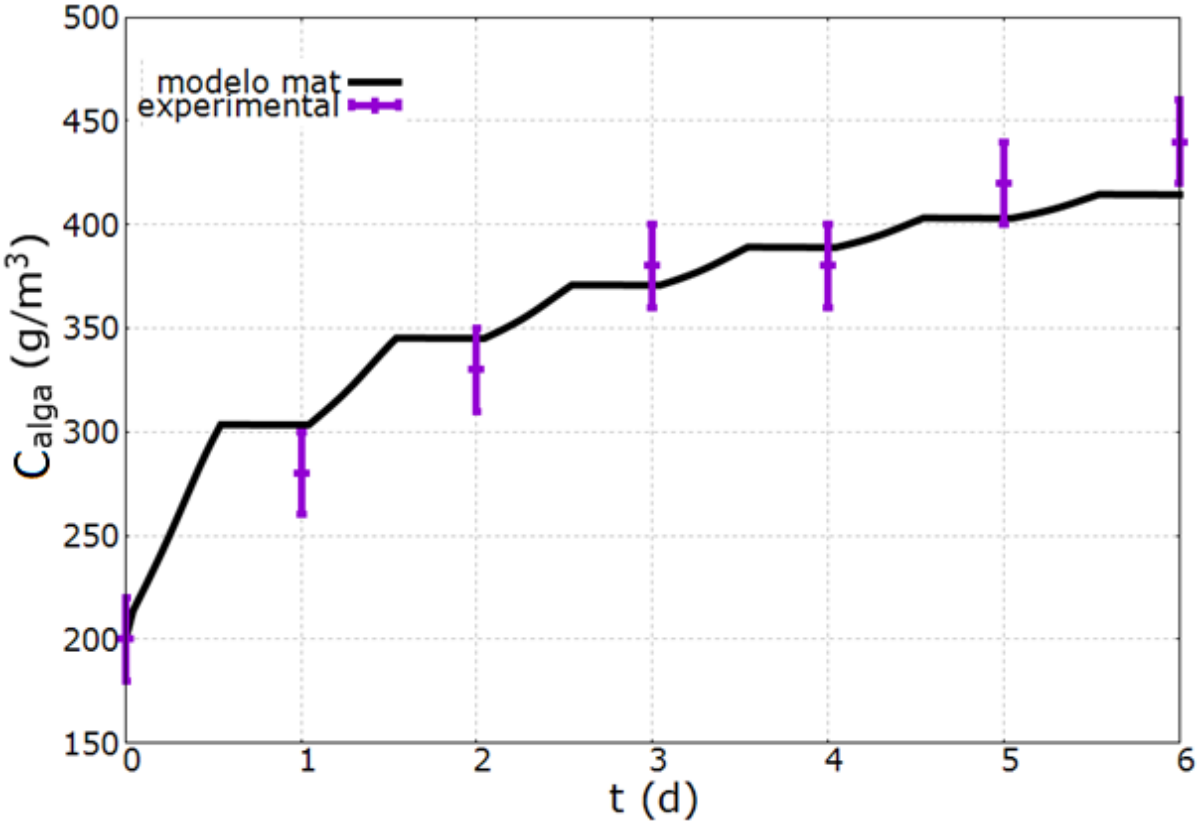
mutante adquirida pelo NPDEAS. O valor 19 vezes superior é compatível e possui ordem de grandeza esperada para uma mutação que facilite a difusão de O_2, e portanto deixe de inibir com maior velocidade a transcrição de hidrogenase.

4.4.3 VALIDAÇÃO PARA A ESPÉCIE *Acutodesmus obliquus*

Validação do crescimento de biomassa

O modelo já devidamente ajustado foi comparado inicialmente aos dados experimentais de crescimento da alga *Acutodesmus obliquus* no fotobiorreator entre os dias 20 de março de 2012 às 9 horas e finalizado no dia 26 de março de 2012 às 9 horas (RIBEIRO, 2014). A comparação entre modelo matemático de crescimento ajustado e valores experimentais é apresentada no GRÁFICO 4.13.

GRÁFICO 4.13 – VALIDAÇÃO CRESCIMENTO - CONCENTRAÇÃO *Acutodesmus obliquus*



FONTE: o autor (2017).

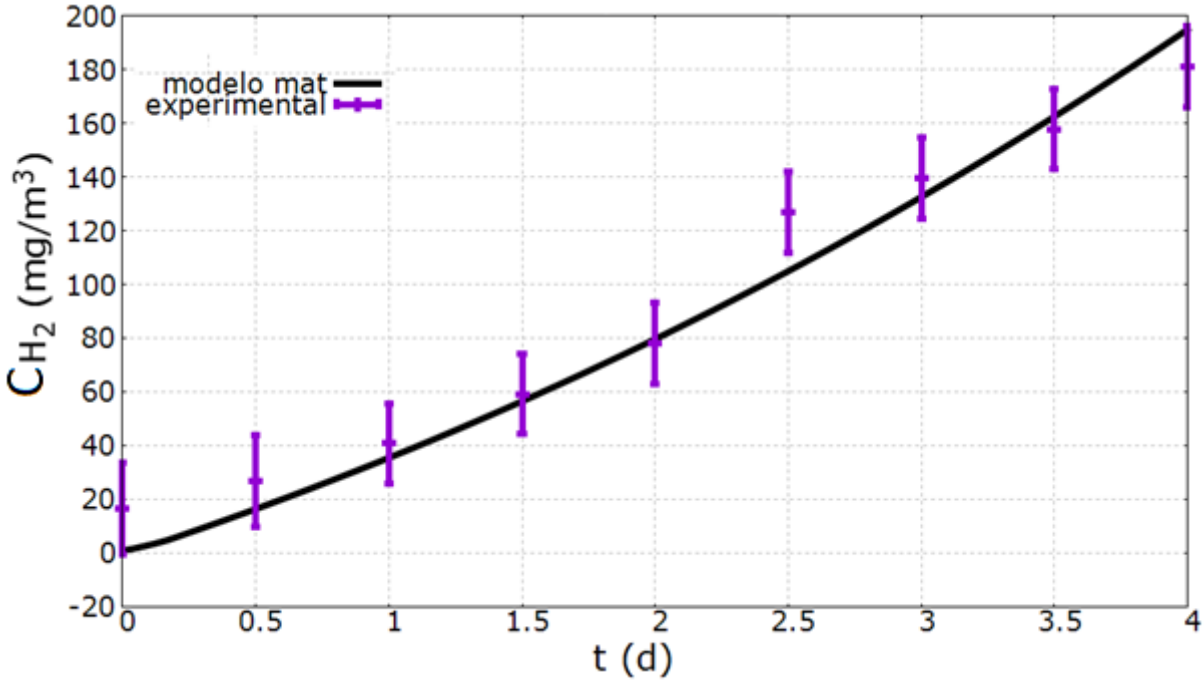
Para a presente validação observa-se que soma residual dos quadrados é de 1918 g/m^3, a somatória total dos quadrados das diferenças entre os valores experimentais e sua média (347 g/m^3) é de 42542 g/m^3, com um valor final normalizado de 0,045, ou 4,5% (portanto, com coeficiente de determinação de 95,5%).

Pode-se assim afirmar ser um modelo explicativo, se ajustando de forma satisfatória à amostra de crescimento de biomassa.

Validação da produção de Hidrogênio

O modelo já devidamente ajustado foi comparado aos dados experimentais de produção de hidrogênio da alga *Acutodesmus obliquus* no laboratório entre os dias 10 de março de 2017 e 4 de Abril de 2017. Os dados referem-se aos 4 dias de maior produção de gás hidrogênio, entre os dias 18 de março de 2017 a 22 de março de 2017. A comparação entre modelo matemático de crescimento ajustado e valores experimentais é apresentada no GRÁFICO 4.14.

GRÁFICO 4.14 – VALIDAÇÃO PRODUÇÃO H_2 – CONCENTRAÇÃO *Acutodesmus obliquus*

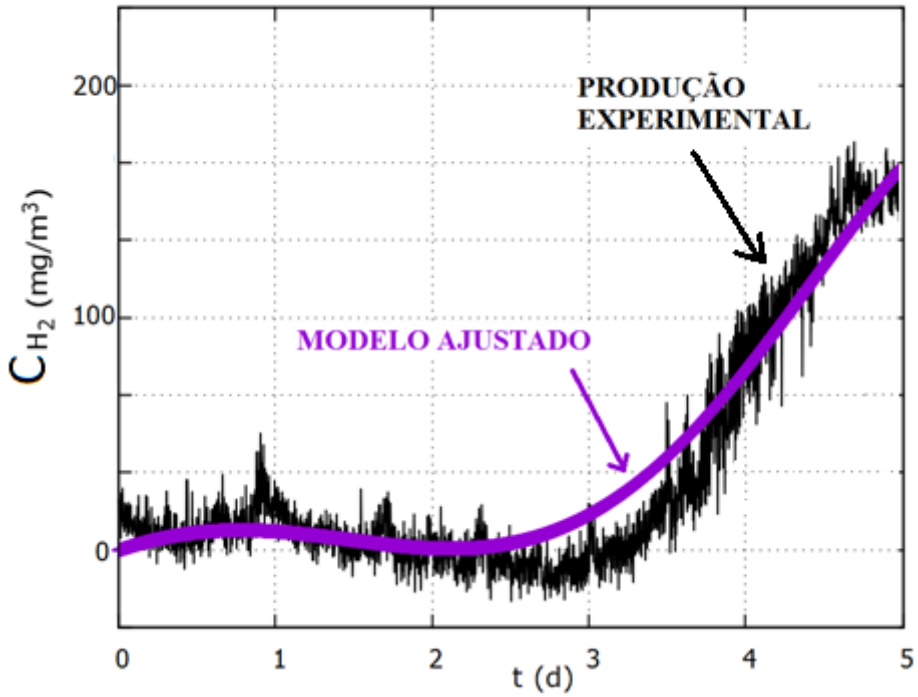


FONTE: o autor (2017).

Para a presente validação observa-se que soma residual dos quadrados é de 1.162 mg/m^3, a somatória total dos quadrados das diferenças entre os valores experimentais e sua média (91,9 mg/m^3) é de 29.639 mg/m^3, com um valor final normalizado de 0,039, ou 3,9% (portanto, com coeficiente de determinação de 96,1%). Pode-se assim afirmar ser um modelo explicativo, se ajustando de forma satisfatória à amostra de produção de hidrogênio. O GRÁFICO 4.15 apresenta a sobreposição de curvas do modelo ajustado com a produção experimental real obtida pelo software

Labview, com o início da produção real de hidrogênio iniciando-se a partir do 2º dia do ciclo anaeróbico.

GRÁFICO 4.15 – VALIDAÇÃO PRODUÇÃO H_2 – CONCENTRAÇÃO *Acutodesmus obliquus*



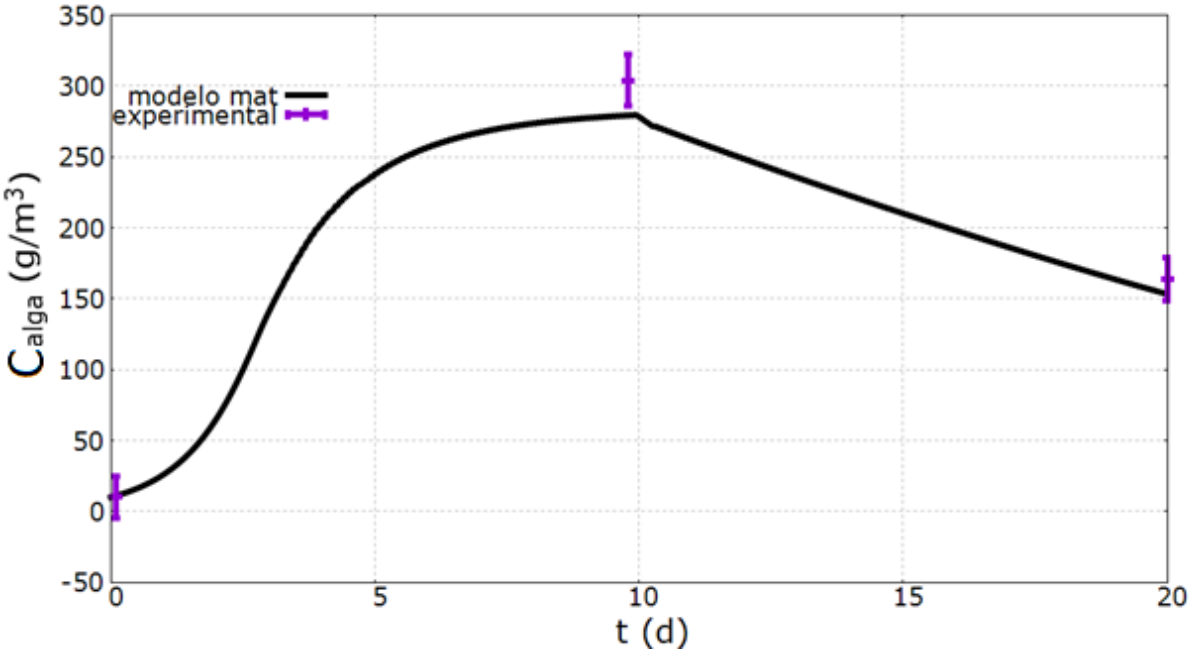
FONTE: o autor (2017).

4.4.4 VALIDAÇÃO PARA A ESPÉCIE *Chlamydomonas reinhardtii* cepa cc125

Validação do crescimento de biomassa

O modelo já devidamente ajustado foi comparado inicialmente aos dados experimentais de crescimento da alga *Chlamydomonas reinhardtii* no laboratório entre os dias 11 de Abril de 2017 e 2 de Maio de 2017. Os pontos de biomassa calculados foram, além do inicial, os finais da fase aeróbica (concentração celular de $1{,}86.10^5$ células/mL) e anaeróbica (concentração celular de $1{,}0.10^5$ células/mL), de forma que o modelo foi comparado a toda a fase aeróbica e anaeróbica. A comparação entre modelo matemático de crescimento ajustado e valores experimentais é apresentada no GRÁFICO 4.16.

GRÁFICO 4.16 – VALIDAÇÃO CRESCIMENTO - CONCENTRAÇÃO *Chlamydomonas reinhardtii*



FONTE: o autor (2017).

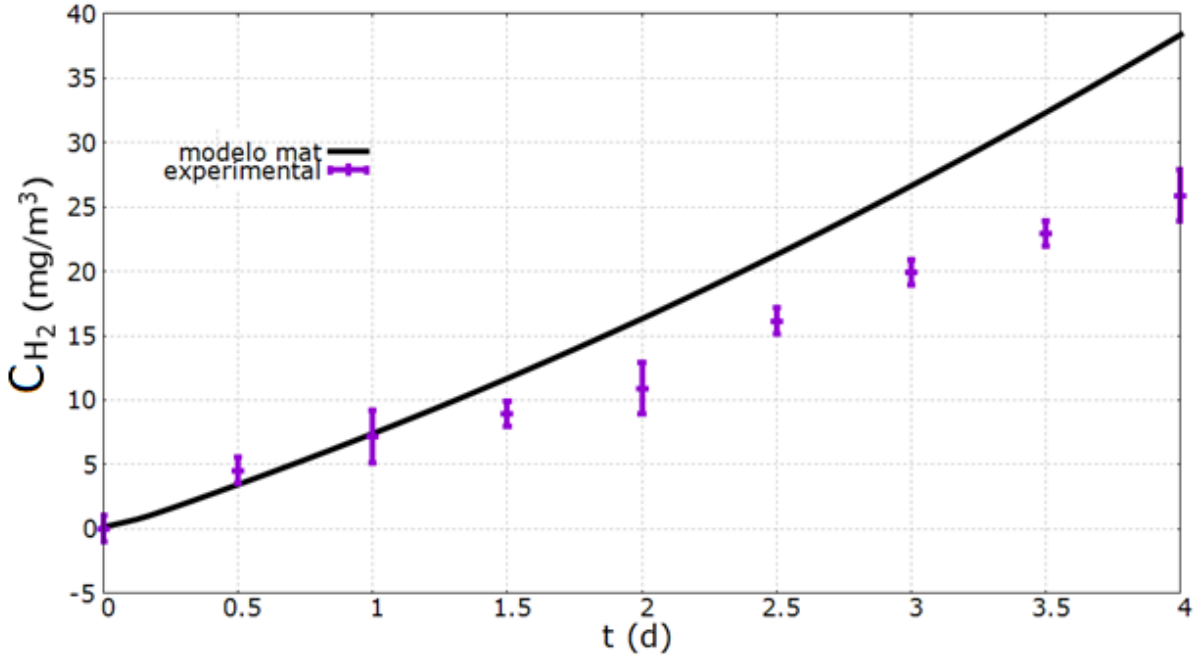
Para a presente validação observa-se que soma residual dos quadrados é de 718 g/m^3, a somatória total dos quadrados das diferenças entre os valores experimentais e sua média (159 g/m^3) é de 43.250 g/m^3, com um valor final normalizado de 0,017, ou 1,7% (portanto, com coeficiente de determinação de 98,2%). Pode-se assim afirmar ser um modelo explicativo mediano, se ajustando de forma satisfatória à amostra de crescimento biomassa.

Validação da produção de Hidrogênio

O modelo já devidamente ajustado foi comparado inicialmente aos dados experimentais de produção de hidrogênio da alga *Chlamydomonas reinhardtii* no laboratório entre os dias 2 e 19 de Outubro de 2016. Os dados referem-se aos dias de maior produção de gás hidrogênio, entre os dias 2 a 5 de Outubro de 2016. É importante salientar que no citado experimento foi utilizado meio TAP para o crescimento de biomassa da microalga (e não meio CHU), assim obtendo-se baixa biomassa inicial disponível calculada (43 g/m^3), e explicando a baixa concentração final de hidrogênio obtida experimentalmente. A biomassa inicial reduzida. A

comparação entre modelo matemático de crescimento ajustado e valores experimentais é apresentada no GRÁFICO 4.17.

GRÁFICO 4.17 – VALIDAÇÃO PRODUÇÃO H_2 *Chlamydomonas reinhardtii*



FONTE: o autor (2017).

Para a presente validação observa-se que soma residual dos quadrados é de 148 mg/m^3, a somatória total dos quadrados das diferenças entre os valores experimentais e sua média (13 mg/m^3) é de 618 mg/m^3, com um valor final normalizado de 0,24, ou 24% (portanto, com coeficiente de determinação de 76%). Pode-se assim afirmar ser um modelo mediano, se ajustando de forma minimamente aceitável à tendência de produção de hidrogênio em função da biomassa inicial disponível.

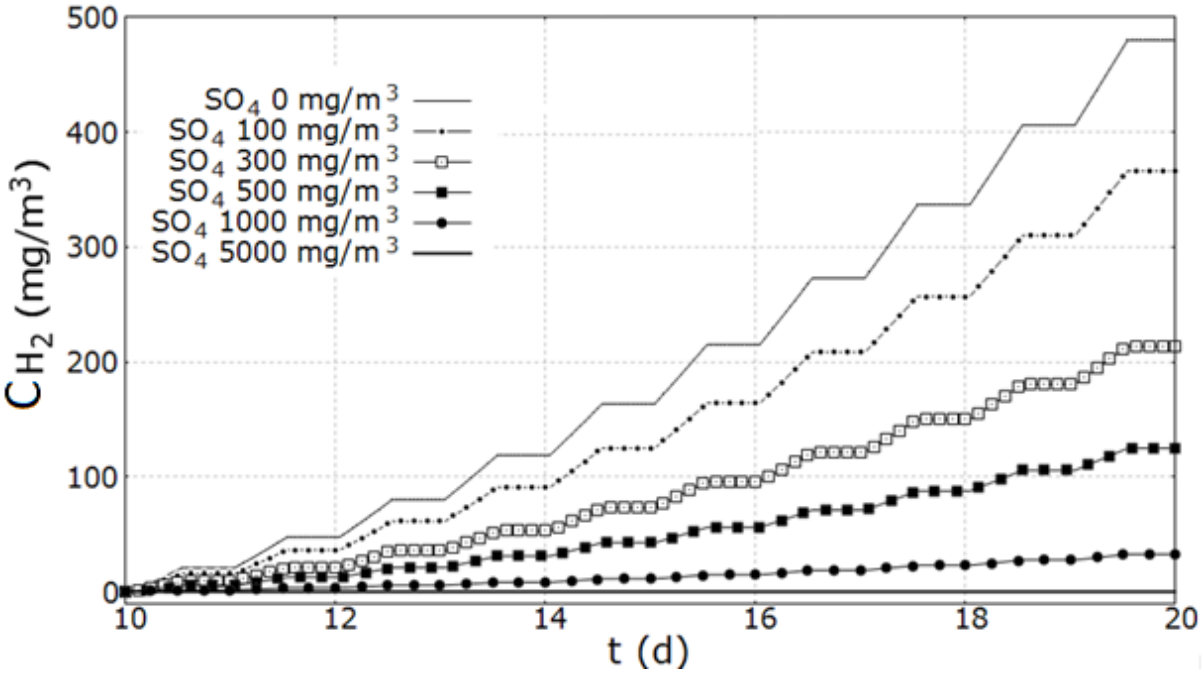
4.5 ANÁLISE PARAMÉTRICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE H_2

Foram realizadas análises paramétricas para a alga *Acutodesmus obliquus*, em função da mesma ser a espécie já adaptada ao microclima local de Curitiba-PR, de ser a espécie já utilizada habitualmente nos fotobiorreatores do NPDEAS, de apresentar elevado crescimento, validado numericamente como 2 vezes superior ao da espécie *Chlamydomonas reinhardtii*, inclusive em comparações obtidas junto à produção no fotobiorreator, e por ter apresentado produção estável de hidrogênio, devidamente validada.

4.5.1 ANÁLISE DO IMPACTO DO ENXOFRE

O modelo já devidamente validado para a microalga *Acutodesmus obliquus* foi executado para um tempo de simulação total no fotobiorreator de 20 dias, com interrupção da aeração e produção de H_2 a partir do 10º dia. Foram simuladas diferentes concentrações de SO_4. O GRÁFICO 4.18 mostra a produção de H_2 para concentrações de SO_4 de 0, 100 mg/m^3, 300 mg/m^3, 500 mg/m^3, 1 g/m^3 e 5 g/m^3.

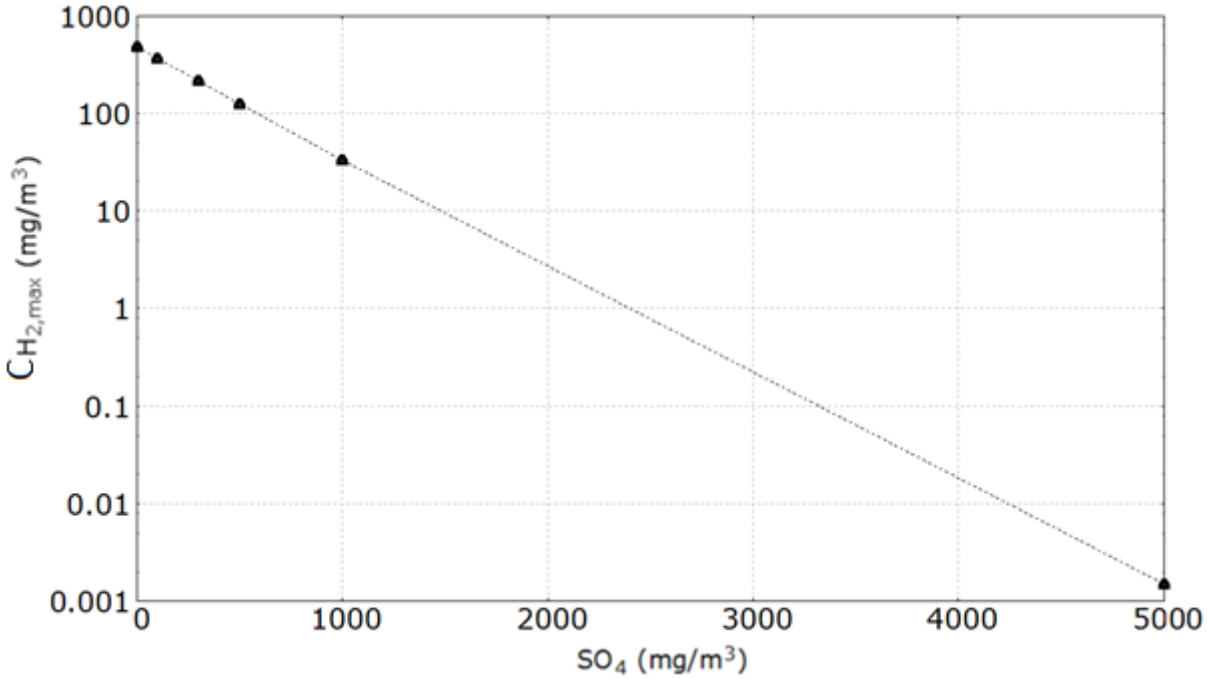
GRÁFICO 4.18 –ENXOFRE E CONCENTRAÇÃO H_2 *Acutodesmus obliquus*



FONTE: o autor (2017).

Observa-se que, conforme já esperado, pequenas concentrações de SO_4 são suficientes para acentuada queda na produção de H_2 pela microalga. O GRÁFICO 4.19 mostra a relação direta entre a concentração de enxofre e a máxima concentração de hidrogênio atingida. A escala utilizada para o eixo das ordenadas foi a logarítmica na base 10. Já para os eixos das abscissas foi utilizada escala linear.

GRÁFICO 4.19 –ENXOFRE E CONCENTRAÇÃO MÁXIMA H_2 *Acutodesmus obliquus*

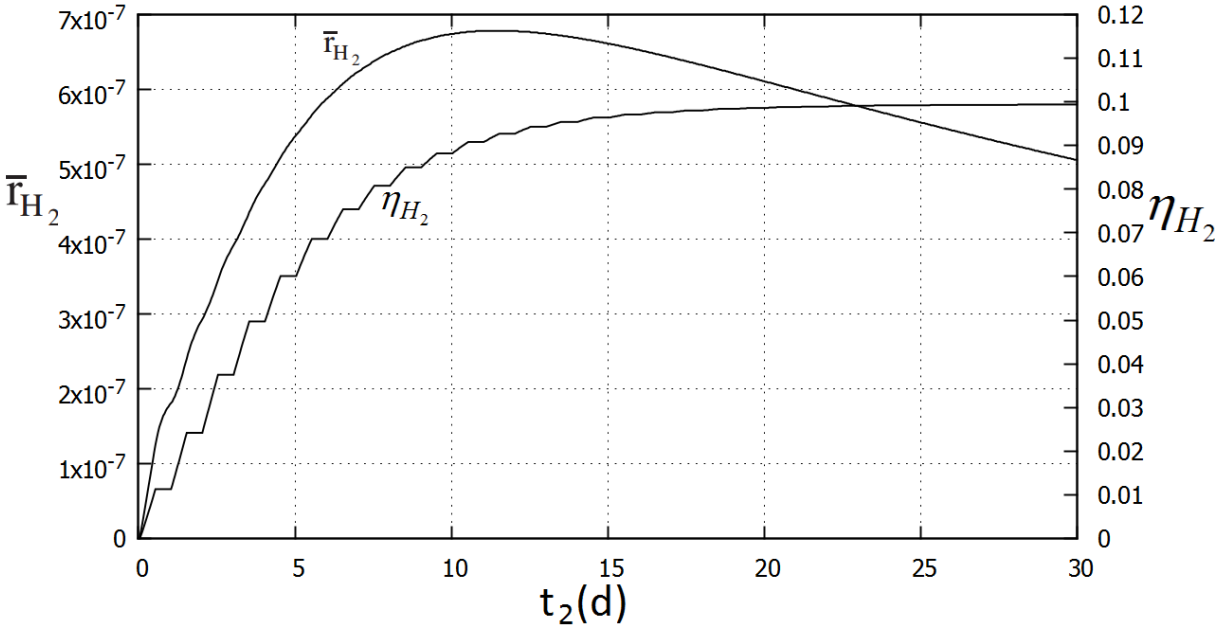


FONTE: o autor (2017).

4.5.2 OTIMIZAÇÃO DE TEMPO DE CICLO ANAERÓBICO

Finalmente, com a proposta de se encontrar um ciclo temporal total (t_1+t_2) ideal de crescimento da microalga *Acutodesmus obliquus* para posterior utilização da biomassa para geração de H_2, foi realizada uma análise para otimização do ciclo temporal anaeróbico de geração de hidrogênio para o modelo já devidamente validado da microalga. O GRÁFICO 4.20 mostra a variação da eficiência de conversão mássica do hidrogênio (η_{H_2}) e a taxa de produção média de H_2 ($\bar{r}_{H_2}$) em função do tempo total de ciclo anaeróbico (t_2).

GRÁFICO 4.20 –OTIMIZAÇÃO CICLO ANAERÓBICO *Acutodesmus obliquus*



FONTE: o autor (2017).

Observa-se que se o período anaeróbico (t_2) tende a zero, não haverá tempo suficiente para a produção de H_2 pela biomassa, e portanto ambos os valores de eficiência (η_{H_2}) e produção média temporal ($\bar{r}_{H_2}$) são zero. Entretanto, também se observa que se o período t_2 é muito grande (30 dias), toda a biomassa já foi consumida em um ponto anterior (em torno de 16 dias), portanto não mais existindo biomassa para produção de hidrogênio, sendo constante a eficiência de produção do H_2 a partir do 16º dia e declinando-se a taxa média de produção de H_2 a partir do 11º dia.

No caso do modelo validado da microalga *Acutodesmus obliquus*, o máximo de $\bar{r}_{H_2}$ foi observado após 11 dias e 13 horas de estágio anaeróbico ($t_{ótimo}$), com eficiência de conversão de biomassa de 9,27%, mostrando variação na taxa de produção de hidrogênio importante em torno do tempo ótimo do estágio anaeróbico, o que enfatiza a importância de operação do sistema em ritmo ótimo entre os estágios aeróbico e anaeróbico.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho são:

1. Foi realizada modelagem matemática em regime transiente do processo de geração de hidrogênio a partir de microalgas por biofotólise indireta. O modelo proposto com as devidas constantes de ajuste e de inibição para a produção de hidrogênio não era disponível anteriormente na literatura técnica;

2. O aplicativo computacional preditivo desenvolvido em FORTRAN possui baixa demanda de tempo computacional (13 min para cada ciclo rítmico simulado de 20 dias de ganho de biomassa e obtenção de bio-hidrogênio). Trata-se de um modelo matemático hibrido, que resolve a cada passo temporal equações diferenciais ordinárias relatas à conservação de energia (temperatura) nos elementos de volume do fotobiorreator, bem como à conservação de espécie (frações mássicas) das espécies microalga, hidrogênio, oxigênio e gás carbônico, circulantes no meio de cultivo do fotobiorreator;

3. Obtido hidrogênio experimentalmente a partir de algas verdes para as espécies *Acutodesmus obliquus* e *Chlamydomonas reinhardtii* cepa cc125 em laboratório nos balões de Erlenmeyer de 2 L vedados e preenchidos com meios de cultura CHU para crescimento de biomassa e TAP-S para geração de hidrogênio. Também foram utilizados dados experimentais de crescimento de biomassa da alga nativa obtidos protótipo do FBR do NPDEAS;

4. O modelo matemático foi ajustado e validado experimentalmente para a produção de H_2 de microalgas em FBR compactos, tornando-se modelo único na literatura técnica com adequado coeficiente de determinação para a avaliação de produção de hidrogênio pelas microalgas *Acutodesmus obliquus* e *Chlamydomonas reinhardtii* cepa cc125. As constantes de produção de H_2 ajustadas em comparação ao máximo obtido da literatura para a espécie *Chlamydomonas reinhardtii* cc849 (mutante com deficiência de parede, assim facilitando a difusão de O_2 para fora do

cloroplasto e elevando a produção de H_2) foram de 0,017 para a *Acutodesmus obliquus* e de 0,053 para a *Chlamydomonas reinhardtii* cc125 não mutante, ambas presentes no NPDEAS. Dessa forma, observou-se que a alga mutante referência possui pico de produção de hidrogênio 59 vezes mais elevado que a *Acutodesmus obliquus* e 19 vezes mais elevado que a *Chlamydomonas reinhardtii* cc125. Tais valores são compatíveis e possuem ordem de grandeza esperada para uma mutação que facilite a difusão de O_2, e portanto deixe de inibir com maior velocidade a transcrição de hidrogenase; e

5. A relação inibitória de enxofre com a geração de hidrogênio foi investigada. Além disso, foi encontrado um ritmo ótimo para o processo de biofotólise indireta para obtenção de máxima produção de H_2 (11 dias e 13 horas). Trata-se de um máximo acentuado, uma vez que observou-se variação de aproximadamente 15% na taxa de produção de hidrogênio em torno do tempo ótimo do estágio anaeróbico ($t_{ótimo}$ +/- 5 dias), o que ressalta a importância da operação do processo nas condições ótimas. Como é um ótimo de natureza fundamental, é um aspecto que estará presente em qualquer sistema de produção de H_2 de microalgas, e não somente os sistemas de FBR compactos analisados neste trabalho.

5.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Recomenda-se para trabalhos futuros os seguintes pontos não tratados no presente trabalho e pouco abordados pela literatura:

1. O item mais importante para a continuidade do presente trabalho é o ajuste e validação experimental da real dependência da produção de hidrogênio para com o oxigênio. Para tanto, o modelo matemático deverá ser atualizado para constar a real produção de oxigênio na fase anaeróbica, bem como deverão ser adquiridos sensores para a mensuração de oxigênio no nível aéreo superior ao meio de cultura, para o consequente ajuste e validação do novo modelo;

2. Como segundo ponto de elevada importância, deverão ser realizados múltiplos experimentos com sucessivas adições de enxofre no meio de cultura, para se verificar a alteração na taxa de produção de oxigênio e consequentemente de hidrogênio em resposta à elevação na concentração de enxofre;

3. Cultivar a microalga *Chlamydomonas reinhardtii* cepa cc125 no fotobiorreator, para que, aos moldes do que foi validado com a espécie *Acutodesmus obliquus* no presente trabalho, seus parâmetros de produção de biomassa sejam validados nos FBR utilizado no NPDEAS;

4. Validar experimentalmente os perfis de concentração de CO_2 e nutrientes;

5. Selar o reservatório do fotobiorreator e induzir ciclo anaeróbico nos fotobiorreatores, para a aquisição, ajuste e validação de produção de bio-hidrogênio em escalas de planta piloto; e

6. Realizar análise econômica e exergética da produção rítmica de bio-hidrogênio em fotobiorreatores, incluindo-se na eficiência final os custos de compressão, armazenamento e transporte.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AKKERMAN, I.; JANSSEN, M.; ROCHA, J.; WIJFFELS, R.H. **Photobiological hydrogen production: photochemical efficiency and bioreactor design**. Int J Hydrog Energy, 27(11):1195–208. 2002.

ALLAHVERDIYEVA, Y., E. M. ARO, AND S. N. KOSOUROV. **Recent developments on cyanobacteria and green algae for biohydrogen photoproduction and its importance in CO_2 reduction**. Bioenergy Research: Adv. and Applic. Edited by Gupta, VK, Tuohy, M., Kubicek, CP, Saddler, J., Xu, F 367-387. 2014.

ANITHA, M., KAMARUDIN, S., SHAMSUL, N., KOFLI, N. **Determination of biomethanol as intermediate product of anaerobic co-digestion in animal and agriculture wastes**. Int. J. Hydrogen Energy 40, 11791–11799. 2015.

AZWAR, M.Y., HUSSAIN, M.A., ABDUL-WAHAB, A.K.: **Development of biohydrogen production by photobiological, fermentation and electrochemical processes: A review**. Renew. Sust. Energ. Rev. 31, 158-173. 2014.

BAKKER, S., VAN LENTE, H., MEEUS, M.T. **Credible expectations – the US Department of Energy's Hydrogen Program as enactor and selector of hydrogen technologies**. Technol. Forecast. Soc. 79, 1059–1071. 2012.

BALL, M.; WIETSCHEL, M. **The future of hydrogen—Opportunities and challenges**. International Journal of Hydrogen Energy, 34, 615–627. 2009.

BANNISTER, T.T. **Quantitative description of steady state, nutrient-saturated algal growth, including adaptation**. Limnol. Oceanogr., vol.24, no.1, p.76-96.1979.

BASIL, A.A; JINGYU, H.; DERRICK, M.A.S.; THELMA, D.B. **Biomass-derived hydrogen energy potential in Africa**. Environmental Progress & Sustainable Energy, Volume 35, Issue 1. 289–297. 2016.

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

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

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

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

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

BERENGUEL, M., RODRIGUEZ, F., ACIÉN, F.G. and GARCIA, J.L. **Model predictive control of pH in tubular photobioreactors**. Journal of Process Control, no.14, p.377-387. 2004.

BICAKOVA, O., STRAKA, P. **Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness.** Int. J. Hydrogen Energy 37, 11563–11578. 2012.

BOBOESCU, I.Z.; GHERMAN, V.D.; LAKATOS, G.; PAP, B.; BÍRÓ, T.; MARÓTI, G. **Surpassing the current limitations of biohydrogen production systems: The case for a novel hybrid approach**. Bioresource Technology, ed. 204, 192–201. 2016.

BOYADJIEV, C. and MERCHUK, J. C. **On the modeling of an airlift photobioreactor**. Journal of Engineering Thermophysics. vol.17, no.2, p.134-141. 2008.

BRENNAN, L.; OWENDE, P. **Biofuels from microalgae – a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products**. Renew Sustain Energy Rev, 14:557–77. 2010.

BURCHELL, T. D., *et al.* **A novel process and material for the separation of carbon dioxide and hydrogen sulfide gas mixtures**. Carbon 35.9: 1279-1294. 1997.

CANTREL, K.B.; DUCEY, T.; RO, K.S.; HUNT, P.G. **Livestock waste-to-bioenergy generation opportunities**. Bioresour Technol, 99(17):7941–53. 2008.

CHAUBEY, RASHMI, *et al.* **A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources**. Renewable and Sustainable Energy Rev 23:443-462. 2013.

CHERAD, R.; ONWUDILI,J.A.; BILLER,P.; WILLIAMS,P.T.; ROSS, A.B. **Hydrogen production from the catalytic supercritical water gasification of process water generated from hydrothermal liquefaction of microalgae**. Fuel, 166, 24–28. 2016.

CHEVALIER, P., PROULX, D., LESSARD, P., VINCENT, W.F. and DE LA NÖUE, J. **Nitrogen and phosphorus removal by high latitude mat-forming cyanobacteria for potential use in tertiary wastewater treatment**. J. Appt. Phycol., no.12, p.105-112. 2002.

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

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

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

CORRÊA, D.O.; SANTOS, B.; DIAS, F.G.; VARGAS, J.V.C.; MARIANO, A.B.; BALMANT, W; ROSA, M.P.; SAVI, D.C.; KAVA, V.; GLIENKE, C.; ORDONEZ, J.C. **Enhanced biohydrogen production from microalgae by diesel engine hazardous emissions fixation**. International Journal of Hydrogen Energy, Volume 42, Issue 33, 17 August 2017, Pages 21463-21475. 2017.

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

DAUTA, A., DEAVAUX, J., PIQUEMAL, F., and L., B. **Growth rate of four freshwater algae in relation to light and temperature**. Hydrobiologia, 207, 221-226. 1990.

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

DIAS, F.G.; VARGAS, J.V.C.; KAVA, V.; ORDONEZ, J.C.; BALMANT, W; MARIANO, A.B. **The maximization of hydrogen rhythmic production in large scale photobioreactors from genetically modified microalgae biomass**. TechConnect Briefs 2017. Chapter 5, Volume 2, pages 201-204. 2017.

DERNER, R.B. **Efeitos de fontes de carbono no crescimento e na composição bioquímica das microalgas Chaetoceros muelleri e Thalassiosira fluviatilis, com ênfase no teor de ácidos graxos poliinsaturados**. Tese apresentada ao Curso de Pós-graduação em Ciências dos Alimentos. Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Santa Catarina. 2006.

DRAPER, N.R.; SMITH, H. **Applied Regression Analysis** (3rd ed.). John Wiley. ISBN 0-471-17082-8. 1998.

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

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

ESQUÍVEL, M.G.; AMARO, H.M.; PINTO, T.S.; FEVEREIRO, P.S.; MALCATA F.X. **Efficient H_2 production via Chlamydomonas reinhardtii**. T. Biot. 29, 595-600. 2011.

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

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

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

FERNANDES, T., PIMENTA, R., CORREAS, L., GARCIA-CAMUS, J., CABRAL, A., REYES, F., GRANO, B., GUERRA, R., COUHERT, C., CHACON, E. **Platform for promoting a hydrogen economy in Southwest Europe: the HYRREG project**. Int. J. Hydrogen Energy 38, 7594–7598. 2013.

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

FRAGOSO JÚNIOR, C.R.; MARQUES, D.M. e FERREIRA, T.F. **Modelagem ecológica em ecossistemas aquáticos**. São Paulo: Oficina de Textos. 2009.

GHIRARDI, M.L.; ZHANG, L.;LEE, J.W.; FLYNN, T.;SEIBERT, M.;GREENBAUM, E. **Microalgae: a green source of renewable H_2**. Trends Biotech.;18(12):506–11. 2000.

GÖKSAN, T., DUMAZ, Y. and GOKPINAR, S. **Effect of light paths lengths and initial culture density on the cultivation of Chaetoceros muelleri**. Aqualculture, no.217, p.431-436. 2003.

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

GOMES, S.D., FUESS, L.T., PENTEADO, E.D., LUCAS, S.D., GOTARDO, J.T., ZAIAT, M. **The application of an innovative continuous multiple tube reactor as a strategy to control the specific organic loading rate for biohydrogen production by dark fermentation**. Bioresour. Technol. 197, 201–207. 2015.

GORMAN, D.S., AND R.P. LEVINE, **TAP and Tris-minimal* médium**, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 54, 1665-1669. 1965.

GREENBAUM, E. **Energetic efficiency of hydrogen photoevolution by algal water splitting**. Biophys J, 54(2):365–8. 1988.

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

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

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, **Hydrogen Production and Storage: R&D Priorities and Gaps**. 2006.

JAMIL, M; AHMAD, F.; JEON, Y.J. **Renewable energy technologies adopted by the UAE: Prospects and challenges – A comprehensive overview**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 55, 1181–1194. 2016.

KAPDAN, I. K.; KARGI, F. **Bio-hydrogen production from waste materials. Enzyme and Microbial Technology**, v. 38, p. 569–582. 2006.

KIM, D.-H., LEE, J.-H., KANG, S., HALLENBECK, P.C., KIM, E.-J., LEE, J.K., KIM, M.-S. **Enhanced photo-fermentative H_2 production using Rhodobacter sphaeroides by ethanol addition and analysis of soluble microbial products**. Biotechnol. Biofuels 7, 1–10. 2014.

KINCAID, D. and CHENEY, W. **Numerical Analysis**. 1a Ed. Belmont CA: Wadsworth. 1991.

KITAYA, Y., AZUMA, H. and KIYOTA, M. **Effects of temperature, CO_2/O_2 concentrations and light intensity on cellular multiplication of microalgae, Euglena gracilis**. Advances in Space Research, no.35, p.1584-1588. 2005.

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

LEE, DUU-HWA. **Levelized cost of energy and financial evaluation for biobutanol, algal biodiesel and biohydrogen during commercial development**. Int. Journal Hydr. En. 41.46: 21583-21599. 2016.

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

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

LOURENÇO, S.O. **Cultivo de microalgas marinhas – princípos e aplicações**. São Carlos. Ed. Rima. 2006.

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

MARTÍNEZ, I.; CASAS, P. A. **Simple model for CO_2 absorption in a bubbling water column**. Braz J Chemical Eng, v. 29, n. 01, p. 107 – 111. 2012.

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

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

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

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

MELIS, A. **Green alga hydrogen production: progress, challenges and prospects**. Int J Hydrog Energ, 27(11–12):1217–28. 2002.

MICHAELIS, L. and MENTEN, M.L. **Die kinetik der invertinwirkung**. Biochem. Zeitschrift, vol.49, p.334–369. 1913.

MILLEDGE, JJ. **Commercial application of microalgae other than as biofuels: a brief review**. Rev Environ Sci Biotechnol, 10:31–41. 2011.

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

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

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

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

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

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

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

ONO, E. and CUELLO, J.L. **Carbon dioxide mitigation using thermophilic cyanobacteria**. Biosystems Engineering, no.96, p.129-134. 2007.

OSWALD, W.J. **Micro-algae and wastewater treatment**. In: BOROWITZKA, M. and BOROWITZKA, L. (eds). Micro-algal Biotechnology, 2th Ed., Sydney, p.477. 1988.

PÉREZ, B.E., PINA, C.I. and RODRIGUEZ, L.P. **Kinetic model for growth of Phaeodactylum tricornutum in intensive culture photobioreactor**. Biochemical Engineering Journal. 2008.

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

PIENKOS, P.T., DARZINS, A. **The promise and challenges of microalgal-derived biofuels**. Biofuels Bioprod Bioref, 3:431–40. 2009.

PULZ, O. and SCHEINBENBOGEN, K. **Photobioreactors: design and performance with respect to light energy input**. Advances Biochemical Engenieering and Biotecnology, no.59, p.123-152. 1998.

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

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

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

RAVEN, P.H. *et al.* **Biologia vegetal**. 6.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 906p. 2001.

REBOLLOSO FUENTES, M.M., GÁRCIA SANCHEZ, J.L., FERNANDEZ SEVILLA, J.M., ANCIEN FERNANDEZ, F.G., SANCHEZ PEREZ, J.A. and MOLINA GRIMA, E. **Outdoor continuous culture of Porphyridium cruentum in a tubular photobioreactor: quantitative analysis of the daily cyclic variation of culture parameters**. Journal of Biotechnology, no.70, p.271-288. 1999.

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

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

RIBEIRO, ROBERTO L. L. **Modelagem Matemática e Simulação de Fotobioreatores Tubulares Compactos para Cultivo de Microalgas.** Curitiba. Tese de Doutorado em Engenharia. Universidade Federal do Paraná. 2014.

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

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

RYU, H.J. and OH, K.K. **Optimization of the influential factors for the improvement of CO_2 utilization efficiency and CO_2 mass transfer rate**. Journal of Industrial an Engineering Chemistry, vol.15, p.471-475. 2009.

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

SATYANARAYANA, K.G.; MARIANO, A.B.; VARGAS, J.V.C. **A review on microalgae, a versatile source for sustainable energy and materials**. International Journal of Energy Research, vol.35, p.291-311. 2011.

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

SHARMA, S.; GHOSHAL, S.K. **Hydrogen the future transportation fuel**: From production to applications, Renewable & Sustainable Energy Reviews, 43, 1151–1158. 2015.

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

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

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

SUGANYA, T.; VARMAN, M.; MASJUKI, H.H.; RENGANATHAN, S. **Macroalgae and microalgae as a potential source for commercial applications along with biofuels production: A biorefinery approach**. Renewable and Sustainable Energy Reviews; Ed. 55, 909–941. 2016.

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

TAMAGNINI, P.; LEITÃO, E.; OLIVEIRA, P. **Bio-hidrogênio: produção de H2 utilizando cianobactérias**. Energias renováveis e limpas de origem biológica. Energias renováveis e limpas de origem biológica. Boletim de Biotecnologia Portugal, n.75. 2003.

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

THLIVEROS, P., KIRAN, E.U., WEBB, C. **Microbial biodiesel production by direct methanolysis of oleaginous biomass**. Bioresour. Technol. 157, 181–187. 2014.

THURMAN, H. V. **Introductory Oceanography**. New Jersey, USA: Prentice Hall College. ISBN 0-13-262072-3. 1997.

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

TRAD, Z., AKIMBOMI, J., VIAL, C., LARROCHE, C., TAHERZADEH, M.J., FONTAINE, J.P. **Development of a submerged anaerobic membrane bioreactor for concurrent extraction of volatile fatty acids and biohydrogen production**. Bioresour. Technol. 196, 290–300. 2015.

VALIENTE, E.F. and LEGANES, F. **Regulatory effect of pH and incident irradiance on the levels of nitrogenase activity in cyanobacterium**. J. Plant Physiol., no.135, p.623-627. 1989.

VAN GINKEL, S.; SUNG, S.; LAY, J. J. **Biohydrogen production as a function of pH and substrate concentration**. Environ Sci. Technol., v. 35, p. 4726-4730. 2001.

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

VARGAS, J.V.C., STANESCU, G., FLOREA, R. and CAMPOS, M.C. **A numerical model to predict the thermal and psychrometric response of electronic packages**. ASME Journal of Electronic Packaging, vol.123, no.3, p.200-210. 2001.

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

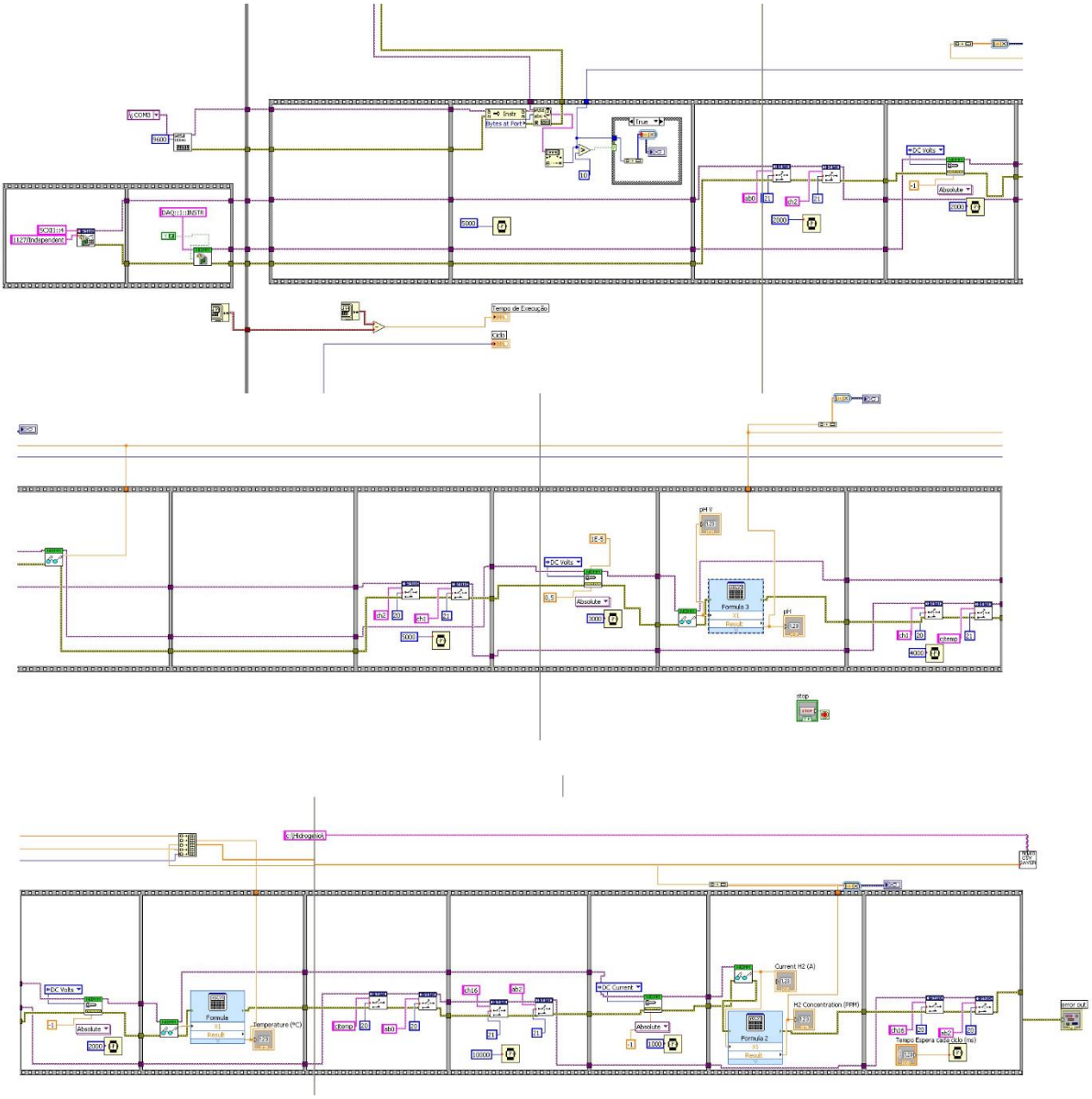
VARGAS, J. V. C.; KAVA, V; ORDONEZ, J.C.; BALMANT, W; MARIANO, A.B. **Mass transfer modeling and maximization of hydrogen rhythmic production from genetically modified microalgae biomass**. International Journal of Heat and Mass Transfer 101, 1-9. 2016.

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

WU, S., HUANG, R., XU, L., YAN, G., WANG, Q. **Improved hydrogen production with expression of hemH and Iba genes in chloroplast of Chlamydomonas reinhardtii**. J. Biotechnol. 146, 120–125. 2010.

ZEIGLER, BERNARD P., HERBERT PRAEHOFER, AND TAG GON KIM. **Theory of modeling and simulation: integrating discrete event and continuous complex dynamic systems**. Academic press. 2000.

APÊNDICE A – PROGRAMA LABVIEW DESENVOLVIDO



APÊNDICE B – DADOS INICIAIS UTILIZADOS PARA A SIMULAÇÃO

CONFIGURAÇÕES GERAIS

```
0            ! isteady = (0-transient; 1-"steady-state")
0.03         ! thick = espessura do isolamento entre as paredes [m]
500          ! riavg = intensidade de radiacao solar no local [W/m^2]
```

VARIÁVEIS AMBIENTAIS

```
5            ! vair = external air velocity [m/s]
288          ! tground = temperatura do solo [K]
298          ! tpair = temperatura do ar externo [K]
```

CONDIÇÕES INICIAIS

```
298          ! tp0 = temperatura inicial K
0.8          ! hum0 = umidade relativa inicial
```

GEOMETRIA

```
5            ! a = PBR length [m]
2            ! b = PBR width [m]
8            ! c = PBR total height [m]
```

PROPRIEDADES FÍSICAS

```
1.165        ! rhoair = densidade do ar [kg/m^3]
9.07e+07     ! gban = propriedades do ar para conveccao natural
700          ! cvair = calor especifico a vol.const ar [J/kg.K]
1000         ! cpair = calor especifico pressao const.do ar [J/kg.K]
0.026        ! rkair = condutividade termica do ar [W/m.K]
54           ! rkwall = condutividade termica das paredes [W/m.K]
2.23176e-05  ! alfa = difusividade termica do ar [m^2/s]
0.72         ! pr = Nr de Prandtl do ar
0.9          ! alf = absortividade da parede (entre 0 e 1)
0.9          ! epsi = emissividade da parede (entre 0 e 1)
5.669e-08    ! sig = constante de Stefan-Boltzman [W/(m^2.K^4)]
7850         ! rhoal = densidade do material da parede [kg/m^3]
430          ! cal = calor especifico das paredes [J/kg.K]
0.026        ! rkiso(1-4) = condut. termica isolamento da paredes
1.4e-07      ! alfaw = water thermal diffusivity [m^2/s]
7            ! prwater = water Prandtl number
0.58         ! rkwater = water thermal conductivity [W/m K]
```

CONFIGURAÇÕES DO SOLVER

```
4000         ! ntime = numero maximo de passos no tempo
1.d1         ! ht2 = estimativa para o passo tempo (caso transiente)
1e-20        ! ht3 = zero numerico (caso transiente)
1e-04        ! tol = tolerancia integracao no tempo (caso transiente)
1e-04        ! tol1 = tolerancia convergencia da solucao transiente
3600         ! htime = passo externo de tempo [s]
5            ! maxit = Nr maximo iteracoes p/ convergir para a solucao
1e-05        ! epsilon = infinitesimo calculo derivada num. Jacobeano
```

PARAMETROS DO FOTOBIORREATOR, DAS ALGAS E DA PRODUÇÃO DE H_2

```
8. 60. 60. 10. 8. ! rmfw(i) = fresh water mass flow each zone [kg/s]
4180.             ! cfw = fresh water specific heat [J/(kg.K)]
0.1               ! v_medium = medium velocity [m/s]
4180.             ! cmedium = medium specific heat [J/(kg.K)]
0.00001           ! y_alga_0 = algae initial mass fraction (innoculum)
88.89d2           ! a1 = first microalgae growth rate constant [1/s]
3.75d4            ! ea1 = first activation energy [J/mol]
400.d6            ! a2 = second microalgae growth rate constant [1/s]
7.85d4            ! ea2 = second activation energy [J/mol]
8.314d0           ! rr = universal gas constant [J/mol/K]
2.28d0            ! rnn = irradiance exponent
101.d0            ! rik_max = maximum irradiance constant [W/m2]
363.d0            ! rikprime = irradiance constant [W/m2]
1                 ! iperiod = 0 - steady state; 1 - up to specified tfinal
1728000.          ! tfinal - end of transient simulation [s]
283.              ! tmin - min day temperature [K]
303.              ! tmax - max day temperature [K]
0.534             ! rco2 - constante estequiometrica R_yco2/yalga
2.1d-9            ! dco2 - difusividade do co2 em agua [m2/s]
8.                ! rl_dgs - gasser/degasser length [m]
1.d-10            ! y_h20 = h2 initial mass fraction
2.d-3             ! y_co2_sat = CO2 saturation mass fraction in water
1.d-6             ! rnu_water = water kinematic viscosity [m2/s]
5.d-4             ! r_0 = bubble diameter [m]
9.81              ! gg = gravity [m/s2]
4.d-2             ! u_g = CO2 and O2 injection speed [m/s]
4.2d-7            ! cka1 = CO2 ionization constant
8.6d-6            ! y_o2_sat = O2 saturation mass fraction in water
864000.           ! tcycle = time to cut air supply [s]
0.4d0             ! rk_o2 = O2 gasser/degasser model adjustment constant
7.65417d-6        ! rmu_max_h2 = H2 maximum growth rate [s^-1]
0.133d0           ! ryh2_yalga = stoichiometric coefficient H2/glucose
2.5d-4            ! y_SO4_max = SO4 maximum mass fraction in the medium
0.0000003         ! y_SO4 = SO4 actual mass fraction in the medium
1.d0              ! qsi_t = total genetic modification factor
0.91d0            ! epsi_alga = adjustment constant algae growth
0.053d0           ! epsi_h2 = adjustment constant hydrogen production
```

PROPRIEDADES DE CRESCIMENTO DA MICROALGA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

```
283.   9.167e-6
293.   1.389e-5
303.    1.944e-5
308.   2.028e-5
313.   1.778e-5
318.   1.111e-5
```