CARLOS ALBERTO DA SILVEIRA

**Modelagem e simulação de reator de cultivo de microalgas
tipo “open pond”**

Tese apresentada à
Escola Politécnica da
Universidade de São
Paulo para obtenção do
título de Doutor em
Ciências

São Paulo
2015

CARLOS ALBERTO DA SILVEIRA

**Modelagem e simulação de reator de cultivo de microalgas
tipo “open pond”**

Tese apresentada à
Escola Politécnica da
Universidade de São
Paulo para obtenção do
título de Doutor em
Ciências

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof. Dr. Cláudio
Augusto Oller do
Nascimento

São Paulo
2015

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

da Silveira, Carlos Alberto

Modelagem e simulação de reator de cultivo de microalgas tipo "open pond" / C. A. da Silveira – versão corr. – São Paulo, 2015.
118 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Química.

1.Modelagem 2.Microalgas I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

A todos aqueles que, corajosamente, dedicaram suas vidas a iluminar o espírito humano através do conhecimento científico, afugentando as trevas da ignorância e do obscurantismo.

AGRADECIMENTOS

À MINHA ESPOSA IZABEL, pela ajuda nas correções e, sobretudo, pela paciência nos cinco anos da elaboração desta tese;

AO PROF. DR. ARMANDO AUGUSTO HENRIQUES VIEIRA, pelo fornecimento da cepa de microalgas usada neste trabalho;

AO DR. PAULO FIRMIMO MOREIRA, pelas dicas e idéias salvadoras;

AOS ESTUDANTES (E AGORA ENGENHEIROS) NILS LASS RASMUSSEN E DANIEL BLOM HANSEN, pela ajuda na montagem e elaboração do reator com ideias criativas, ousadas e, principalmente, baratas;

AO MEU ORIENTADOR, PROF. DR. CLÁUDIO AUGUSTO OLLER DO NASCIMENTO, pela paciência demonstrada ao orientar um aluno da “melhor idade”...

”Quem conhece os homens é inteligente

Quem conhece a si mesmo é iluminado

Vencer os homens é ter força

Quem vence a si mesmo é forte”

LaoZi (老子) (571 a 531BCE)

*“Tudo muda e nada permanece o mesmo, e não se pode entrar duas
vezes no mesmo rio”*

Heráclito de Éfeso (c. 535 BCE - c. 475 BCE)

“Feliz aquele que pode conhecer as causas das coisas”

(Virgílio, 70 a 19 BCE)

RESUMO

Mudança climática é um processo global, real e inequívoco. Para sua mitigação, a substituição de combustíveis fósseis por energias renováveis está sendo cada vez mais empregada. Devido à rápida velocidade de crescimento das microalgas, seu cultivo é visto como uma das alternativas mais promissoras para a produção de biocombustíveis. No presente trabalho, foi elaborado um modelo matemático fenomenológico que descreve o crescimento da microalga *Chlorella vulgaris*. Este modelo foi validado através de experimentos realizados em um reator piloto com capacidade de 1000 L tipo “open pond” (reator de raias) aberto ao ambiente, em condições não-axênicas. A variação de concentração devida à evaporação e/ou adição de água foi levada em conta no modelo. O modelo matemático desenvolvido, contendo dois parâmetros ajustáveis, descreve a variação da concentração de biomassa em função do tempo sob condições variáveis de luminosidade e temperatura. Os parâmetros ajustáveis são q (constante para conversão de intensidade luminosa em crescimento fotossintético, em $\text{klux}^{-1} \text{ min}^{-1}$) e I_{max} (limite máximo de intensidade luminosa, em klux). Previamente ao projeto do reator, foram realizados experimentos em reator de laboratório (utilizando a metodologia Taguchi) com o objetivo de determinar quais os fatores mais críticos para o crescimento da espécie de microalga selecionada e que, por isso, deveriam ser controlados com maior precisão. Além disso, foi analisada teoricamente a relevância da consideração do transporte de massa de CO_2 no processo. Como este transporte é muito mais lento, a resistência controladora do processo é o crescimento fotossintético. Após a construção do reator piloto, foram realizados dois experimentos preliminares (os quais serviram para aperfeiçoar o aparato e o procedimento experimental) e três experimentos definitivos, registrando-se dados ambientais (temperatura, intensidade luminosa e pH) e de concentração ao longo do tempo. Utilizando os dados de temperatura e luminosidade em função do tempo como entrada, os parâmetros q e I_{max} otimizados foram ajustados às curvas de concentração *versus* tempo de cada experimento. Para tal foram desenvolvidos programas de integração de equações diferenciais e de otimização escritos em ambiente Scilab®. Verificou-se que, apesar da variabilidade devida às condições ambientais dos experimentos, obteve-se boa aderência dos dados simulados aos experimentais. Uma análise estatística dos parâmetros q e I_{max} calculados em cada experimento forneceu coeficientes de variação para estes parâmetros de 17 % e 5 %, respectivamente. Concluiu-se, portanto, que o modelo matemático desenvolvido neste trabalho pode ser empregado para prever o desempenho de um reator de raias em condições ambientais variáveis, bastando para isto o ajuste de dois parâmetros.

ABSTRACT

Climate change is a real, global and unequivocal process. In order to mitigate it, fossil fuels replacement by renewable energies is being more and more employed. Microalgae are seen as a most promising alternative for biodiesel production, due to their fast growth rate. In this work, a phenomenological mathematical model was developed describing the microalga *Chlorella vulgaris* growth. This model was validated through experiments performed in a 1000 L open pond reactor exposed to the environment in non-axenic conditions. The concentration variation due to evaporation and/or addition of water was taken into account in the model. The developed model, which contains two adjustable parameters, describes the biomass concentration variation with time, under changing light and temperature conditions. The adjustable parameters are q (conversion constant of luminosity into photosynthetic growth, in $\text{klux}^{-1} \text{min}^{-1}$) and $I_{\max}$ (maximal limit of luminosity, in klux). Previously to the pilot reactor project, laboratory reactor experiments (designed by using the Taguchi methodology) were performed to determine which were the most critical parameters for the selected microalga species, and therefore the ones to be more precisely controlled. Moreover, a theoretical analysis of CO_2 mass transfer in this process showed no relevance due to a much slower rate. As a result, the photosynthetic growth process was considered the controlling resistance. After the reactor construction, two preliminary experiments were performed (in order to identify required improvements to experimental setup and procedures). With the modifications in place, three definitive experiments were performed measuring environmental data (temperature, light intensity and pH) and biomass concentration with time. Using the temperature and light intensity as an input, q and $I_{\max}$ optimized parameters were adjusted to the concentration *versus* time curves. Computer programs for differential equations integration and optimization were written in Scilab® environment to perform this study. Although the variability of environmental conditions in the experiments, a good adherence of the simulated to the experimental results was obtained. A statistical analysis of optimized parameters, q and $I_{\max}$, calculated to each experiment produced a coefficient of variation of 17 % and 5%, respectively. In conclusion, the mathematical model developed in this work could be employed to estimate the performance of an open pond microalgae reactor under varying environmental conditions by adjusting two parameters.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Aumento das temperaturas superficiais médias combinadas da terra e oceanos, de 1850 a 2012	24
Figura 2	Cobertura de neve no hemisfério norte e no Ártico	24
Figura 3	Produção mundial de energias renováveis	25
Figura 4	Produção brasileira de etanol 1949-2012	26
Figura 5	Produção brasileira mensal de biodiesel 2005-2012	26
Figura 6	Célula da <i>Chlorella vulgaris</i> em seção longitudinal	28
Figura 7	Saturação luminosa	29
Figura 8	Fotoinibição	30
Figura 9	Comparação da produtividade de fontes de biocombustíveis	32
Figura 10	Penetração de luz em suspensões concentradas de microalgas em função do comprimento de onda	33
Figura 11	Deslocamento do máximo de produtividade com a agitação	38
Figura 12	Atividade fotossintética versus intensidade luminosa, segundo YUN e PARK (2003)	41
Figura 13	Eficiência de separação de <i>Chlorella</i> em função do pH	45
Figura 14	Mapeamento da intensidade luminosa no reator de 5L	49
Figura 15	Reator de bancada de 5L, sem luminárias	51
Figura 16	Reator de bancada de 5L, com luminárias.	52
Figura 17	Curva de calibração - concentração cel.mL^{-1} x absorbância em 750nm	53
Figura 18	Concentração % p/p x absorbância	54
Figura 19	Ajuste da equação de Gompertz	55
Figura 20	Espectro UV – visível do filme de polietileno usado na cobertura do reator	58
Figura 21	Detalhes construtivos do reator piloto	59

Figura 22	Arranjos experimentais usados no preparo do inóculo	62
Figura 23	Fluxograma do processo	63
Figura 24	Dispositivo para verificar sedimentação	64
Figura 25	Balanço macroscópico	65
Figura 26	Balanço microscópico	67
Figura 27	Variação do consumo fotossintético de CO ₂ pela <i>Chlorella vulgaris</i> em função da concentração x e da luminosidade incidente I_0 , calculado conforme YUN e PARK (2003)	70
Figura 28	Balances no sistema do reator	72
Figura 29	Função adotada para expressar a não-linearidade da intensidade luminosa fotossinteticamente “aproveitável” em função de I_0	75
Figura 30	Fator de temperatura T_{corr} de Guterman comparado com o deste trabalho	76
Figura 31	Comparação entre diferentes cálculos da densidade ótica OD	77
Figura 32	Diagrama de blocos do processo de crescimento da <i>Chlorella vulgaris</i>	78
Figura 33	Fotos de contaminações observadas em experimentos	80
Figura 34	Simulação da variação da concentração de CO ₂ C_g na fase gasosa com a dimensão z	84
Figura 35	Variação do fluxo de massa de CO ₂ em função da dimensão z para $y_c=0,2$	85
Figura 36	Atividade fotossintética local em função da dimensão z para $I = 100$ klux e $x = 2,0$ g.L ⁻¹	86
Figura 37	Variação das condições ambientais durante os experimentos R500 02-14 / 01-15 / 02-15	87
Figura 38	Resultados de simulação dos experimentos R500	87
Figura 39	Análise de sensibilidade do sistema aos parâmetros I_{max} e q	93
Figura 40	Análise de sensibilidade do sistema ao parâmetro I_{max} dentro do intervalo de variação da luminosidade diurna	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Regimes de crescimento	27
Tabela 2	Resumo dos tipos de metabolismo apresentados pelas microalgas	31
Tabela 3	Comparação de produtividades areais de diversas culturas	31
Tabela 4	Fatores avaliados	49
Tabela 5	Intensidade luminosa no reator de 5L	50
Tabela 6	Especificações do reator piloto	57
Tabela 7	Meio de cultivo para experimento em 500L	61
Tabela 8	Condições de contorno para solução do sistema	69
Tabela 9	Tabela de resposta ($\mu_{\max}$, em h^{-1}) dos experimentos em reator de bancada	79
Tabela 10	Experimento R500 02-14	82
Tabela 11	Experimento R500 01-15	83
Tabela 12	Experimento R500 02-15	83
Tabela 13	Análise estatística dos valores dos parâmetros $I_{\max}$ e q otimizados	91
Tabela 14	Parâmetros adotados para a análise de sensibilidade	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

RE	Energia Renovável
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
EDP	Equação diferencial parcial
EDO	Equação diferencial ordinária
Gt CO ₂ -e	Gigatoneladas equivalentes de CO ₂
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
SSQ	Soma dos desvios quadráticos

LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLO	SIGNIFICADO	UNIDADE
A	Área superficial de troca gasosa = área da superfície líquida do reator	m ²
a, b, K	Constantes das equações de YUN e PARK (2003)	-
a _i	Área interfacial específica das bolhas de gás no reator	m ² m ⁻³ = m ⁻¹
A _{max}	Concentração máxima da equação de Gompertz	adimensional
c	Concentração de CO ₂ na equação de POPOVA (2008)	kg m ⁻³
C _c	Concentração molar de CO ₂ na mistura de gases de saída	mol kg ⁻¹
C _{Car}	Concentração molar de CO ₂ no ar atmosférico	mol kg ⁻¹
C _{Ceq}	Concentração molar de equilíbrio do sistema CO ₂ - Água	mol kg ⁻¹
C _{g0}	Concentração molar de CO ₂ na mistura de gases de entrada	mol kg ⁻¹
D _b	Diâmetro médio de bolha	m
D _c	Coeficiente de difusão do CO ₂ em água	m ² s ⁻¹
H	Espessura total da camada líquida ou profundidade do tanque	m
H _{CO2}	Constante de Henry para o CO ₂	MPa
I ₀	Intensidade da luz incidente	klux
I _{max}	Limite máximo de intensidade luminosa	klux
k1 e k2	Constantes da equação de POPOVA (2008)	-
kg _a	Constante de transporte de massa de CO ₂ na fase gasosa	m s ⁻¹

k_{la}	Constante de transporte de massa de CO_2 na fase líquida	$m\ s^{-1}$
Mg_0	Vazão mássica de entrada da mistura de gases (ar + CO_2)	$kg\ s^{-1}$
Mg	Vazão mássica de saída da mistura de gases (ar + CO_2)	$kg\ s^{-1}$
MW_{H_2O}	Peso molecular da água conforme EPA (1987)	$g.mol^{-1}$
MW_{BM}	Peso molecular da biomassa	$kg\ mol^{-1}$
MW_{CO_2}	Peso molecular do gás carbônico CO_2	$kg\ mol^{-1}$
MW_{O_2}	Peso molecular do oxigênio O_2	$kg\ mol^{-1}$
N	Concentração celular	cm^{-3}
OD	Densidade ótica conforme GUTERMAN et al. (1990)	adimensional
P	Pressão ambiente	MPa
$P(x,H)$ ou $P(x)$	Atividade fotossintética aparente conforme YUN e PARK (2003)	$g\ kg^{-1}\ h^{-1}$ de O_2
$P'(x,z)$	Atividade fotossintética média na coordenada z conforme YUN e PARK (2003)	$g\ kg^{-1}\ h^{-1}$ de O_2
P_v	Pressão de vapor da água à temperatura ambiente T conforme EPA (1987)	mm Hg
q	Constante para conversão de intensidade luminosa em crescimento fotossintético conforme GUTERMAN et al. (1990)	$klux^{-1}\ min^{-1}$
Q_a	Vazão de água de reposição adicionada	$m^3\ min^{-1}$
Q_c	Vazão de CO_2 adicionado continuamente	$m^3\ min^{-1}$
Q_g	Fluxo convectivo por transporte de massa de CO_2	$mol\ s^{-1}$
R	Constante universal dos gases perfeitos	$atm\ m^3\ K^{-1}\ mol^{-1}$

R^2	Coeficiente de determinação da regressão linear	adimensional
Re	Número de Reynolds	adimensional
Sc	Número de Schmidt	adimensional
Sh	Número de Sherwood	adimensional
T	Temperatura	°C
T_{corr}	Coeficiente de correção da temperatura	adimensional
T_{max}	Temperatura máxima para crescimento celular	°C
T_{min}	Temperatura mínima para crescimento celular	°C
T_{opt}	Temperatura ótima para crescimento celular	°C
u	Velocidade do vento conforme EPA (1987)	$m\ s^{-1}$
V	Volume do reator ocupado pelo líquido	m^3
V_e	Velocidade de evaporação da água conforme EPA (1987)	$kg\ min^{-1}$
x ou x(t)	Concentração de biomassa	$g\ m^{-3}$ ou $mg\ L^{-1}$
y_c	Fração molar de CO_2 na mistura de gases de entrada	Adimensional
z	Coordenada representando o percurso ótico	m
λ	Tempo de indução ("lag-time")	h
μ_{eff}	Crescimento global ou eficaz conforme GUTERMAN et al. (1993)	min^{-1}
μ_{max}	Velocidade máxima de crescimento	h^{-1}
μ_p	Crescimento fotossintético conforme GUTERMAN et al. (1990)	min^{-1}
μ_r	Conversão de biomassa por respiração conforme GUTERMAN et al. (1990)	min^{-1}
ρ_a	Densidade da água	$kg\ m^{-3}$
ρ_g	Densidade do CO_2	$kg\ m^{-3}$

ρ_s	Densidade dos gases de saída do reator	kg m^{-3}
----------	--	--------------------

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	21
3. REVISÃO DA LITERATURA	22
3.1 Mudanças climáticas	22
3.2 Biomassa e biocombustíveis	25
3.3 Microalgas	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1 Seleção e cultivo da microalga modelo (<i>Chlorella vulgaris</i>).....	48
4.2 Meio utilizado	48
4.3 Experimentos preliminares em fotobiorreator de bancada	48
4.4 Determinação da concentração e curvas de calibração	52
4.5 Determinação da velocidade máxima de crescimento μ_{max}	54
4.6 Composição elementar da microalga <i>Chlorella vulgaris</i>	56
4.7 Reator piloto para cultivo de microalgas.....	56
4.8 Meio de cultivo adotado.....	60
4.9 Processo de cultivo em escala piloto	61
4.10 Desenvolvimento do modelo matemático.....	64
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
5.1 Experimentos preliminares em reator de bancada	79
5.2 Experimentos em reator piloto.....	80
5.3 Simulações efetuadas	84
5.4 Análise estatística dos resultados	90
5.5 Análise de sensibilidade	91
6. CONCLUSÃO.....	95
7. REFERÊNCIAS.....	96
APÊNDICE 1	101
APÊNDICE 2	102
APÊNDICE 3	103
APÊNDICE 4	106
APÊNDICE 5	107

APÊNDICE 6.....	111
APÊNDICE 7.....	112
APÊNDICE 8.....	114
APÊNDICE 9.....	116

1. INTRODUÇÃO

Na noite de 29 de outubro de 2012 o furacão Sandy dirigiu uma parede de água salgada de 4,2 m de altura diretamente para o coração da cidade de Nova York e a costa próxima. Assim como o furacão Katrina em 2005, Sandy corporificou a ameaça do aquecimento global, bem como reviveu a discussão sobre como preparar Nova York e outras cidades costeiras para a elevação do nível dos mares e de climas mais instáveis. Este furacão foi pouco usual não apenas em sua intensidade, mas também em seu curso: ciclones tropicais que se movem em direção ao norte são desviados para o mar. Porém, um sistema de alta pressão ao sul da Groenlândia forçou seu direcionamento para o interior do continente, onde ele se juntou a uma frente de tempestade de inverno vinda do Oeste (TOLLEFSON, 2012).

Dois estudos publicados anteriormente ao evento (em fevereiro e março desse mesmo ano) sugeriam que o aquecimento devido ao aumento da perda de gelo do Ártico poderia alterar a circulação atmosférica regional, causando correntes de jato (LIU, 2012; FRANCIS, 2012).

Este é um exemplo contundente de como o aquecimento global pode causar mudanças críticas no nosso cotidiano. Apesar de negado por longo tempo, hoje está claro que o aquecimento global é inequívoco e a maior parte da elevação observada desde meados do século XX é muito provavelmente decorrente do aumento das emissões de gases de efeito estufa (GEE) (Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2007). O mais recente relatório Summary for Policy Makers do IPCC, emitido em 2014, reafirma as conclusões do relatório anterior e aumenta o nível de confiança destas (Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2013).

No Brasil, país cuja economia depende fortemente do setor agrícola, está cada vez mais evidente a importância dos eventos climáticos no chamado agronegócio. Em 2014 os prejuízos (sobretudo nas lavouras de soja e milho), devidos tanto às secas quanto ao excesso localizado de chuvas, chegaram a 10 bilhões de reais (SALOMÃO, A.; DE CHIARA, M., 2014).

Em decorrência disto, fica clara a importância de medidas mitigadoras da geração de GEE. A substituição de combustíveis fósseis para a geração de energia por fontes de energia renovável (RE), além de apresentar elevado potencial de mitigação, possui diversas vantagens, tais como: contribuição ao desenvolvimento social e econômico, acesso à energia, uma fonte segura de suprimento e redução dos impactos negativos ao ambiente e à saúde (IPCC, 2011).

O Brasil é um país que tem tido algum destaque mundial pelo uso de energias renováveis, sendo que já em 2011 sua matriz energética continha

44,1% de RE contra 55,9 % de energia derivada de combustíveis fósseis somada à nuclear (EPE, 2012).

Dentre as energias renováveis do Brasil destaca-se, em primeiro lugar, a energia de biomassa de cana: 15,7% do total, tendo superado a hidráulica (14,7%), que tem longa tradição no país (EPE, 2012).

Apesar de o uso de energia renovável proveniente do uso de etanol para motores de ciclo Otto e da queima de biomassa estar consagrada no Brasil (lenha, bagaço de cana, licor negro, etc.), o uso de microalgas como fonte de RE também apresenta grande potencial (COSTA, 2000).

A produção de energia a partir de microalgas está em grande evidência (MATA, 2010). Cultivadas em reatores fechados de alta produtividade ou em reatores abertos na forma de lagoas (artificiais ou não) ou de raias ("open-pond"), apresentam grande produtividade areal (produção por unidade de tempo e de área) comparada com as culturas tradicionais usadas na produção de biodiesel, tais como soja, colza, pinhão-mansão, palma, etc. (CHISTI, 2007).

Dentro deste contexto, a modelagem e simulação de biorreatores de cultivo de microalgas apresentam grande interesse técnico e científico, pois fornecem uma ferramenta para preparar estudos econômicos de implantação de unidades de produção em diferentes localizações geográficas. Por exemplo, GUTERMAN et al. (1990) modelou um biorreator de cultivo de algas localizado em uma área desértica (Sde Boker, Israel).

Entretanto, o crescimento de microalgas (como o de qualquer vegetal) depende de diversas variáveis ambientais: intensidade luminosa, temperatura, concentração de gás carbônico, pH, concentração de nutrientes e inibidores, etc. (CONVERTI, 2009; RICHMOND, 2004; MAYO, 1997). Além disto, esta dependência é geralmente não-linear, o que implica a necessidade de modelos matemáticos razoavelmente complexos.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um modelo matemático do crescimento de uma espécie bastante conhecida de microalga (*Chlorella vulgaris*), e a sua validação com dados experimentais obtidos na operação em condições realistas de reator piloto tipo “open pond” com capacidade máxima de 1000 L.

É necessário esclarecer que neste contexto a expressão “condições realistas” significa:

- Trabalhar em condições não-axênicas, isto é, na presença de outras espécies de microalgas e de bactérias, pois esta seria a condição de um reator tipo “open-pond” em escala industrial;
- Deixar que o sistema eventualmente evolua para um tipo de “ecossistema” em equilíbrio;
- Considerar pirólise/gaseificação como o processo final para transformação da biomassa algal em energia e/ou produtos com valor agregado. Como consequência, não é relevante o teor de lipídios produzido pela microalga;
- Utilizar processos simples objetivando os menores custos de operação e de capital possíveis.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 MUDANÇAS CLIMÁTICAS

Conforme nomenclatura utilizada pelo IPCC (Intergovernmental Panel for Climatic Change), mudança climática é uma mudança no estado do clima que pode ser identificada (por exemplo, usando testes estatísticos) através de medidas na média ou na variabilidade de suas propriedades e que perdura por um período extenso de tempo, tipicamente décadas ou mais. (IPCC, 2007).

Em 1896, Svante Arrhenius (1859-1927) especulou que mudanças nos níveis de dióxido de carbono poderiam alterar substancialmente a temperatura da Terra em decorrência do efeito estufa (ARRHENIUS, S., 1896).

Em 1975, a revista Science usou pela primeira vez a expressão “Global Warming” levantando a hipótese do aquecimento global (BROEKER, 1975).

Em 1988, o cientista da NASA James Hansen usou o termo perante o Congresso Nacional dos EUA alertando contra o aquecimento global. A partir de então, o assunto popularizou-se nos meios de comunicação (NASA, 2011).

Publicado em 2001 pelo IPCC (Intergovernmental Panel for Climatic Change), o Third Assessment Report (TAR) apresentou os dados científicos disponíveis até então, reconhecendo, porém, a necessidade de melhores modelos e mais dados para estabelecer a real importância dos Gases de Efeito Estufa (GEE) no aquecimento global (IPCC, 2007).

Em 2007, é publicado pelo IPCC o Fourth Assessment Report (AR4), apresentando dados mais completos e com maior significado estatístico, o qual causou considerável impacto no público. Suas conclusões mostraram que: a) o aquecimento do clima é inequívoco; b) a maior parte da elevação observada desde meados do século 20 é muito provavelmente decorrente do aumento das emissões de gases de efeito estufa (GEE) (IPCC, 2007).

Em setembro de 2012, o gelo do Ártico atinge um mínimo histórico de $3,52 \times 10^6 \text{ km}^2$ (SCHIERMEYER, 2012).

Entretanto, apesar dos alertas emitidos pelo IPCC e pela maioria da comunidade científica, a geração de GEE não se alterou significativamente. Em 2010, as emissões de GEE atingiram 49 Gt CO₂ -e, e a mais recente estimativa da UNEP (United Nations Environment Programme, datado de novembro de 2014) estabelece 51 Gt CO₂ -e. Isto significa que, sem ações mitigadoras, deve-se atingir 59 Gt CO₂ -e em 2020. Neste cenário, seria

ultrapassada a meta internacional estabelecida de 2°C acima da temperatura média global pré-industrial, existindo aí um “emissions gap” de 8 a 10 Gt CO₂ -e (UNEP, 2014).

Entretanto, o aquecimento global não é a única consequência do aumento dos GEE na atmosfera: também os oceanos se acidificam (devido à absorção acelerada do CO₂ na água em uma velocidade maior do que sua capacidade de neutralização pelos mecanismos naturais), provocando a morte de organismos marinhos sensíveis ao pH, como os corais. Consequentemente, haveria uma perda de biodiversidade com consequências imprevisíveis (MATA, 2010).

Em 2013, o IPCC publicou em escala mundial o primeiro relatório do Fifth Assessment Report (AR5), contendo o Summary for Policy Makers. Este relatório reafirma e acentua o grau de confiabilidade das assertivas feitas no relatório anterior e desenha um cenário preocupante para o futuro. As figuras 1 e 2 demonstram, respectivamente, as tendências de elevação de temperatura média e cobertura de gelo e neve anuais (IPCC, 2013).

Figura 1 - Aumento das temperaturas superficiais médias combinadas da terra e oceanos, de 1850 a 2012 (IPCC, 2013). Observa-se significativo aumento das médias das três últimas décadas.

Fonte: IPCC (2013)

Figura 2 - Cobertura de neve no hemisfério norte e no Ártico
Nota-se a queda consistente da extensão da cobertura de neve (a) e de gelo do Ártico (b) nas últimas décadas.

Fonte: IPCC (2013)

É neste contexto que se reveste de importância o uso de energias alternativas e, particularmente, o uso de microalgas em biocombustíveis.

3.2 BIOMASSA E BIOCOMBUSTÍVEIS

Entre as energias renováveis, a produção de biocombustíveis apresenta crescimento notável em todo o mundo, conforme demonstrado na Figura 3.

Figura 3 - Produção mundial de energias renováveis

Fonte: IPCC (2011)

Particularmente no Brasil, todo combustível utilizado em transporte terrestre pode ser classificado como biocombustível, pois: a) desde 16 de março de 2015 a gasolina vendida comercialmente possui uma quantidade de etanol anidro, de 25 a 27% (conforme fixado pelo MAPA através da Portaria nº75, de 5 de março de 2015; b) o etanol hidratado, conforme o Regulamento Técnico ANP nº 3/2011 (ANP, 2011), contém 95,1 a 96,0% de etanol de cana; c) conforme estabelecido pela Resolução ANP nº 14, de 11/05/2012, (ANP, 2012), o diesel combustível deveria ter 5% de biodiesel adicionado. Mais recentemente (desde 01/06/2014, conforme Lei nº 13033, de 24/09/2014), todo diesel automotivo produzido no Brasil recebe obrigatoriamente a adição de biodiesel na proporção de 7% (BRASIL, 2014).

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de etanol, tendo apresentado nos últimos anos um crescimento acelerado, conforme dados do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2012) apresentados na Figura 4.

Figura 4 - Produção brasileira de etanol 1949 - 2012, por tipo de produto

Fonte: MAPA (2012)

Por outro lado, o biodiesel também apresentou crescimento acelerado nos últimos anos, conforme dados publicados pelo mesmo órgão governamental (MAPA, 2012) – v. Figura 5.

Figura 5 - Produção brasileira mensal de biodiesel 2005 - 2012 (MAPA, 2012).

Fonte: MAPA (2012)

Isto tudo serve para demonstrar o grau de maturidade que o setor de biocombustíveis adquiriu no Brasil.

Entretanto, há que se fazer um alerta: a produção de biodiesel baseado em oleaginosas implica a competição com a produção de alimentos pela terra agricultável (cujade disponibilidade é limitada), o que pode levar ao aumento de preço dos alimentos (MATA, 2010). Além do mais, devido ao preço de mercado superior dos óleos vegetais, seria necessário subsidiar o preço do biodiesel para torná-lo competitivo em grandes volumes de demanda.

3.3 MICROALGAS

Em ficologia (estudo das algas) aplicada, o termo “microalga” refere-se às algas microscópicas propriamente ditas, e também às bactérias fotossintéticas (cianobactérias) (RICHMOND, 2004). As microalgas propriamente ditas são organismos eucariotas (isto é, têm o DNA armazenado dentro de um núcleo), enquanto as cianobactérias (procariotas) não possuem núcleo (TÖREZEN e BYERS, 2004).

3.3.1 *Chlorella vulgaris*

O gênero de microalga mais cultivado comercialmente é o *Chlorella*, que pertence à classe *Chlorophyceae*. Particularmente, a espécie *Chlorella vulgaris* apresenta grande interesse comercial, pois é usada como suplemento alimentar. Possui a capacidade de crescer de forma autotrófica, heterotrófica e mixotrófica. (Estes termos são detalhados na Tabela 1, baseada em PEREZ-GARCIA, 2011). Esta característica é de grande importância, como será visto mais adiante.

Tabela 1 – Regimes de crescimento

AUTOTROFIA	As células captam energia solar e usam gás carbônico como fonte de carbono.
HETEROTROFIA	É o uso de compostos orgânicos para o crescimento.
MIXOTROFIA	É uma variante do crescimento heterotrófico, que ocorre quando dióxido de carbono e carbono orgânico são assimilados simultaneamente e os metabolismos respiratório e fotossintético operam de forma concorrente.

A célula da *C. vulgaris* apresenta grande complexidade, como demonstrado na Figura 6 (RICHMOND, 2004). Na foto da Figura 6 podem ser vistos claramente os cloroplastos (responsáveis pela fotossíntese), as mitocôndrias (onde ocorre a respiração), além das reservas de energia na forma de grânulos de amido (leucoplastos).

Figura 6: Célula da *Chlorella vulgaris* em seção longitudinal

Legenda: cw- parede celular; ch – cloroplasto; t – tilacóide; st = grânulos de amido (leucoplastos); n – núcleo; nl – nucléolo; m – mitocôndria. Escala: 1 µm

Fonte: RICHMOND (2004)

3.3.2 Fotossíntese e respiração

Fotossíntese é o processo que converte energia luminosa em energia química de compostos orgânicos. Organismos fotossintéticos usam luz solar, água, e uma fonte inorgânica de carbono (CO₂) para produzir compostos orgânicos para a construção de seus corpos e para atender às suas necessidades alimentares (TÖRENZEN, 2004).

A seguinte equação descreve de forma simplificada este processo:

Simplificando ainda mais a equação, os equivalentes estequiométricos podem ser estabelecidos:

44

30

32

Estes equivalentes serão usados mais tarde na modelagem matemática do crescimento fotossintético.

Na realidade, o processo bioquímico (ciclo de Calvin) é muito mais complexo, envolvendo duas etapas: na primeira etapa, a energia dos fótons da luz captada pelos fotossistemas (dos quais a clorofila é um constituinte) é transferida por meio de elétrons, em uma série de reações e diversos intermediários, até ser armazenada na forma de ATP (adenosina trifosfato) (TÖREZEN e BYERS, 2004). Por sua vez, este ATP irá reagir com CO_2 para produzir, ao final de uma série de reações, a glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) que é a base de uma série de compostos necessários à vida como, por exemplo, a celulose (constituente das células vegetais) (RICHMOND, 2004).

É muito importante salientar que a conversão de luz em biomassa não é linear, isto é, a produção de biomassa não é proporcional à intensidade luminosa. Na realidade, observa-se um fenômeno de saturação, descrito por uma curva conforme a Figura 7 (RICHMOND, 2004).

Figura 7-Saturação luminosa: o aumento da velocidade de crescimento com a luminosidade é limitada.

Fonte: RICHMOND (2004)

Caso a intensidade luminosa seja excessiva, a fotossíntese (medida pela absorção de CO_2 ou produção de O_2) começa a reduzir-se (RICHMOND, 2004).

A Figura 8 demonstra este fenômeno com medidas feitas com diversas espécies de algas, inclusive *Chlorella vulgaris* (pontos em forma de x). Verifica-se, neste experimento, uma queda abrupta do crescimento a partir de uma intensidade luminosa de aproximadamente 2000 ft-cd (que equivale

a $2000 \times 10,8 / 1000 = 21,6$ klux) (SOROKIN, 1958). Entretanto, é importante ressaltar que este valor foi registrado nas condições específicas do arranjo experimental utilizado neste trabalho, e que pode ser diferente em outras situações.

Figura 8 – Fotoinibição: cada espécie de microalga apresenta um limite, a partir do qual a velocidade de crescimento começa a reduzir-se.

Legenda: (○) *Chlorellapyrenoidosa* (van Niel); (x) *Chlorella vulgaris*; (Δ) – *Scenedesmus obliquus*; (□) – *Chlamidomonas reinhardtii*. Símbolos abertos mostram o crescimento sob luz fluorescente e símbolos fechados sob luz incandescente.

Fonte: SOROKIN (1958)

Novamente, este é um dado importante para a modelagem do processo de crescimento fotossintético.

No escuro, ocorre o consumo de oxigênio e a produção de gás carbônico, chamado de respiração. O aumento total de biomassa é considerado como o resultado do crescimento fotossintético menos a respiração. Entretanto, como regra geral, a respiração no escuro é menos de 10% da fotossíntese total (RICHMOND, 2004).

Por outro lado, a fotorrespiração é um processo onde o carbono orgânico é convertido em CO₂ sem qualquer ganho metabólico. Ocorre geralmente em condições de alta concentração de oxigênio e baixa concentração de CO₂,

além de alta luminosidade. Portanto, para aumentar o rendimento, é necessário minimizar o processo de fotorrespiração (RICHMOND, 2004).

A discussão anterior pode ser resumida, para maior facilidade de compreensão, pela Tabela 2, a qual mostra o conjunto de condições que promovem cada tipo de metabolismo:

Tabela 2: Resumo dos tipos de metabolismo apresentados pelas microalgas

METABOLISMO ADOTADO PELA MICROALGA	INTENSIDADE LUMINOSA	CONCENTRAÇÃO DE CO ₂	CONCENTRAÇÃO DE O ₂
Fotossíntese	Alta	Alta	-
Fotorrespiração	Alta	Baixa	Alta
Respiração	Baixa ou nula (escuridão)	-	Alta

3.3.3 Microalgas e produtividade

O interesse na produção de biocombustíveis a partir de microalgas reside na sua elevada produtividade. CHISTI (2007) publicou uma comparação de produtividades areais de óleo (isto é, quantidade de óleo produzida por hectare) entre diversas culturas e a de microalgas (Tabela 3).

Tabela 3 – Comparação de Produtividades areais de diversas culturas

CULTURA	RENDIMENTO EM ÓLEO (L.ha ⁻¹)
Milho	172
Soja	446
Colza	1190
Pinhão-manso	1892
Coco	2689
Palma (dendê)	5950
Microalgas (a)	136900
Microalgas (b)	58700

(a) 70 % p/p de óleo sobre a biomassa

(b) 30% p/p de óleo sobre a biomassa

Fonte: CHISTI (2007)

MATA (2010) publicou uma revisão contendo uma extensa tabela de produtividades de biomassa de microalgas, publicadas em diversos artigos, discriminando a espécie.

Para comparar a produtividade das microalgas com as fontes dos biocombustíveis produzidos atualmente no Brasil, foi selecionada a espécie utilizada neste trabalho, *Chlorella vulgaris*, e sua produtividade areal de biomassa foi comparada com a do óleo de soja (que produz quantidade

praticamente equivalente de biodiesel) e a da cana-de-açúcar (considerando somente seu teor de sólidos, já que aproximadamente 70% da biomassa de cana é constituída por água – FREITAS, 2006). As produtividades adotadas para estes cultivares foram as publicadas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e abastecimento (MAPA, 2012), produzindo-se o gráfico da Figura 9:

Figura 9 – Comparação de produtividade de fontes de biocombustíveis

Fonte: Dados de MATA (2010) e MAPA (2010);

Da análise acima, depreende-se que:

- Em termos de uso em biocombustível, a microalga *Chlorella sp* apresenta nítida vantagem de produtividade em relação à soja atualmente em uso no Brasil, pois possui maior produtividade;
- Apesar da alta produtividade da cana, ao se comparar as respectivas biomassas a microalga *Chlorella sp* pode apresentar produtividade de biomassa ainda mais alta, pois a) o teor de água da cana é alto, e b) a safra da cana só ocorre uma vez ao ano, e a produção de microalgas é contínua. Se considerarmos a transformação desta biomassa em energia como sendo realizada através de processos de pirólise/gaseificação, mesmo no Brasil, as microalgas podem ser competitivas com a cana-de-açúcar no que se refere à produtividade.

3.3.4 Fatores de crescimento

Os fatores que influem no crescimento das microalgas foram enumerados em diversos trabalhos (MATA, 2010; CONVERTI, 2009; RICHMOND, 2004) e serão discutidos a seguir.

3.3.4.1 Luz

Como visto anteriormente, a cinética da fotossíntese depende muito da intensidade luminosa, e esta relação é fortemente não-linear. Geralmente, sistemas de crescimento de microalgas são limitados pela luz. A luz não pode penetrar profundamente em suspensões concentradas de algas, pois sofre absorção e espalhamento (YUN e PARK, 2003).

A penetração de luz em uma suspensão concentrada de microalgas depende do comprimento de onda e atinge, no máximo, alguns milímetros, conforme mostra a figura 10 (RICHMOND, 2004). A penetração de luz é mínima nos comprimentos de onda em torno de 450 e 650 nm devido à absorção de energia luminosa pela clorofila.

Figura 10 – Penetração de luz em suspensões concentradas de *Nannochloropsis sp.* em função do comprimento de onda

Fonte: RICHMOND (2004)

Assim, a intensidade luminosa recebida por uma célula depende da espessura de líquido atravessada e da concentração celular. Vários autores pesquisaram esta (inter)dependência (entre eles, GOLDMAN (1979);

GUTERMAN et al. (1990); CORNET (1992), GEIDER et al (1996) e POPOVA e BOYADJIEV (2008)). Particularmente, YUN e PARK (2003), desenvolveram um modelo a partir de medidas precisas realizadas em um pequeno reator (3,58 mL) com um percurso ótico de 1,8 cm, provido de sensores para medição on-line de oxigênio liberado e de densidade ótica. A iluminação utilizada possuía um espectro similar ao da luz do dia, graças ao uso de um filtro especial.

Às medidas de atividade fotossintética específica $P(x,z)$ (medida em $\text{g kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ de O_2) foram ajustados modelos que consideram uma dependência do tipo Monod para a intensidade luminosa e do tipo Lambert-Beer para a extinção no percurso z . Os resultados obtidos foram os seguintes:

Atividade fotossintética média na coordenada z :

$$P'(x,z) = \frac{P_m \cdot I_0 \cdot \exp\left[-a \cdot z \cdot \frac{x(t)}{b+x(t)}\right]}{K + I_0 \exp\left[-a \cdot z \cdot \frac{x(t)}{b+x(t)}\right]} \quad (1)$$

Onde:

$P'_x(x,z)$ = atividade fotossintética específica local ($\text{g kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ de O_2)

P_m = constante

I_0 = Intensidade da luz incidente

a = constante

b = constante

x = concentração celular das microalgas

z = coordenada representando o percurso ótico (m)

K = constante

A densidade ótica média do meio com concentração $x(t)$ é dada por uma lei similar à de Lambert-Beer modificada “tipo Monod”

se:

$$I(x, z) = I_0 \exp\left[-a \cdot z \cdot \frac{x(t)}{b+x(t)}\right] \quad (2)$$

então a densidade ótica média em uma lâmina de meio de espessura H é dada por:

$$I_{av} = \frac{1}{H} \int_0^H (I(x(t), z) dz = I_0 \cdot \frac{b+x(t)}{(a \cdot x(t) \cdot H)} \cdot [1 - \exp(-a \cdot x(t) \cdot \frac{H}{(b+x(t))})] \quad (3)$$

Onde:

H = percurso ótico (m) [espessura total da camada líquida]

3.3.4.2 Temperatura

A temperatura é um importante fator no crescimento de algas. Particularmente, a *Chlorella vulgaris* apresenta um máximo de velocidade de crescimento entre 25 e 30°C. A 35°C a velocidade de crescimento apresenta uma queda de 17% em relação à velocidade a 30°C, e a partir de 38°C o crescimento cessa totalmente levando as células à morte (CONVERTI, 2009). É interessante notar que baixas temperaturas combinadas com luminosidade (situação comum em culturas expostas ao ambiente, quando pela manhã o meio demora a equilibrar a temperatura) provocam forte inibição do crescimento (RICHMOND, 2004). Segundo SOROKIN (1962), a 15 °C a curva de intensidade luminosa começa a apresentar queda acima de 500 ft-c (5,38 klux).

3.3.4.3 Nutrientes

- a) Carbono: geralmente suprido na forma de CO₂ ou bicarbonatos no caso de crescimento autotrófico, mas também na forma de compostos orgânicos (açúcares, ácidos e álcoois) no caso de crescimento mixotrófico (RICHMOND, 2004) ou heterotrófico (PEREZ-GARCIA, 2011).
- b) Nitrogênio: um interessante efeito deste macronutriente é que em ambientes pobres em N as microalgas desviam o fluxo de carbono da formação de proteínas para a produção de carboidratos e lipídios. Em algumas espécies, a falta de N conduz à formação de outros compostos, como beta-caroteno (*Dunaliella*) ou astaxantina (*Haematococcus pluvialis*). Geralmente, o N é fornecido na forma de nitratos, amônia, sais de amônio e ureia (RICHMOND, 2004). Particularmente no caso da *Chlorella vulgaris*, a ureia atua através da decomposição prévia em CO₂ e NH₃, o que acontece com o fornecimento de energia. No escuro não há consumo de ureia (HODSON, 1969).
- c) Fósforo: a deficiência deste macronutriente provoca o aumento de beta-caroteno e astaxantina, mas não de forma tão marcante como no caso do nitrogênio (RICHMOND, 2004).
- d) Ferro: excesso de Fe pode levar ao estresse oxidativo devido à reação com água oxigenada (produzida pelas células), via reação de Fenton (RICHMOND, 2004).

- e) Nutrientes em geral: RICHMOND (2004), página 100, apresenta uma tabela bastante completa listando todos os elementos requeridos para o crescimento de microalgas (C, O, H, N, Na, K, Ca, P, S, Mg, Cl, Fe, Zn, Mn, V, Sr, Al, Rb, Li, Cu, Co, I, Se) e suas quantidades.

3.3.4.4 Concentração

Conforme a concentração (também chamada *densidade celular*) aumenta, a disponibilidade de luz diminui devido ao fenômeno de sombreamento múltiplo (*mutual shading*). As células passam a receber luz de forma intermitente, e a intensidade luminosa decai exponencialmente com a espessura do meio (RICHMOND, 2004)

Para maximizar a utilização da luz pelas células, JANSSEN (2001) estudou o cultivo de *Dunaliella tertiolecta* em reator de painel iluminado por LED pulsado com ciclos claro-escuro de 0,188 a 6 s. Desta forma, constatou que ciclos curtos são mais eficazes na produção de biomassa.

3.3.4.5 CO₂

Como visto anteriormente, o dióxido de carbono é uma importante fonte de carbono. Um importante efeito da adição de CO₂ como fonte de carbono é o aumento do pH na presença de luz, explicado pelas seguintes reações (RICHMOND, 2004).

Portanto, o consumo de CO₂ pela fotossíntese desloca o equilíbrio para o acúmulo de OH⁻ no meio, elevando o pH.

Uma observação prática com respeito especificamente ao cultivo heterotrófico de *Chlorella* é que não é necessário fornecer oxigênio para o processo heterotrófico (RICHMOND, 2004). A aeração e o O₂ gerado pela fotossíntese já são suficientes.

3.3.4.6 pH

O pH é um importante fator que influencia, entre outras variáveis, a fotossíntese, a disponibilidade de fósforo e a competição entre espécies (MAYO, 1997). Também influencia a toxidez da amônia com respeito às células vivas, pois altera o equilíbrio entre NH₃ livre e o íon amônio. Além disso, governa a disponibilidade de C inorgânico, alterando o equilíbrio entre carbonato/bicarbonato/CO₂. Foi demonstrado que o metabolismo de *Chlorella vulgaris* e o de *Scenedesmus obliquus* são diretamente influenciados pelo pH (MAYO, 1997).

Particularmente no caso de *C vulgaris*, o pH ótimo foi determinado como sendo entre 6,4 e 6,8, a uma temperatura ótima de 32,4°C (MAYO, 1997).

3.3.4.7 Contaminantes

Contaminantes (espécies de microrganismos diferentes da microalga em cultivo) podem proliferar rapidamente e limitar o crescimento. Desvios de temperatura podem produzir uma situação de vantagem que favoreça um contaminante. A presença de contaminantes também pode sinalizar que a disponibilidade de um dado nutriente caiu abaixo do mínimo. Por exemplo, redução de temperatura associada a aumento de carga orgânica pode favorecer *Chlorella spp* em detrimento de *Spirulina*. Protozoários (que se alimentam de microalgas) e rotíferos podem também surgir. A limpeza periódica do reator, bem como o acompanhamento microscópico do meio são essenciais (RICHMOND, 2003).

3.3.4.8 Competição com outras algas

Foi verificado que algas exsudam substâncias que inibem o crescimento de outras espécies e de predadores. Também foi verificada a produção de autoinibidores, que ocorre em culturas de alta concentração e que reduzem o rendimento do cultivo (TAHERI, 2013; RICHMOND, 2000).

3.3.4.9 Agitação

A agitação tem o efeito de promover a movimentação das células aumentando assim a exposição intermitente à luz. Como resultado, ocorre um aumento do máximo de produtividade em função da concentração, permitindo, portanto, obter culturas de concentração mais elevada e de alta produtividade, conforme demonstrado na Figura 11 (RICHMOND, 2004).

Figura 11 –Deslocamento do máximo de produtividade com a agitação (rápida/lenta): OPD = Optimal Population Density (S para lenta, F para rápida). A agitação mais rápida permite atingir maior concentração.

Fonte: RICHMOND (2007)

3.3.4.10 Cinética de crescimento

Como outros microrganismos, as microalgas apresentam uma cinética de crescimento que é a soma de dois processos: a divisão celular e a inibição em razão da escassez de luz devido à superpopulação. POPOVA e BOYADJIEV (2008) a representaram, de uma forma bastante simplificada, pela equação diferencial:

$$\frac{dx}{dt} = \mu_{max} \frac{c}{(k_1 + c)} x - k_0 x \quad (7)$$

Onde:

$x = x(t)$ = concentração celular (kg m^{-3})

c = concentração de CO_2 (kg m^{-3})

Entretanto, esta equação não leva em conta fatores importantes como a disponibilidade de luz, conforme visto anteriormente.

GEIDER et al. (1996) desenvolveram um modelo cinético para a fotoadaptação de plancton, o qual permitiu calcular a velocidade de crescimento μ e a proporção $\theta = (\text{clorofila } a)/(\text{carbono total C})$. Este modelo produziu bom ajuste a dados produzidos em experimentos de laboratório utilizando as microalgas *Thalassiosira pseudonanna* e *Phaeodactylum tricornutum*.

GUTERMAN et al. (1990) apresentou um modelo cinético no qual introduziu o termo μ_{eff} , o qual representa o crescimento global ou eficaz, que é função de:

a) crescimento fotossintético μ_p - que, por sua vez, é uma função da intensidade luminosa I e da temperatura T durante o dia, e é zero durante a noite, e

b) a respiração μ_r - que neste modelo é considerada somente como uma função da temperatura.

$$\frac{dx(t)}{dt} = \mu_{eff} \cdot x(t) \quad (8)$$

Onde:

$$\mu_{eff} = \mu_p - \mu_r \quad (9)$$

$$\mu_p = \begin{cases} f(T, I), & I > 0 \\ 0, & I \leq 0 \end{cases} \quad (10)$$

e também:

$$\mu_r = f(T) \quad (11)$$

O termo referente à respiração foi aproximado por uma função linear a partir de $T \geq 15^\circ\text{C}$ (em temperaturas inferiores a atividade respiratória é nula):

$$\mu_r = \begin{cases} f(T), & 0 \leq T \leq T_{max} \\ 0, & T \leq T_{min} \end{cases} \quad (12)$$

Estas expressões foram derivadas para a cianobactéria *Spirulina platensis* (que, como visto acima, não é uma microalga) e, neste caso, os valores das temperaturas-limite T_{max} e T_{min} foram:

$$T_{min} = 15 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_{max} = 40 \text{ } ^\circ\text{C}$$

O termo da fotossíntese foi aproximado pela função:

$$\mu_p = \frac{qI_0}{(2,3.OD.H)} T_{corr} \quad (13)$$

Onde:

q = constante, em $klux^{-1} min^{-1}$

I_0 = intensidade luminosa incidente na superfície, em $klux$

OD = densidade ótica, adimensional

H = espessura do líquido (profundidade), em cm

T_{corr} = parâmetro de correção de temperatura, adimensional

O parâmetro T_{corr} foi aproximado por um termo quadrático, para expressar o fato de o crescimento máximo ocorrer quando a temperatura for a temperatura ótima T_{op} e de o crescimento diminuir quanto mais T se afastar deste valor.

$$T_{corr} = \left[\frac{1-(T-T_{op})^2}{(T_{max}-T_{min})^2} \right] \quad (14)$$

A expressão de μ_p leva em consideração a intensidade luminosa incidente I_0 (em $klux$), a densidade ótica (absorbância, adimensional) do meio $OD(t)$ e a temperatura T . CRUZ (2011) utilizou o modelo de Gutermann para simular o crescimento de *Spirulina platensis* e verificar a sensibilidade a fatores como profundidade do tanque, concentração inicial e época do ano.

Entretanto, pode-se fazer uma crítica a este modelo considerando o fato de que o termo $q.I_0$, referente à intensidade luminosa, não leva em conta o fenômeno de saturação, pois é apenas uma função linear de I_0 .

Comparando com o modelo de YUN e PARK (2003), considera-se este último mais realista, pois leva em conta a variação decrescente da velocidade de fotossíntese com o aumento da intensidade luminosa (Figura 12).

Figura 12 - Atividade fotossintética versus intensidade luminosa, segundo YUN (2003)

Fonte: YUN e PARK (2003)

Ainda de acordo com YUN e PARK, a atividade fotossintética aparente (que é aquela mensurável experimentalmente) é dada pela equação:

$$P(x, H) = \frac{P_m(b+x)}{a \cdot x(t) \cdot H} \ln \frac{I_0 + K(b+x(t))}{K(b+x(t) + a \cdot I_0 \cdot \exp\left[-\frac{a \cdot x(t) \cdot H}{b+x(t)}\right])} - R_x \quad (15)$$

onde R_x é o termo de consumo de O_2 por respiração, em $g \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1} O_2$ (g de O_2 produzido por kg de biomassa por h)

Do ponto de vista empírico, a variação da concentração de microrganismos (e das microalgas em particular) pode ser representada por uma equação tipo Monod (BORZANI, 1975):

$$\mu_{eff} = \frac{\mu_{max}[S]}{(K_s + [S])} \quad (16)$$

Onde:

$$\mu_{eff} = \frac{1}{x} \cdot \frac{dx}{dt}$$

sendo x = concentração de microrganismo

$[S]$ = concentração do substrato

$\mu_{\max}$ e K_s são constantes.

Apesar de bastante simples, esta equação exige o conhecimento da variação com o tempo da concentração de substrato [S], que é difícil de obter.

Assim, foi desenvolvida a equação de Gompertz modificada, que tem a seguinte forma (ZWIETERING, 1990):

$$y = A \exp\left\{-\exp\left[\frac{\mu_{\max} \cdot e}{A}(\lambda - t) + 1\right]\right\} \quad (17)$$

Onde:

$$y = \ln\left(\frac{N}{N_0}\right)$$

N = concentração em número de células mL^{-1} no instante t

N_0 = concentração em número de células mL^{-1} no instante $t = 0$

A = concentração máxima

$\mu_{\max}$ = velocidade máxima de crescimento

λ = tempo de indução (*lag-time*)

Esta equação é bastante útil para representar com fidelidade dados experimentais obtidos durante o acompanhamento da concentração de microalgas em função do tempo em um reator de batelada.

3.3.4.11 Heterotrofia x autotrofia na produção de microalgas

Atualmente, o processo mais comum para a produção de microalgas é o do crescimento autotrófico, no qual as células captam energia solar e usam CO_2 como fonte de carbono. Assim, a introdução de suficiente luz (natural, geralmente) é o objetivo principal e também o fator limitante. Quanto mais luz (até a intensidade limite para uma dada espécie), tanto melhor. Porém, os atuais reatores de cultivo em massa, basicamente do tipo de raias “raceway open pond”, apresentam forte limitação quanto à introdução de luz no meio (PEREZ-GARCIA, 2011), pois em culturas concentradas a profundidade de penetração de luz é de alguns milímetros, como visto anteriormente.

Assim sendo, uma alternativa interessante para reduzir custos é o cultivo de algas heterotróficas em fermentadores convencionais (RICHMOND, 2004). O meio de cultura tem uma composição similar aos meios usados em crescimento autotrófico, porém adicionados de compostos contendo carbono orgânico (PEREZ-GARCIA, 2011). Entretanto, são relativamente poucas as microalgas capazes de crescer heterotroficamente. Uma delas

é a *Chlorella vulgaris*, produzida heterotroficamente no Japão com um volume de produção que chegava a 550 t em 1996 (LEE, 1997).

3.3.4.12 Sistemas de cultivo

Basicamente os reatores de cultivo de microalgas (fotobiorreatores) são classificados em abertos e fechados. Reatores abertos foram inicialmente usados desde a Segunda Guerra Mundial no cultivo de algas para diversas finalidades, desde complemento alimentar até tratamento de efluentes combinado com geração de energia (UGWU, 2008). Posteriormente, foram encontradas diversas aplicações para a biomassa de microalgas, incluindo, mais recentemente, a fixação de CO₂. Devido a algumas vantagens dos sistemas fechados (principalmente, maior produtividade e menor contaminação), os reatores fechados têm atraído a atenção dos pesquisadores. Entretanto, poucos dos reatores desenvolvidos podem utilizar de forma eficiente a energia solar na produção em massa de microalgas. Para obter uma alta produtividade, um conhecimento aprofundado de alguns aspectos da hidrodinâmica e do transporte de massa de fotobiorreatores é necessário.

A iluminação de fotobiorreatores pode ser natural ou artificial. Do ponto de vista econômico, os sistemas com iluminação natural são mais interessantes para produção em grande escala. Estes sistemas incluem lagoas abertas (*open ponds*), bem como sistemas fechados, tais como placas planas (*flat plates*), tubulares aerados (*tubular airlift*) e tubulares inclinados (UGWU, 2008).

Recentemente, algumas empresas colocaram em funcionamento fotobiorreatores fechados de alta capacidade iluminados com luz solar, como o sistema em uso pela SolixBiofuels em sua unidade de demonstração em Durango (EUA).

Por outro lado, reatores em escala de laboratório iluminados com luz artificial são largamente descritos na literatura. Um interessante desenvolvimento recente é o uso de LEDs pulsados de alta frequência para iluminação de reatores de placas planas. (ROSELLO SASTRE, 2007).

3.3.4.13 Modelagem de reatores tipo “open pond”

Dentre os diversos sistemas de cultivo de microalgas existentes, o reator tipo “open pond” é utilizado por mais de 95% dos sistemas de produção de microalgas e cianobactérias mundialmente existentes (MENDOZA et al, 2013).

O modelo de GUTERMAN et al. (1990), que foi apresentado no item 3.3.4.10 foi validado através de experimentos realizados em um reator aberto tipo “open pond” de 2,5 m² de área e 12 cm de profundidade.

Mais recentemente, MENDOZA et al, (2013) caracterizou a fluidodinâmica de um reator de 100 m de comprimento com base em técnicas de distribuição de tempo de residência, porém sem relacioná-la com o crescimento de microalgas. De GODOS et al (2014) estudou experimentalmente a transferência de CO₂ de gases de exaustão de uma planta no mesmo reator com a microalga *Scenedesmus sp.*, também sem relacionar com o crescimento. CHEN et al. (2015) estudou experimentalmente os fatores que influenciam o crescimento da microalga *Nannochloropsis oculata* em um reator de 1191 m³. SLEDGERS et al. (2013) simulou o cultivo em um reator tipo “open pond” teórico (utilizando o modelo publicado por GEIDER et al (1996)) situando-o em dois locais diferentes (Holanda e Argélia) para poder relacionar a produtividade ao longo do ano com as condições climáticas. A evaporação foi mencionada neste trabalho, porém assumiu-se como hipótese a reposição da água evaporada.

3.3.4.14 Coleta e separação

Floculação: Biomassa de microalgas é geralmente separada por sedimentação, centrifugação ou filtração, às vezes exigindo um passo adicional de floculação. O custo da recuperação das células pode ser responsável por 20-30% do custo total de produção. A floculação é a coleta de células na forma de agregados formados pela adição de polímeros (a agregação por ajuste de pH ou adição de eletrólitos é considerada uma coagulação). Sais de metais trivalentes (Fe, Al) funcionam como floculantes (RICHMOND, 2004).

Polímeros também funcionam como floculantes pela formação de “pontes” entre as células. Entretanto, seu custo pode ser elevado. MOLINA GRIMA (2003) indica o polímero catiônico poli(etilenoimina) como um eficaz floculante para *Chlorella*.

Por outro lado, o ajuste do pH na faixa 11,5 -12,0 induz a coagulação de microalgas sem adição de eletrólitos (RICHMOND, 2004). Particularmente, a alcalinização de culturas de *Chlorella* com NaOH produz uma separação eficiente (MOLINA GRIMA, 2003).

Figura 13: Eficiência de separação de *Chlorella* em função do pH

Fonte: RICHMOND (2004)

Centrifugação: centrifugação é o método preferido para a separação e coleta de microalgas. Entretanto não é economicamente viável para produtos de baixo valor agregado.

Filtração: geralmente são usados filtros rotativos a vácuo e filtros-prensa. No entanto, somente é aplicável para microalgas de maiores dimensões, como *Spirulina platensis*. Para células menores, como *Scenedesmus*, *Dunaliella* ou *Chlorella*, esta separação não é eficiente (RICHMOND, 2004). De uma forma geral, a recuperação por filtração é insatisfatória por ser relativamente lenta (MOLINA GRIMA, 2003).

3.3.4.15 Algumas operações comerciais de produção de microalgas

Foram descritas por SPOLAORE (2006), em um artigo de revisão, diversas aplicações comerciais de microalgas. Abaixo, segue uma descrição da situação no momento desta tecnologia, ressaltando algumas empresas que produzem comercialmente ou que estão próximas de iniciar uma produção comercial.

a) Solix

Em sua unidade de demonstração em Durango (EUA), com capacidade para 150.000 L de cultura ocupando 0,3 hectares, a Solix anunciou em 2012 que possuía capacidade de produção divulgada de 2000 gal/ano [7580 L/ano] de óleo(<http://www.bloomberg.com/news/2012-08-02/solix-biosystems-gets-31-million-for-commercial-algae-oil-plant.html>); (<http://www.solixbiofuels.com/content/products/demonstration-facility>). O reator, patenteado sob a marca Lumian®, é um sistema fechado de painéis

transparentes imersos em água, para melhor controle de temperatura (<http://www.solixbiofuels.com/content/products/lumian-ags4000>).

b) *Solazyme*

A Solazyme declarou em 2011 (<http://www.energytrendsinsider.com/2011/10/23/visit-and-conversation-with-executives-at-solazyme/>) ter capacidade para produzir biodiesel a partir de microalgas cultivadas heterotroficamente usando açúcar como substrato. Os reatores usados são simples fermentadores. Naquele ano, anunciou o comissionamento de uma fábrica de biodiesel em Peoria (EUA) com capacidade para 1500 t/ano. Também construiu, em parceria com a Bunge Global Innovation, uma planta no Brasil com capacidade para 100.000 t/ano de óleo a partir de caldo de cana (“garapa”) que deveria partir em 2013. (<http://www.bunge.com.br/Imprensa/Noticia.aspx?id=236>). Os biocombustíveis produzidos pela Solazyme foram testados com êxito em embarcações e aviões a jato (<http://solazyme.com/media/2012-02-21>). Em 2014, foi anunciado o início da venda de produtos comercializáveis (para os mercados cosmético e nutricional) originados na planta brasileira. Entretanto, em 28 de dezembro de 2014 foi noticiado (<http://www.algaeindustrymagazine.com/solazyme-tightens-up-use-of-cash/>) que o preço das ações da Solazyme caiu de USD 11 para USD 2,70, o que pode evidenciar uma diminuição de interesse dos acionistas por esta empresa.

c) *Seambiotic*

A Seambiotic (Israel) produz microalgas em pó grau alimentício através de cultivo em reatores de raia abertos. As algas são coletadas quando atingem uma concentração mínima de 100 milhões de células/mL, o que equivale a 0,5 g/L. A superfície total das lagoas é de 1000 m² [0,1 ha] (http://www.powerplantccs.com/ccs/cap/fut/alg/alg_proj_seambiotic.html). Em junho de 2008, a Semabiotic e a Inventure Chemical (de Seattle, EUA) anunciaram a construção conjunta de uma planta de etanol e biodiesel de microalgas em Israel (<http://cleantech-israel.blogspot.com.br/2008/06/seambiotic-to-build-algae-based-biofuel.html>).

d) *ExxonMobil -SyntheticGenomics*

A SyntethicGenomics, uma empresa de biotecnologia, associou-se à gigante dos combustíveis, ExxonMobil, para desenvolver um processo de produção de biocombustíveis de microalgas. A proposta inicial era de desenvolver algas geneticamente modificadas para produzir biocombustíveis. Em 2012, adquiriu um terreno de 81 acres (33 ha) em Imperial Valley (EUA) para instalar 42 lagoas de cultivo (<http://gigaom.com/2013/01/17/2013-could-be-a-make-or-break-year-for-algae-fuel/>).

Entretanto, em 2013 o CEO da ExxonMobil, Rex Tillerson, declarou que “a tecnologia ainda está distante um quarto de século” [.\(http://oilprice.com/Alternative-Energy/Biofuels/Exxons-Algae-Gamble-25-Years-into-the-Future.html\)](http://oilprice.com/Alternative-Energy/Biofuels/Exxons-Algae-Gamble-25-Years-into-the-Future.html).

Em abril de 2013 o site de negócios BloombergBusiness noticiou que a ExxonMobil refez o contrato com a SyntheticGenomics devido ao fato de uma cepa de microalga “sintética”, que na estufa da Califórnia atingiu a meta de rendimento previamente estabelecida, não ter reproduzido o resultado na planta da ExxonMobil no Texas. Isto teve como consequência a demissão de mais da metade do pessoal da SyntheticGenomics envolvido na pesquisa de biocombustíveis [\(https://gigaom.com/2013/04/18/so-thats-what-happened-to-the-synthetic-genomics-exxon-algae-fuel-deal/\)](https://gigaom.com/2013/04/18/so-thats-what-happened-to-the-synthetic-genomics-exxon-algae-fuel-deal/).

e) *Sapphire Energy*

A Sapphire Energy possui uma fazenda de cultivo de microalgas de 2200 acres [890 ha] em Columbus, NM (EUA) com 70 lagoas, assim como uma refinaria no site. O site produz no momento cerca de 1500 milhões de galões [5680 milhões de litros] por ano de óleo de algas e prevê cerca de 10000 barris por dia [1590 m³] por volta de 2018 [\(http://gigaom.com/2013/01/17/2013-could-be-a-make-or-break-year-for-algae-fuel/\)](http://gigaom.com/2013/01/17/2013-could-be-a-make-or-break-year-for-algae-fuel/). Em julho de 2014, a Sapphire Energy foi escolhida para o programa U.S.-China EcoPartnerships pelos governos dos Estados Unidos e China. A empresa trabalhará em conjunto com a estatal Sinopec visando à produção econômica de biocombustíveis derivados de algas [\(http://www.sapphireenergy.com/press-article/2309825-statement-by-sapphire-energy-ceo-cynthia\)](http://www.sapphireenergy.com/press-article/2309825-statement-by-sapphire-energy-ceo-cynthia)

Analisando esta lista, pode-se concluir que ainda não existe uma produção em grande escala de biocombustíveis de microalgas. Podemos considerar que as principais razões para isto são as mesmas apontadas por LOURENÇO (2009) com relação aos desenvolvimentos realizados no Brasil neste tema:

- Alto custo de produção
- Baixa eficiência na coleta
- Secagem
- Perdas na conversão da biomassa em biocombustíveis
- Contaminação
- Água
- Falta de conhecimento científico
- Altos investimentos para grande produção.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SELEÇÃO E CULTIVO DA MICROALGA MODELO (*Chlorella vulgaris*)

Depois de efetuada a pesquisa bibliográfica preliminar, decidiu-se escolher como microrganismo-modelo a *Chlorella vulgaris*, devido, sobretudo, à abundância de dados publicados e sua facilidade de obtenção. Também pesou o fato da versatilidade desta espécie, pois é capaz de crescer tanto hetero quanto autotroficamente.

A cepa inicial foi fornecida pelo Laboratório de Ficologia do Departamento de Botânica da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), na pessoa do Prof. Dr. Armando Augusto Henriques Vieira.

Esta cepa foi mantida em tubos de ensaio dentro de câmara de cultivo (Coldlab, Brasil) provida de controle de temperatura e luminária provida de fotoperíodo. A temperatura foi fixada em 23°C e o ciclo claro-escuro em 12/12 h.

Repiques eram feitos a cada 21 dias, mantendo-se sempre tubos de ensaio com as 3 repicagens mais recentes.

4.2 MEIO UTILIZADO

A cepa fornecida pela UFSCar foi cultivada em meio WC (descrito por GUILLARD E LORENZEN, 1972 *apud* ANDERSEN, 2005). Assim, decidiu-se tomar como ponto de partida este meio, porém adotando-se as seguintes modificações:

a) Fonte de N: substituiu-se o nitrato de sódio NaNO_3 por ureia, conforme HODSON, 1969; LITTLE, 1970);

b) Fonte de C inorgânico: para manter a concentração de sódio, foi aumentada a quantidade de bicarbonato de sódio, consequentemente aumentando também a fonte inorgânica de C.

4.3 EXPERIMENTOS PRELIMINARES EM FOTOBIOREATOR DE BANCADA

Os experimentos preliminares foram feitos para se conhecer as principais variáveis do processo de absorção de CO_2 e do crescimento das microalgas. Foi então elaborado, com base nos fatores que foram discutidos na seção anterior um plano experimental com 7 fatores relevantes para o crescimento de algas, o qual está descrito na Tabela 4.

Tabela 4 – Fatores avaliados

FATORES \ NIVEIS	NÍVEL 1	NÍVEL 2
A=Temperatura, °C	27	32
B=Vazão CO ₂ , mL/min	5 (2 x estequiométrico)	10 (4 x estequiométrico)
C=Vazão de ar, mL/min	100	30
D=Agitação, rpm	50	150
E=Iluminação	12 lâmpadas	6 lâmpadas
F= g/L de uréia	2,5 (estequiométrico)	5,0
G=Fotoperíodo	12h lig / 12h desl	20h lig / 4h desl

O plano experimental adotado foi o fatorial fracionário 2^{7-4} (7 fatores com 8 experimentos) (BOX, 2005). Para simplificar a avaliação e, sobretudo, a visualização dos resultados, foi usada a metodologia Taguchi, conforme descrita por ROSS (1991).

O reator utilizado foi um fermentador encamisado, de vidro, com capacidade de 5 L (TECNAL TEC-BIO, Brasil), adaptado para o cultivo de microalgas, com a instalação de:

- Um conjunto de 6 luminárias contendo cada qual duas lâmpadas fluorescentes de 20 W OSRAM modelo BRASIL k078, perfazendo um total de 12 lâmpadas (a disposição do conjunto é mostrada esquematicamente na Figura 14a).
- A intensidade luminosa foi mapeada ao redor do reator em 4 pontos equidistantes e em 2 alturas diferentes, fornecendo os resultados para 6 e 12 lâmpadas acesas (Figura 14b):

Figura 14 – Mapeamento da intensidade luminosa no reator de 5 L (a) disposição (planta) das lâmpadas; b) mapa das intensidades luminosas medidas.

(a)

(b)

Foram então determinadas a média e o desvio-padrão destas medidas, os quais são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Intensidade luminosa no reator de 5L

INTENSIDADE LUMINOSA MÉDIA			
	6 lâmpadas (lux)	12 lâmpadas (lux)	
TOPO	4840	5920	
	4920	9040	
	4980	7850	
	1710	2780	
FUNDO	3900	5800	
	4870	7950	
	4900	6550	
	1860	2810	
MÉDIA	3998	6088	
DESV PAD	1410	2308	

O conjunto de lâmpadas foi ligado a um *timer* eletromecânico BRASFORT (Brasil) programável, para controlar os ciclos claro-escuro.

- c) Um controlador digital de vazão de gases Multigas Controller 647B (MKS Instruments, EUA) com capacidade de controlar e indicar a vazão de 4 gases

diferentes. Este controlador foi utilizado para dosar a adição de ar e CO₂ borbulhados no reator.

Com estas modificações, o sistema usado adquiriu a capacidade de medir e controlar as seguintes variáveis do sistema:

- Temperatura (com registro)
- pH (com registro)
- Concentração de O₂ (com registro)
- Concentração de CO₂ (com registro)
- Vazão de ar
- Vazão de CO₂
- Rotação do agitador (com registro)

O sistema final do fotobiorreator (sem as luminárias) é mostrado na Figura 15.

Figura 15– Reator de bancada de 5L, sem luminárias

Com as luminárias, o reator fica totalmente coberto, como mostrado na Figura 16

Figura 16 — Reator de bancada de 5L, com luminárias.

4.4 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO E CURVAS DE CALIBRAÇÃO

A concentração das células (células/mL) foi determinada diariamente através de medidas de absorbância de amostras retiradas do meio em cultivo. Para tal determinação foram preparadas previamente três curvas de calibração:

- a) Partindo de uma suspensão concentrada de *Chlorella vulgaris*, foi determinada a absorbância em 750 nm (onde a absorção deve-se somente ao espalhamento de luz e, portanto, pode ser decorrente de outros fatores como, por exemplo, contaminação por outros microrganismos), e sua concentração por contagem de células usando um hemacitômetro tipo Neubauer Improved (0,100 mm de espessura). A partir desta suspensão foram preparadas diluições sucessivas, chegando até a concentração mínima de 1:10 v/v. Cada solução teve então sua absorbância em 750 nm determinada através de um espectrofotômetro (Varian modelo Carey, EUA). O gráfico concentração celular x absorbância é apresentado na Figura 17:

Figura 17 – Curva de calibração - concentração cel.mL⁻¹ x absorvância em 750 nm

Observou-se uma excelente linearidade da curva obtida (coeficiente de correlação 0,9895).

- b) Foram também preparadas, a partir de uma suspensão concentrada, duas curvas de calibração relacionando a absorvância com a concentração de biomassa em g L⁻¹ em dois comprimentos de onda. Para determinar o teor de biomassa tomou-se uma amostra de 30 mL que foi inicialmente filtrada em membrana de porosidade 0,28 µm. A biomassa retida úmida foi primeiramente secada em estufa a 50°C durante uma noite e depois pesada com precisão de 10⁻⁵g. A absorvância foi determinada em dois comprimentos de onda: 665 nm (pico de absorvância da clorofila a, como exposto na Figura 10) e 750 nm. Estas duas curvas juntamente com suas respectivas equações, ajustadas por regressão linear, são apresentadas nas Figuras 18 (a) e (b):

Figura 18 – Concentração % p/p x absorbância

(a) Em $\lambda = 750$ nm

(b) em $\lambda = 665$ nm

Observa-se novamente a excelente linearidade expressa pelos coeficientes de determinação R^2 indicados nos gráficos.

4.5 DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE MÁXIMA DE CRESCIMENTO $\mu_{\max}$

Após a preparação do meio, foi adicionado um volume de inóculo de concentração conhecida, de forma que a concentração inicial estivesse entre 70×10^3 e 120×10^3 células mL⁻¹ em um volume total de 5000 mL de meio.

Para cada experimento, foi ajustada uma equação de Gompertz (descrita na seção 3) aos valores obtidos de y da eq. (17) em função do tempo:

$$y = \ln\left(\frac{N}{N_0}\right)$$

Os valores das concentrações celulares N e N_0 foram determinados por leituras de absorbância de amostras tomadas a cada 24 h e aplicação da curva de calibração da Figura 17.

Ao final da fase exponencial de crescimento foram calculados os coeficientes A , λ e $\mu_{\max}$ utilizando-se a função SOLVER do Microsoft Excel para minimizar a soma dos quadrados dos resíduos.

Para ilustrar a qualidade do ajuste, a Figura 19 demonstra o resultado do ajuste feito para o experimento 3 da Tabela 9. Todos os experimentos apresentaram um ajuste bastante bom (coeficientes de correlação superiores a 0,96):

Figura 19 – Ajuste da equação de Gompertz

O coeficiente $\mu_{\max}$ foi utilizado como um indicador da velocidade de crescimento do processo.

4.6 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DA MICROALGA *CHLORELLA VULGARIS*

A composição elementar em C, H e N foi determinada pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP) utilizando analisador elementar (C, H, N). Paralelamente, foram determinados por termogravimetria (TG) os teores de umidade e cinzas da mesma amostra, e a partir desses valores foi obtida a composição final como segue:

C	48,3%
H	7,3%
O	32,9% (calculado por diferença)
N	3,0%
H ₂ O	3,7%
Teor de cinzas (inorgânicos)	4,8%
Total	100,0%

Esta composição corresponde aproximadamente à fórmula molecular CH_{1,814} O_{0,511} N_{0,053}, ou à fórmula mínima aproximada C₁₉H₃₄O₁₀N. Entretanto, para os cálculos usados na modelagem foi adotada a fórmula mínima simplificada CH₂O, que permite expressar a fotossíntese com uma estequiometria simples.

4.7 REATOR PILOTO PARA CULTIVO DE MICROALGAS

Com base em dados de literatura, foi projetado por nós e construído pela empresa GW Equipamentos de Controle Ambiental Ltda. (Brasil) um reator piloto, com base nas seguintes especificações fornecidas (Tabela 6). A potência do motor foi calculada conforme descrito por KETHEESAN (2011).

Tabela 6 – Especificações do reator piloto

CARACTERÍSTICA	ESPECIFICAÇÃO
Comprimento (m)	6,0
Largura total (m)	0,8
Área real para cultivo (m ²)	4,56
Área nominal (“ <i>footprint</i> ”) para cultivo (m ²)	4,8
Profundidade máxima (m)	0,3
Volume útil máximo (m ³)	1,0
Velocidade do fluido (m s ⁻¹)	1,0
Potência do motor da turbina de pás (HP)	1,5

O desenho detalhado para fabricação, elaborado pelo fornecedor, encontra-se no Apêndice 1.

As paredes e fundo do reator foram construídas em chapa de polipropileno de 8 mm de espessura, medindo 6,00 x 0,84 m, com uma altura total de 0,30 m. Embora sua capacidade nominal seja de 1000 L, ele foi operado a 50% da capacidade (correspondendo a espessuras de líquido de cerca de 10 cm).

A agitação era provida por um impelidor de 6 pás (diâmetro: 0,43 m) com rotação ajustável por meio de um inversor de frequência (WEG, Brasil). Nos experimentos realizados, foi fixada a frequência de 11,2 Hz (correspondente a 28 rpm), pois acima desta frequência ocorria intenso respingar de líquido para fora do reator.

Foi montada uma “central de gases” composta por:

- 4 compressores de aquário em paralelo (BOYU, China) gerando ar comprimido com uma vazão máxima de 4 L.min⁻¹, medida utilizando-se um rotâmetro com faixa de medida de 1 – 5 L.min⁻¹ a 25°C (OMEL, Brasil);
- Dois cilindros de CO₂ funcionando em tandem, providos de uma válvula de redução de pressão com manômetros indicadores de pressão e um rotâmetro com faixa de medida de 1 – 5 L.min⁻¹ a 25°C (OMEL, Brasil);
- uma conexão em T que efetua a mistura do ar comprimido e do CO₂ e é provida de um manômetro para indicar a pressão de saída dos gases do sistema.

Esta mistura de gases é conduzida por uma mangueira de neoprene até ser injetada em 4 “poços” de 15 cm de profundidade (isto é, abaixo do plano do fundo do reator) através de dispersores porosos de aquário (dois em cada “poço”, para maximizar a vazão de saída).

Embora o projeto tenha sido baseado nos reatores tipo “open pond”, a área de cultivo foi protegida por uma cobertura plástica do tipo usado em estufas, feita com polietileno resistente a UV adquirido em loja de materiais agrícolas. Isto foi feito para evitar os efeitos de chuvas fortes e queda de folhas e de insetos.

Para medir a queda de intensidade luminosa em consequência da atenuação pelo filme plástico, foi levantado um espectro UV-visível de uma tira de filme de polietileno contida em uma cubeta de quartzo, subtraindo-se o espectro da cubeta vazia (isto é, cheia de ar). O resultado obtido foi o seguinte:

A análise deste espectro mostra que a transmitância pode ser considerada razoavelmente constante entre 445 nm e 665 nm, onde ocorrem os máximos de absorção de luz visível pela clorofila *a*. Nesta faixa a transmitância de luz visível varia entre 60 e 80%.

Também foram efetuadas em vários pontos determinações dentro e fora da cobertura plástica (em lux) com um fotômetro, obtendo-se um valor de 80% para a redução da radiação transmitida em relação à incidente.

Com base nestas medidas, foi adotado um coeficiente de 0,8 para a transmitância de luz visível pela cobertura plástica.

O conjunto foi instalado na cobertura do prédio Semi-industrial do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP (coordenadas: latitude 23° 33' 48,97" S, longitude 46° 43' 35,93" O).

A temperatura do reator (medida por um termopar), o pH do líquido e a luminosidade global foram registrados automaticamente por um coletor de dados CR1000 (Campbell Scientific, EUA) e armazenados em um computador. Os dados obtidos foram importados em uma planilha Excel (Microsoft) e devidamente tratados para eliminar “outliers” devidos a oscilações extremas dos instrumentos de medida. A água utilizada para preparo do meio era água tratada, sem filtração (da rede da USP).

O aspecto final do sistema é apresentado na Figura 21 abaixo.

Figura 21 – Detalhes construtivos do reator piloto: a) Rotômetros para medidas das vazões de ar comprimido e CO₂; b) Montagem dos borbulhadores de pedra porosa; c) Aspecto geral do reator; d) Detalhe interno próximo ao impelidor; e) Interior da caixa de comando, mostrando o motor/redutor e as conexões elétricas; f) detalhe do Campbell CR-1000 e suas conexões; g) pHmetro de processo; (h) sensores de luminosidade global e UV

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

(g)

(h)

4.8 MEIO DE CULTIVO ADOTADO

Nos experimentos no reator piloto, foi usada a seguinte fórmula (para 500 L). Esta fórmula foi baseada no meio WC, como vimos em 4.2:

Tabela 7 – Meio de cultivo para experimento em 500L

PARTE	COMPONENTE	MASSA (g)	VOLUME (L)
1	1.1 CO(NH ₂) ₂	1250	5
	1.2 H ₂ O		
	1.3 HCl 1:5	120	
2	2.1 NaHCO ₃	48,3	0,8
	2.2 H ₂ O		
3	3.1 CaCl ₂ .2H ₂ O	18,4	0
	3.2 MgSO ₄ .7H ₂ O	18,4	0
	3.3 Na ₂ SiO ₃ .9H ₂ O	13	0
	3.4 KH ₂ PO ₄	4,4	0
			0
4	4.1 Solução estoque de metais		0,42
			0
			0
5	5.1 H ₂ O		300
			0
			0
			0
6	6.1 H ₂ O		100
			0
			0
7	7.1 H ₂ O		53,78
Subtotal			460
8	8.1 Inóculo q.s . A750 =0,050		40
TOTAL			500

4.9 PROCESSO DE CULTIVO EM ESCALA PILOTO

4.9.1 Preparo do inóculo

Inicialmente, nos ensaios exploratórios partiu-se de inóculos concentrados produzidos no reator de 5L de laboratório mostrado nas Figuras 15 e 16. Entretanto, verificou-se um “lag-time” bastante elevado, o que foi atribuído à baixa concentração inicial e ao fato de as microalgas terem ultrapassado a fase de crescimento exponencial. Assim, decidiu-se preparar o inóculo de forma escalonada, iniciando o crescimento em um Erlenmeyer de 4L com meio modificado com ureia (preparado com água destilada e esterilizada) e provido de agitação por borbulhamento de ar e CO₂ a uma temperatura de 30-32°C, com fotoperíodo 12/12 h até uma concentração de biomassa igual ou superior a 100 mg L⁻¹ (equivalente a uma absorbância em 750 nm de 0,3). Em seguida, o conteúdo foi transferido para um frasco de Mariotte

de 40 L (provido de um gargalo superior e um inferior) contendo o meio modificado. O conjunto foi instalado ao lado do reator piloto na cobertura do edifício sob iluminação solar, com borbulhamento de mistura CO₂/ar comprimido (10-20% v/v), fornecido por quatro compressores de aquário (BOYU, China), e de CO₂ até atingir uma concentração mínima de cerca de 180 mg. L⁻¹(absorbância A750 de cerca de 0,46). A água utilizada para preparo do meio nesta etapa era água tratada, sem filtração (da rede da USP). A Figura 22 mostra fotos dos dois arranjos experimentais desenvolvidos (Erlenmeyer de 4L e frasco de Mariotte de 40 L)].

Figura 22 – Arranjos experimentais usados no preparo do inóculo

O uso deste procedimento fez com que as microalgas fossem transferidas para o reator piloto ainda com crescimento exponencial, o que possibilitou uma redução significativa no “lag-time”.

4.9.2 Fluxograma do processo

O fluxograma de processo abaixo mostra os fluxos de materiais e a instrumentação utilizada.

Figura 23 – Fluxograma do processo

4.9.3 Acompanhamento das variáveis do processo

Diariamente (em intervalos de 24 h) era recolhida uma amostra do tanque (tomada próxima à entrada do agitador) e registrados os seguintes dados:

- Hora
- Temperatura do líquido em graus Celsius, lida no termômetro de mercúrio imerso no líquido
- pH, lido no pHmetro de processo
- Volume de líquido em L, lido na escala de nível colocada internamente
- Concentração, calculada pela absorbância do meio líquido a 750 e 665 nm, utilizando-se a curva de calibração descrita no item 4.3.

Previamente à tomada de amostra era testada a existência de biomassa precipitada dentro dos “poços” de aeração, por intermédio de um dispositivo composto por duas pipetas de 10 mL presas entre si de forma que uma delas capture o líquido da superfície inferior do canal e a outra colete o do fundo do “poço”, conforme mostrado abaixo:

Figura 24 – Dispositivo para verificar sedimentação: a) Montagem “defasada” de pipetas;
b) Amostragem em curso

Caso ocorra sedimentação, isto é percebido facilmente pela diferença de coloração das amostras colhidas pelas duas pipetas. Neste caso, as seguintes ações corretivas são implementadas:

- a) Agitar vigorosamente o(s) poço(s) onde foi detectado o problema com uma espátula; e
- b) Reajustar o *manifold* de distribuição dos gases de forma a aumentar a vazão de gás no(s) poço(s) em questão.

Evidentemente, a sedimentação deve ser evitada a todo custo, pois além de introduzir erros significativos na concentração medida, ela abre caminho para a contaminação por bactérias dentro dos poços.

4.10 DESENVOLVIMENTO DO MODELO MATEMÁTICO

4.10.1 *Balanco macroscópico*

Baseia-se em um balanço global de massa e um balanço parcial de CO₂:

$$(entrada) - (saída) = (aumento da biomassa)$$

As variáveis envolvidas são descritas pela Figura 25:

Figura 25 – Balanço macroscópico

a) Balanço de massa global:

Tem-se que:

(vazão de CO₂ + ar na entrada) – (vazão de saída do CO₂ por transporte de massa) – (vazão de CO₂ não consumido + ar) + (vazão de O₂ formado na fotossíntese) = (aumento da biomassa por fotossíntese) – (água consumida na fotossíntese)

Assumindo a hipótese de regime estacionário temos que:

$$(entrada) = M_{g0}, \text{ kg s}^{-1} \quad (18)$$

$$(saída) = MW_{CO_2} \cdot \rho_g \cdot k_l a \cdot A \cdot (C_{ceq} - C_{c_{ar}}) + x \cdot V \cdot P(x) + M_g, \text{ kg s}^{-1} \quad (19)$$

$$(aumento da biomassa) = \frac{MW_{BM}}{MW_{O_2}} \cdot x \cdot V \cdot P(x), \text{ kg s}^{-1} \quad (20)$$

Onde:

M_{g0} = vazão mássica de entrada da mistura de gases (ar + CO₂)

M_g = vazão mássica de saída da mistura de gases (ar + CO₂)

MW_{CO_2} = massa molecular do CO_2 = 0,044 kg mol⁻¹

MW_{O_2} = massa molecular do O_2 = 0,032 kg mol⁻¹

MW_{BM} = massa molecular da biomassa = 0,030 kg mol⁻¹

ρ_g = densidade do gás, kg m⁻³

kl_a = constante de transporte de massa de CO_2 na fase líquida (m s⁻¹)

C_{ceq} = concentração molar de equilíbrio do sistema CO_2 -água (mol kg⁻¹)

C_{car} = concentração molar de CO_2 no ar (mol kg⁻¹)

x = concentração de biomassa (kg m⁻³)

$P(x)$ = atividade fotossintética específica local (kg kg⁻¹ s⁻¹)

Tem-se então:

$$M_{g0} - MW_{CO_2} \cdot \rho_g \cdot kl_a \cdot A \cdot (C_{ceq} - C_{car}) - x \cdot V \cdot P(x) - M_g = \frac{MW_{BM}}{MW_{O_2}} \cdot x \cdot V \cdot P(x)$$

De onde se tira:

$$M_g = M_{g0} - MW_{CO_2} \cdot \rho_g \cdot kl_a \cdot A \cdot (C_{ceq} - C_{car}) - x \cdot V \cdot P(x) \cdot \left[1 + \frac{MW_{BM}}{MW_{O_2}} \right] \quad (21)$$

Balanço molar de CO_2 :

$$(entrada de CO_2) = M_{g0} \cdot C_{g0}, \text{ mol s}^{-1} \quad (22)$$

$$(saídas de CO_2) = \rho_g \cdot kl_a \cdot A \cdot (C_{ceq} - C_{car}) + M_g \cdot C_c, \text{ mol s}^{-1} \quad (23)$$

$$(CO_2 \text{ incorporado à biomassa}) = \frac{x \cdot V \cdot P(x)}{MW_{O_2}}, \text{ mol s}^{-1} \quad (24)$$

$$M_{g0} \cdot C_{g0} - \rho_g \cdot kl_a \cdot A \cdot (C_{ceq} - C_{car}) - M_g \cdot C_c = \frac{x \cdot V \cdot P(x)}{MW_{O_2}}, \text{ mol s}^{-1}$$

Pode-se então calcular o valor da concentração molar de CO_2 C_c na mistura de gases de saída:

$$C_c = \frac{1}{M_g} \left[M_{g0} \cdot C_{g0} - \rho_g \cdot kl_a \cdot A \cdot (C_{ceq} - C_{car}) - \frac{x \cdot V \cdot P(x)}{MW_{O_2}} \right] \quad (25)$$

Neste caso, o termo de crescimento fotossintético $P(x)$, que é a atividade fotossintética local aparente (isto é, média) calculada para $L = H$ (espessura da camada líquida), pode ser convenientemente calculado pela expressão (YUN e PARK, 2003):

$$P(x, z) = \frac{Pm(b+x)}{a \cdot x(t) \cdot H} \ln \frac{I_0 + K}{K + I_0 \cdot \exp\left[-\frac{a \cdot x(t) \cdot H}{b+x(t)}\right]}, \quad \text{g kg h}^{-1} \quad (26)$$

onde x é expresso em kg de biomassa m^{-3}

4.10.2 Balanço microscópico

Considerando um elemento de volume ΔV com uma espessura Δz e uma área A , conforme mostrado na Figura 26 a seguir:

Figura 26 – Balanço microscópico

e adotando-se as seguintes hipóteses:

H1: Variação da pressão devida à altura manométrica H desprezível ($H < 0,12 \text{ m}$);

H2: Comportamento ideal da fase gasosa;

H3: Densidade do líquido igual à da água = 1000 kg m^{-3} (concentração da suspensão < 0,5% de biomassa de densidade praticamente igual à da água);

H4: Volume das bolhas de gás constante com z

H5: Vazão volumétrica Q praticamente constante em z (baixo consumo de CO_2)

Compõe-se o seguinte sistema:

a) Balanço material de CO_2 na fase gasosa (FG):

tem – se que:

$$\begin{aligned} (entrada) - (\overset{0}{\cancel{saída}}) &= (acúmulo) - (difundido) - (\overset{0}{\cancel{consumido}}) = \\ &= (acúmulo) - (difundido) \end{aligned}$$

Obtém-se, quando $\Delta z \rightarrow 0$:

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} = - \frac{Q}{A} \frac{\partial C_g}{\partial z} - a_i \cdot k_{ga} \cdot (C_g - C_l) \quad (27)$$

Onde:

C_g = concentração de CO_2 na fase gasosa (mol m^{-3})

C_l = concentração de CO_2 na fase líquida (mol m^{-3})

Q = vazão volumétrica de ar + CO_2 ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$)

A = área do tanque (m^2)

a_i = área interfacial específica das bolhas de gás ($\text{m}^2 \text{ m}^{-3}$)

k_{ga} = constante de transporte de massa de CO_2 na fase gasosa (m s^{-1})

b) Balanço material de CO_2 na fase líquida:

$$(entrada) - (saída) = (acúmulo) - (difundido) - (consumido)$$

Obtém-se, quando $\Delta z \rightarrow 0$:

$$\frac{\partial C_l}{\partial t} = - a_i \cdot k_{ga} \cdot (C_g - C_l) - D_c \frac{\partial^2 C_g}{\partial x^2} - \frac{x \cdot P(x)}{MW_{\text{CO}_2}} \quad (28)$$

Finalmente, tem-se que o consumo de CO_2 se relaciona estequiometricamente com o aumento da concentração de biomassa, x, através de:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{MW_{BM} \cdot x \cdot P'(x,z)}{MW_{O2}} \quad (29)$$

Onde $P'(x,z)$ é um termo que representa a velocidade específica local de formação fotossintética de oxigênio (expressa em $\text{kg kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ de O_2), que pode ser calculada, por exemplo, pela eq. 1(YUN e PARK, 2003) já apresentada anteriormente. A concentração de biomassa x deve ser expressa neste caso em kg m^{-3} .

4.10.3 Equações

O modelo matemático completo é então descrito pelo seguinte sistema de equações diferenciais parciais (EDP):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_g}{\partial t} = -\frac{Q}{A} \frac{\partial C_g}{\partial z} - a_i \cdot k_{ga} \cdot (C_g - C_l) \quad (27) \\ \frac{\partial C_l}{\partial t} = -a_i \cdot k_{ga} \cdot (C_g - C_l) - D_c \frac{\partial^2 C_g}{\partial x^2} - \frac{x \cdot P(x)}{MW_{CO2}} \quad (28) \\ \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{MW_{BM} \cdot x \cdot P'(x,z)}{MW_{O2}} \quad (29) \end{array} \right.$$

As condições de contorno são:

Tabela 8 – Condições de contorno para solução do sistema

Para $z=0$	$C_g = C_{g0}$, qualquer t $C_l = 0$, $t = 0$
Para $z=H$	$C_g = C_c = \frac{1}{M_g} \left[M_{g0} \cdot C_{g0} - \rho_g \cdot k_{la} \cdot A \cdot (C_{ceq} - C_{car}) - \frac{x \cdot V \cdot P(x)}{MW_{O2}} \right]$ <p>Onde:</p> $M_g = M_{g0} - MW_{CO2} \cdot \rho_g \cdot k_{la} \cdot A \cdot (C_{ceq} - C_{car}) - x \cdot V \cdot P(x) \cdot \left[1 + \frac{MW_{BM}}{MW_{O2}} \right]$ $\frac{\partial C_l}{\partial z} = k_{la} (C_c - C_{car}) / D_c \text{ para } t \rightarrow \infty$ <p>Que pode ser aproximado por:</p> $C_l(H) = C_{car} + \Delta z \cdot k_{la} \cdot (C_{ceq} - C_{car}) / D_c$
Para $t = 0$	$x = x_0$

4.10.4 Hipóteses simplificadoras

Este sistema completo pode ser resolvido por métodos numéricos como, por exemplo, diferenças finitas combinadas com Runge-Kutta. Entretanto, é possível encontrar uma solução simples mediante a adoção de algumas hipóteses simplificadoras:

HS1: O fluxo devido ao consumo de CO_2 pela fotossíntese é muito inferior aos fluxos de entrada e de saída de CO_2 e de transporte de massa no sistema. Para verificar esta hipótese, calculamos o fluxo de consumo de CO_2 em função de x e I_0 utilizando a eq. (15) apresentada anteriormente, baseada em YUN e PARK (2003). As faixas de concentração ($0 - 400 \text{ mg.L}^{-1}$) e de luminosidade ($0 - 200 \text{ klux}$) são compatíveis com as observadas em nossas condições experimentais.

Figura 27 - Variação do consumo fotossintético de CO_2 pela *Chlorella vulgaris* em função da concentração x e da luminosidade incidente I_0 , calculado conforme YUN e PARK (2003)

O consumo máximo de CO₂ em um reator com V= 0,5 m³, H= 0,10 m e uma cultura de concentração x = 0,2 kg m⁻³ é de apenas 6 x 10⁻⁵ mol s⁻¹.

Comparando com uma vazão real média de adição de CO₂ de 1,5 L min⁻¹ a 25°C e 1 atm no reator de 500L, a qual expressa em mol s⁻¹ é:

$$\frac{dn_{CO_2}}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{PV}{RT} \right) = \frac{1}{60} \times \frac{1 \times 1,5}{0,082 \times (273 + 25)} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$$

Isto significa que a vazão de adição de CO₂ teoricamente é 17 vezes o consumido pelo crescimento máximo da biomassa.

HS2: Regime estacionário (isto é, após a entrada em regime as concentrações tornam-se constantes com o tempo t)

HS3: A fase líquida, após entrar em regime estacionário, possui a concentração C_l de saturação de CO₂ a 25°C constante com o tempo t. Esta concentração, calculada utilizando a lei de Henry, é igual a 33,9 mol m⁻³.

HS4: a constante kg_a, pode ser calculada pela equação de BOUSSINESQ apud GRIFFITH (1960), conforme demonstrado na listagem SciLab do APÊNDICE 3:

$$kg_a = \frac{Sh \cdot D_b}{D_c} = 1,13 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,5} \quad (30)$$

4.10.5 Sistema simplificado

A aplicação destas hipóteses conduz a um sistema onde a concentração da fase líquida C_l é constante em t e z:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_g}{\partial z} = \frac{-A}{Q} a_i \cdot kg_a \cdot (C_g - C_l) \\ C_l = C_{eq} = \text{Concentração de equilíbrio CO}_2/\text{H}_2\text{O} = \frac{1000 \cdot \rho_l \cdot RT \cdot C_{c0}}{18 \cdot H_{CO_2}} \end{cases} \quad (31) \quad (32)$$

Onde:

ρ_l= densidade do líquido (kg m⁻³)

H_{CO2} = constante de Henry (MPa)

A condição de contorno fica sendo a seguinte:

$$\text{Para } z = 0 \rightarrow C_g = C_{g0} = \frac{y_c \cdot P}{RT} \quad (33)$$

Onde:

y_c = fração molar de CO₂ na mistura de gases adicionada (adimensional)

P = pressão ambiente (MPa)

Tem-se então:

$$\frac{dC_g}{(C_g - C_l)} = - \frac{a_i \cdot kg_a \cdot A}{Q} dz$$

E, integrando, obtêm-se finalmente:

$$C_g = C_{eq} + (C_{g0} - C_{eq}) \cdot \exp \left[- \frac{a_i \cdot kg_a \cdot A \cdot z}{Q} \right] \quad (34)$$

4.10.6 Sistema considerando somente o crescimento da biomassa acoplado à variação de nível por evaporação

Desconsiderando os fluxos de CO₂ no sistema descrito acima, pode-se obter um modelo modificado baseado em GUTERMAN et al. (1990), porém adaptado para *Chlorella vulgaris*. Como foi observado que nos experimentos preliminares a evaporação da água era significativa, a variação de concentração em consequência da perda de água do sistema passou a ser considerada.

Para tal tem-se a Figura 28:

Figura 28– Balanços no sistema do reator

Fazendo um balanço material global no sistema considerando somente a vazão de perda de água por evaporação tem-se:

$$(entrada) - (saída) + (formado) - (reagido) = (acúmulo)$$

$$(entrada) = (vazão de ar) + (vazão de CO_2) = \rho_a Q_a + \rho_c Q_c$$

$$(saída) = (vazão de saída dos gases) = \rho_s Q_s$$

$$(formado) = (CO_2 \text{ de respiração}) + (O_2 \text{ de fotossíntese}) = \frac{MW_{CO_2}}{MW_{BM}} x \cdot V \cdot \mu_r + \frac{MW_{O_2}}{MW_{BM}} x \cdot V \cdot \mu_p$$

$$(reagido) = CO_2 \text{ fixado na biomassa} = \frac{MW_{CO_2}}{MW_{BM}} x \cdot V \cdot \mu_p$$

$$(acúmulo) = \frac{dM}{dt} = \frac{d}{dt}(\rho A H) = \rho A \frac{dH}{dt}$$

Onde:

ρ_a, ρ_c e ρ_s = densidades da água, CO₂ e gases de saída, respectivamente (kg m⁻³);

Q_a, Q_c e Q_s = vazões volumétricas de água, CO₂ e gases de saída, respectivamente (m³ min⁻¹);

A = área superficial de troca gasosa = área do reator, m²

V = volume de líquido no reator, m³

Substituindo obtém-se:

$$\rho A \frac{dH}{dt} = \rho_a Q_a + \rho_c Q_c - \rho_s Q_s + x \cdot A \cdot H \left[\frac{MW_{CO_2}}{MW_{BM}} \mu_r + \frac{MW_{O_2}}{MW_{BM}} \mu_p - \frac{MW_{CO_2}}{MW_{BM}} \mu_p \right] \quad (34)$$

A seguir fazemos um balanço de biomassa:

$$(entrada) - (saída) + (formado) - (reagido) = (acúmulo)$$

$$(entrada) = 0$$

$$(saída) = 0$$

$$(formado) = x \cdot V \cdot \mu_p = A H \mu_p x$$

$$(reagido) = x \cdot V \cdot \mu_r = A H \mu_r x$$

$$(acúmulo) = \frac{d}{dt}(xV) = \frac{d}{dt}(xAH) = A \left[H \frac{dx}{dt} + x \frac{dH}{dt} \right]$$

Obtém-se por substituição:

$$H \frac{dx}{dt} + x \frac{dH}{dt} = H \cdot x \cdot \mu_{eff} \quad (35)$$

Hipóteses adotadas:

- a) $Q_a = f(t)$ (adição contínua ou descontínua de água)
- b) O CO_2 comporta-se como gás ideal nas condições dos experimentos.
- c) As vazões mássicas de CO_2/O_2 na saída (máximo de $2,5 \text{ kg dia}^{-1}$) são desprezíveis em relação às perdas de H_2O (da ordem de 15 kg dia^{-1}).
- d) A densidade do meio líquido, considerando o extremo grau de diluição, é praticamente igual à densidade ρ da água = 1000 kg m^{-3}
- e) Pressão atmosférica no local = $0,92 \text{ atm}$ (IAG/USP, 2013).
- f) A velocidade de evaporação da água pode ser calculada pela equação empírica (EPA, 1987):

$$V_e = \frac{dV}{dt} = \frac{0,162 \cdot MW_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K \cdot A \cdot P_v}{R(273+T)} \quad (36)$$

Onde:

V_e = velocidade de evaporação, lb min^{-1}

$MW_{\text{H}_2\text{O}}$ = peso molecular da água = 18 g mol^{-1}

A = Área superficial em ft^2

P_v = pressão de vapor em mm Hg, calculada pela equação de Antoine:

$$P_v = 10^{\left(8,071 - \frac{1730,6}{233,4+T}\right)}$$

T = temperatura em $^{\circ}\text{C}$

K = constante de transporte de massa em $\text{m s}^{-1} = 0,25 \cdot u^{0,78}$

u = velocidade do vento em m s^{-1} (assumida como $0,1 \text{ m s}^{-1}$, correspondente a uma situação de “calma” ou 00 na escala Beaufort (<http://www.cpa.unicamp.br/artigos-especiais/vendavais.html>))

R = constante dos gases = $82,05 \text{ atm m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Em unidades métricas a eq. 36 torna-se:

$$V_e = \frac{dV}{dt} = \frac{6,83 \times 10^{-3} \cdot MW_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K \cdot A \cdot P_v}{R(273+T_i)} \quad (37)$$

E também:

$$\rho_s Q_s = \rho \cdot V_e$$

$$\rho_c Q_c = \frac{MW_{CO2} \times Patm \times Q_c}{R(273 + T_i)}$$

A eq. 34 torna-se então:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{\rho A} \left[\rho \cdot Q_a + \frac{\rho \times MW_{CO2} \times Patm \times Q_c}{R(273 + T_i)} - V_e + x \cdot A \cdot H \left(\frac{MW_{O2}}{MW_{BM}} \mu_p - \frac{MW_{CO2}}{MW_{BM}} \mu_{eff} \right) \right]$$

Substituindo a variável μ_p pela eq.13 obtém-se, finalmente, o sistema de EDOs

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{x} \frac{dx}{dt} = \frac{q \cdot I}{2,3 \times 100 \cdot OD \cdot H} \cdot T_{corr} - \frac{x}{H} \cdot \frac{dH}{dt} - \mu_r \quad (38) \\ \frac{dH}{dt} = \frac{1}{\rho A} \left[\rho \cdot Q_a + \frac{\rho \times MW_{CO2} \times Patm \times Q_c}{R(273 + T_i)} - V_e + x \cdot A \cdot H \left(\frac{MW_{O2}}{MW_{BM}} \times \frac{q \cdot I}{2,3 \times 100 \cdot OD \cdot H} \times T_{corr} - \frac{MW_{CO2}}{MW_{BM}} \mu_{eff} \right) \right] \quad (39) \end{array} \right.$$

Onde: I = intensidade luminosa “aproveitável”, dada pela relação não-linear:

$$I = I_0 \text{ se } I_0 \leq I_{max}, \text{ e}$$

$$I = I_{max} \text{ se } I_0 > I_{max}$$

Lembrar que I e T_{corr} são dados por relações não-lineares.

Figura 29 – Gráfico da função adotada para expressar a não-linearidade da intensidade luminosa fotossinteticamente “aproveitável” em função de I_0

Por sua vez, o fator T_{corr} de GUTERMAN et al. foi substituído por:

$$T_{corr} = \left[1 - \frac{(T - T_{op})^2}{(T_{max} - T_{min})^2} \right] \quad (40)$$

Pois a expressão dada pela eq. (14) introduzia valores negativos de crescimento quando a temperatura caía fora da temperatura ótima.

Figura 30– Fator de temperatura T_{corr} de GUTERMAN et al. (1990) comparado com o deste trabalho

(a) GUTERMAN et al. (1990)

(b) Presente trabalho

Os parâmetros utilizados no cálculo de T_{corr} foram os seguintes:

Temperatura mínima, $T_{min} = 15^\circ\text{C}$ (SOROKIN, 1962)

Temperatura ótima, $T_{op} = 30^\circ\text{C}$ (CONVERTI, 2009)

Temperatura máxima, $T_{max} = 38^\circ\text{C}$ (CONVERTI, 2009)

Para o cálculo da densidade ótica OD, presente nas eq. 37 e 38, foram comparadas as equações adotadas por GUTERMAN et al. (1990), YUN e PARK(2003) e a curva concentração x absorvância a 750 nm da Figura 18(a):

Figura 31– Comparação entre diferentes formas de calcular a densidade ótica OD

O gráfico comparativo mostra que o modelo linear de GUTERMAN et al. (1990) dá um resultado próximo do obtido experimentalmente com a nossa cepa de *C. vulgaris*, porém apresenta valores negativos em concentrações abaixo de 70 mg.L⁻¹. Já o modelo de YUN e PARK (2003) apresenta um desvio considerável. Assim, decidiu-se adotar o cálculo feito a partir da curva de concentração x absorvância (curva de calibração) usada para a determinação da concentração de biomassa em 750 nm (v. Figura 19)

$$OD = \frac{x}{390} \quad (41)$$

Finalmente, o parâmetro adotado para a respiração (suposta constante na faixa de temperaturas usada) foi retirado do trabalho de YUN e PARK(2003):

$$\mu_r = \left(4,05 \frac{g O_2}{kg BM \cdot h}\right) \cdot \left(\frac{30 kg BM}{32 \times 1000 g O_2}\right) \cdot \left(\frac{h}{60 min}\right) = 6,328 \times 10^{-5} min^{-1}$$

O diagrama de blocos do processo de crescimento no reator torna-se então o seguinte:

Figura 32– Diagrama de blocos do modelo de crescimento da *Chlorella vulgaris*

Legenda: T = temperatura (°C); I = intensidade luminosa (klux); μ_p = velocidade específica de crescimento fotossintético (s^{-1}); μ_r = atividade respiratória expressa como velocidade específica (s^{-1}) - v abaixo; H = espessura (profundidade) do meio líquido no reator; x = concentração de biomassa

Foram realizados os seguintes conjuntos de simulações:

- Simulação do sistema simplificado: considerando o transporte de CO_2 desacoplado do crescimento fotossintético (conforme descrito pela eq.31 e pela eq.32), foi usado o software científico SciLab (INRIA, França) para simular a concentração C_g em função de z utilizando a eq. 34 (programa SIMPLSYS – v. APÊNDICE 4).
- Simulação do crescimento $x(t)$ usando um modelo modificado baseado em GUTERMAN et al. (1990) adaptado para *Chlorella vulgaris* conforme descrito acima pelas equações 38 e 39 e pela Figura 32. Para tal, foi desenvolvido um programa (COMPLSYS - v. APÊNDICE 4) utilizando o software Scilab (INRIA, França).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 EXPERIMENTOS PRELIMINARES EM REATOR DE BANCADA

Conforme discutido na seção 4.3, os experimentos realizados em reator de bancada de 5 L produziram, considerando apenas como variável de resposta a velocidade específica máxima $\mu_{\max}$, a tabela de efeitos/respostas dos experimentos (Tabela 9):

Tabela 9 – Tabela de resposta ($\mu_{\max}$, em h^{-1}) dos experimentos em reator de bancada

FATOR EXP \ NIV	Y (h^{-1})	A		B		C		D		E		F		G	
		A1	A2	B1	B2	C1	C2	D1	D2	E1	E2	F1	F2	G1	G2
1	0,024	0,024		0,024		0,024		0,024		0,024		0,024		0,024	
2	0,055	0,055		0,055		0,055		0,055		0,055		0,055		0,055	
3	0,068	0,068			0,068		0,068	0,068		0,068	0,055	0,068			0,068
4	0,096	0,096			0,096		0,096	0,096		0,096	0,096	0,096		0,096	
5	0,044		0,044	0,044			0,044	0,044			0,044	0,044			0,044
6	0,069		0,069	0,069			0,069	0,069		0,069	0,069	0,069		0,069	
7	0,059		0,059		0,059	0,059		0,059		0,059	0,059	0,059		0,059	
8	0,062		0,062		0,062	0,062		0,062		0,062	0,062	0,062		0,062	
SOMA	0,477	0,243	0,234	0,192	0,285	0,199	0,278	0,195	0,282	0,222	0,255	0,226	0,251	0,248	0,229
MEDIA	0,060	0,061	0,059	0,048	0,071	0,050	0,069	0,049	0,071	0,056	0,064	0,057	0,063	0,062	0,057
EF MEDIO			-0,002		0,023		0,020		0,022		0,008		0,006		-0,005
GRAFICOS															

Analisando estes resultados e reportando-se à Tabela 4 – Fatores avaliados, ficam evidenciados os fatores mais significativos, que são:

Fator B: vazão de CO_2 (efeito médio = $0,023 \text{ h}^{-1}$)

Fator C: Vazão de ar (efeito médio = $0,020 \text{ h}^{-1}$)

Fator D: Agitação (efeito médio = $0,022 \text{ h}^{-1}$)

Nota-se que o fator F (concentração de ureia, na Tabela 9) não interfere significativamente na velocidade de crescimento (efeito médio = $0,006 \text{ h}^{-1}$), razão pela qual decidiu-se adotar o nível 1 (concentração mais baixa). Assim, na Tabela 7 – Meio de cultivo para experimento em 500L - consta o uso de 1250 g, correspondente a $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ desta fonte de nitrogênio. A faixa de temperatura utilizada nos ensaios (27 a $32 \text{ }^\circ\text{C}$), a intensidade luminosa (6 e 12 lâmpadas); e o fotoperíodo não são relevantes nas faixas avaliadas.

5.2 EXPERIMENTOS EM REATOR PILOTO

5.2.1 Experimentos exploratórios

Foi inicialmente realizada uma série de 2 experimentos piloto de caráter exploratório, os quais serviram para testar o funcionamento do reator, e posteriormente definir o arranjo experimental a ser empregado.

Estes experimentos foram realizados sem a adição de gás carbônico, pois ainda não se dispunha de um sistema adequado para monitoramento e controle de vazão. Neles foi observada uma elevação considerável do pH (chegando a 8 – 9 durante as horas do dia - v. gráficos no APÊNDICE 2) e uma forte contaminação (v.Figura 33 (a), (b) (c) e (d)).

Figura 33 – Fotos de contaminações observadas em experimentos

Legenda: (a) Células de *C. vulgaris* com a presença de possíveis bactérias (aumento de 1000x); (b) Predação (ingestão das microalgas) por provável rotífero (aumento de 100x); (c) e (d) Contaminação por outras espécies de microalgas (células contendo clorofila).

Foi também constatada a ocorrência de sedimentação nos poços de aeração, o que interfere na determinação da concentração. Desta forma

criou-se um procedimento de verificação e eliminação da sedimentação nos poços, conforme descrito no item 4.9.3 da seção Materiais e Métodos.

5.2.2 Experimentos definitivos

Após os experimentos preliminares foram realizadas três corridas experimentais até observar-se a estabilização da concentração e/ou contaminação evidente. Estes experimentos foram realizados no período compreendido entre 08/11/2014 e 23/02/2015.

Os resultados de absorvância e concentração de biomassa em função do tempo são mostrados nas Tabelas 10 a 12.

Apenas para ilustrar como varia a velocidade de crescimento ao longo do tempo, foram também calculadas (com base na variação de concentração) as produtividades médias diárias em g h^{-1} , através da equação:

$$\text{Produtividade} = \frac{390 \times 500}{1000} \times \frac{(A750_t - A750_0)}{t} \text{ g h}^{-1} \quad (42)$$

Onde:

$A750_0$ = absorvância em 750 nm no instante 0

$A750_t$ = absorvância em 750 nm no instante t (t em horas)

Os dados registrados ao longo de cada experimento estão detalhados no APÊNDICE 3 (Tabelas de Acompanhamento). As variáveis ambientais intensidade luminosa I e temperatura T (dados adquiridos automaticamente) são apresentados graficamente na Figura 36.

Tabela 10 – Dados de concentração de biomassa e produtividade em função do tempo para o experimento R500 02-14

t (h)	A750	A665	x750 (mg.L-1)	Produtividade (g.h-1)
0,17	0,073	0,070	28	
24,00	0,105	0,104	41	0,262
48,00	0,483	0,531	188	1,671
72,00	0,374	0,392	146	0,817
96,00	0,367	0,396	143	0,598
120,00	0,393	0,421	153	0,521
144,00	0,437	0,473	170	0,493
168,00	0,519	0,523	202	0,518
192,00	0,662	0,690	258	0,599
216,00	0,672	0,692	262	0,541
240,00	0,680	0,716	265	0,494
264,00	0,684	0,730	267	0,452
288,00	0,721	0,768	281	0,439
312,00	0,848	0,891	331	0,485
336,00	0,808	0,892	315	0,427
357,00	0,805	0,871	314	0,400

Observações:

- Neste experimento não foi possível retirar a amostra inicial na “hora cheia” (15:00), e sim apenas em 0,17 h (10 min) depois. Entretanto, para todos os efeitos de cálculo este ponto será considerado como $t = 0$;
- Deve-se observar que a medida de absorbância obtida em $t = 48$ h apresentou um “pico” de concentração que não foi possível ser explicado. Como nada de anormal foi observado nesta medida, incluímos este ponto na análise dos resultados. Entretanto, é possível que tenha havido alguma heterogeneidade na amostragem.

Tabela 11 - Dados de concentração de biomassa e produtividade em função do tempo para o experimento R500 01-15

t (h)	A750	A665	x750 (mg.L-1)	Produtividade (g.h-1)
0,00	0,05	0,05	19,5	
24,00	0,115	0,116	44,85	0,528
48,00	0,314	0,33	122,46	1,073
72,00	0,626	0,631	244,14	1,560
96,00	0,528	0,528	205,92	0,971
120,00	0,401	0,422	156,39	0,570
144,00	0,481	0,529	187,59	0,584
168,00	0,598	0,635	233,22	0,636
192,00	0,575	0,624	224,25	0,533
216,00	0,595	0,637	232,05	0,492
240,00	0,555	0,602	216,45	0,410
264,00	0,486	0,535	189,54	0,322
288,00	0,426	0,46	166,14	0,255
312,00	0,377	0,416	147,03	0,204
336,00	0,388	0,419	151,32	0,196

Tabela 12 - Dados de concentração de biomassa e produtividade em função do tempo para o experimento R500 02-15

t (h)	A750	A665	x750 (mg.L-1)	Produtividade (g.h-1)
0,25	0,052	0,051	20	
24,00	0,077	0,078	30	0,205
48,00	0,335	0,366	131	1,156
72,00	0,397	0,425	155	0,938
96,00	0,422	0,418	165	0,754
120,00	0,445	0,453	174	0,640
144,00	0,449	0,466	175	0,539
168,00	0,423	0,459	165	0,431
192,00	0,387	0,410	151	0,341
216,00	0,408	0,413	159	0,322

Observação: O experimento R500 02-15 teve duração mais curta que os outros devido a uma pane elétrica que durou toda uma manhã. Isso fez com que a agitação e a insuflação de ar fossem interrompidas, o que provocou sedimentação total do meio. Quando a energia retornou, o aspecto do material estava completamente alterado e decidiu-se então pela interrupção do processo.

5.3 SIMULAÇÕES EFETUADAS

5.3.1 Simulação do sistema simplificado

Utilizando o programa SIMPLSYS Scilab (APÊNDICE 4) desenvolvido para simular o modelo matemático de C_g em função da altura z (conforme equação 33), foi obtido o seguinte resultado:

Figura 34 – Simulação da variação da concentração de CO_2 C_g na fase gasosa com a altura da camada líquida z , variando a fração molar de CO_2 (y_c) na alimentação

Analisando a Figura 34, verifica-se que a concentração de CO_2 em função da altura da camada líquida z é praticamente uma constante, a qual depende da fração molar deste gás (y_c) deste gás na alimentação.

Se a concentração na fase líquida e a concentração na fase gasosa são aproximadamente constantes, então o fluxo de massa em função de z para uma dada fração molar inicial y_c também é praticamente constante. Assim, tendo-se C_g e C_l em função de z , pode-se também calcular o fluxo de massa Q_c ao longo da altura z .

Por exemplo, para $y_c = 0,2$ na alimentação de gases:

Figura 35 –Variação do fluxo de massa de CO₂ em função da dimensão z para yc=0,2

Para comparar com o consumo fotossintético ao longo da mesma dimensão, foi calculada a atividade fotossintética específica local $P'(z, x, I)$ conforme YUN e PARK (2003) e plotada na Figura 36.

Figura 36 – Atividade fotossintética local em função da dimensão z para $I = 100$ klux e $x = 2,0 \text{ g.L}^{-1}$

Por exemplo, para $z=0,095 \text{ m}$ (isto é, próximo à superfície líquida), a relação (fluxo de massa de CO₂) / (fluxo de CO₂ consumido por fotossíntese) = $(0,0087 \text{ mol s}^{-1}) / (2,17 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}) = 401$.

Por outro lado, para $z=0,09$ m (isto é, a 1 cm abaixo da superfície) esta relação já é:

$$(0,0088 \text{ mol s}^{-1}) / (7,12 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1}) = 12,4 \times 10^3,$$

o que está de acordo com a hipótese simplificadora HS1.

Os dados acima nos permitem concluir que:

- a) A pequena variação da concentração de CO_2 na fase gasosa em função da altura z faz com que o fluxo por transporte de massa para a fase líquida se altere muito pouco ao longo profundidade do tanque.
- b) Ao contrário, a atividade fotossintética é praticamente nula durante a maior parte ao longo desta dimensão, alterando-se bruscamente ao se aproximar da superfície.
- c) Portanto, podemos desconsiderar o processo de transporte de massa no nosso modelo e nos concentrar nos processos relacionados com o consumo fotossintético de CO_2 .

5.3.2 Simulação utilizando o modelo com evaporação adotado (conforme equações 37 e 38 e Figura 32)

Os programas READXL e COMPLSYS desenvolvidos em SciLab (v. APÊNDICE 5) produziram, a partir de dados ambientais tabulados em planilhas EXCEL as tabelas de concentração *versus* tempo, as quais serviram para ajustar os dois parâmetros q e $I_{\max}$ utilizando o algoritmo de Nelder-Mead. Além disto, COMPLSYS fazia a comparação entre resultado previsto pela simulação e resultado experimental, calculando a soma dos quadrados dos desvios (SSQ).

O SSQ obtido em cada corrida era alimentado em outro programa SciLab (OTIMODEL - v. APÊNDICE 6) o qual, através de algoritmo de Nelder-Mead, ia gerando novos valores otimizados de q e $I_{\max}$ que eram realimentados no simulador. Assim, obtinha-se uma convergência destes parâmetros para valores otimizados.

As condições ambientais intensidade (luminosa e temperatura do meio líquido) variaram conforme Figura 36 (registro do datalogger CAMPBELL CR-1000):

Figura 37 – Variação das condições ambientais durante os experimentos R500 02-14 / 01-15 / 02-15

Os resultados simulados e experimentais destes três experimentos são apresentados nas Figuras 37 (a), (b) e (c):

Figura 38 – Resultados de simulação dos experimentos R500: (a) 02-14; (b) 01-15; (c) 02-15

Experimento 02-14

t(min)	t(h)	x(t) Simulado mg.L-1	H(t) Simulado m	x(t) Experimental mg.L-1	H(t) exp (cm)	Desv Quadr Desv Quadr
0	0	28	0,097	28	0,097	0
1440	24	67	0,092	41		682
2880	48	89	0,091	188	0,081	9973
4320	72	110	0,089	146	0,078	1308
5760	96	118	0,089	143	0,078	611
7200	120	151	0,087	153	0,072	7
8640	144	183	0,085	170	0,068	156
10080	168	225	0,082	202	0,066	523
11520	192	258	0,081	258	0,066	0
12960	216	277	0,081	262	0,054	227

Experimento 01-15

t(min)	t(h)	x(t) Simulado mg.L-1	H(t) Simulado m	x(t) Experimental mg.L-1	H(t) exp (cm)	Desv Quadr
0	0	20	0,097	20	0,097	0
1440	24	72	0,091	45	0,097	748
2880	48	119	0,086	122	0,093	11
4320	72	148	0,084	244	0,097	9282
5760	96	169	0,083	206	0,087	1331
7200	120	172	0,084	156	0,097	257
8640	144	181	0,085	188	0,097	44
10080	168	196	0,085	233	0,095	1349
11520	192	198	0,086	224	0,095	670
12960	216	213	0,086	232	0,097	375
14400	240	214	0,088	216		5
15840	264	244	0,086	190		2945
17280	288	241	0,088	166		5617

Experimento 02-15

t(min)	t(h)	x(t) Simulado mg.L-1	H(t) Simulado m	x(t) Experimental mg.L-1	H(t) exp (cm)	Desv Quadr
0	0	20	0,097	20	0,097	0
1440	24	52	0,093	30	0,097	465
2880	48	76	0,091	131	0,097	2984
4320	72	105	0,088	155	0,093	2470
5760	96	128	0,087	165	0,097	1364
7200	120	140	0,086	174	0,095	1111
8640	144	170	0,085	175	0,097	27
10080	168	178	0,085	165	0,095	175
11520	192	176	0,086	151	0,093	652
12960	216	205	0,085	159	0,089	2139

(c)

Comentários acerca das simulações:

- a) Devido à pane elétrica ocorrida no processo do R500 02-15 e conseqüentemente sua menor duração, a escala de tempo usada na simulação deste também foi mais curta do que as anteriores.
- b) Nos outros experimentos buscou-se usar na simulação a maior escala de tempos possível.

5.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

Os parâmetros $I_{\max}$ e q que minimizaram a soma dos desvios quadráticos (SSQ) estão sumarizados na Tabela 13 a seguir. Nesta mesma tabela é feita uma análise estatística para determinar uma dupla de parâmetros médios $I_{\max}$ e q que possam ser adotados com a finalidade de estimar o crescimento da *Chlorella vulgaris* em outras condições climáticas diferentes.

A simulação do modelo matemático apresentou razoável aderência aos resultados experimentais. A variabilidade dos dados é de se esperar, uma vez que os ensaios são realizados em reator “open pond”, onde muitas variáveis não são controláveis (por exemplo, velocidade dos ventos – que influem na evaporação – e eventuais contaminações externas).

Tabela 13 – Análise estatística dos valores dos parâmetros $I_{\max}$ e q otimizados

Experimento	$I_{\max}$ (lux)	q (lux-1.min-1 x1E5)
RP500 02-14	313	2,76
RP500 01-15	309	3,63
RP500 02-15	286	3,83
Média	303	3,41
Desvio padrão	15	0,57
Coefficiente de variação	0,048	0,167
Int confiança 95%	36	1,41
Lim superior	339	4,82
Lim inferior	266	1,99

Nesta análise são determinados não apenas as médias e os desvios-padrão, como também seus coeficientes de variação (desvio-padrão dividido pela média) e os intervalos de confiança a 95%. Isto oferece uma ideia da faixa de variação possível destes parâmetros. Pode-se observar que a variabilidade d

Pode-se observar que a variabilidade do parâmetro $I_{\max}$ é relativamente pequena quando comparada com a de q . A sensibilidade do modelo a estes parâmetros é mostrada no item 5.5.

5.5 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Com o conhecimento dos limites de confiança dos parâmetros, é possível verificar qual o impacto da variação destes no resultado das simulações. Para tanto, foram efetuadas novas simulações com os seguintes conjuntos de parâmetros $I_{\max}$ e q :

Tabela 14 – Parâmetros adotados para a análise de sensibilidade

PARÂMETRO	$I_{\max}$	q
	(klux)	(klux⁻¹.min⁻¹)
SIMULAÇÃO		
S1	339	3,41
S2	303	3,41
S3	266	3,41
S4	303	4,82
S5	303	1,99

A Figura 38 mostra a sensibilidade do crescimento celular aos parâmetros mostrados na tabela 14, que aqui assumem os valores extremos dos intervalos de confiança apresentados na Tabela 13:

Figura 39 – Análise de sensibilidade do sistema aos parâmetros $I_{\max}$ e q

Legenda: (a) Mantendo $I_{\max} = 303$ klux e variando q nos extremos de seu intervalo de confiança; (b) mantendo $q = 3,41$ klux min-1 e variando $I_{\max}$ também nos extremos de seu intervalo de confiança.

Foi analisada a sensibilidade do modelo à variação do parâmetro $I_{\max}$ (em klux) dentro do intervalo de variação observado ao longo do período diurno (aproximadamente de 50 a 300 klux). Isto foi feito para se avaliar o comportamento do modelo face a uma hipotética redução do limite de saturação luminosa (por exemplo, em uma cepa diferente de microalga).

Figura 40 – Análise de sensibilidade do sistema ao parâmetro $I_{\max}$ dentro do intervalo de variação da luminosidade diurna

Como era de se esperar, a sensibilidade a este parâmetro é muito maior em valores baixos de $I_{\max}$, devido ao fenômeno de saturação luminosa. Isto demonstra a coerência do modelo.

Nota-se também que a variação da concentração x nos extremos do intervalo de confiança do parâmetro q é muito maior do que a do parâmetro $I_{\max}$. Este fato aponta que a maior fonte de imprecisão do modelo é o fator q .

Os gráficos completos (isto é, incluindo as variáveis intensidade luminosa e temperatura) são apresentados no APÊNDICE 8

6. CONCLUSÃO

As simulações conduzidas inicialmente, as quais foram baseadas em considerações teóricas sobre os fenômenos de transporte e fotossíntese, mostraram que o transporte de massa entre as fases gasosas e líquida pode ser desconsiderado ao se descrever o crescimento de microalgas. De fato, a grande maioria dos trabalhos realizados sobre o tema adota esta abordagem (ver, por exemplo, GOLDMAN (1979), GUTERMAN et al. (1990) CORNET (1992), e POPOVA e BOYADJIEV (2008)).

Partindo deste pressuposto, a simulação utilizando um modelo matemático que levou em consideração os fatores intensidade luminosa (I) e a temperatura (T) em um reator aberto conforme GUTERMAN et al. (1990) produziu um modelo que representou de forma satisfatória o processo de crescimento. Entretanto, no decorrer deste trabalho verificou-se que a evaporação da água ao longo do processo provoca uma significativa redução de volume, causando por si só um aumento de concentração. Isto nos levou a introduzir no modelo matemático o efeito da evaporação da água como um fator importante no processo.

Além disso, também foram introduzidas no modelo as não-linearidades das variáveis T e I , pois os processos biológicos envolvidos (fotossíntese, metabolismo, etc.) são altamente dependentes destas.

Assim, o modelo desenvolvido (o qual possui dois parâmetros – $I_{\max}$ e q), é bastante representativo da situação real.

Os experimentos, os quais foram realizados com as condições realistas citadas a seguir:

- Reator de volume 1 m^3 de capacidade total;
- Percurso do meio líquido sem agitação ($4 \times 6 \text{ m} = 24 \text{ m}$) e, portanto, apresentando risco de sedimentação;
- Evaporação do meio;
- Presença de contaminação e exposição ao ambiente;

Os dados experimentais quando comparados com a simulação apresentaram dispersão, o que era de se esperar nas condições reais de processo. Entretanto, as simulações realizadas mostraram uma coerência bastante boa entre os fatores ambientais (intensidade luminosa I e temperatura T) e os resultados obtidos, que se traduziram em variabilidade (expressa pelos coeficientes de variação dos parâmetros) de 5 a 17%.

Isto mostra que o modelo matemático desenvolvido neste trabalho pode ser empregado para prever o desempenho de um reator de raias em condições ambientais variadas, bastando para isto o ajuste de dois parâmetros.

7. REFERÊNCIAS

ANDERSEN, R. A. (ed.) Algae Culturing Techniques, Elsevier Academic Press, London (2005)

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 9.2.2011, disponível em http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml (consultada em 28/03/13).

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. RESOLUÇÃO ANP Nº 13, DE 23.12.2013, disponível em http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/dezembro/ranp%2050%20-%202013.xml (consultada em 22/03/15)

ARRHENIUS, S. On the influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground. **Philosophical Magazine and Journal of Science**, London, Edinburgh and Dublin, Series 5, vol. 41 April 1896 p. 237-276.

BORZANI, W., LIMA, U. A, AQUARONE, E. *Biotecnologia – Engenharia Bioquímica* vol 3 Edgar Bluecher p. 178 1975.

BOX, G.E.P. *Statistics for Experimenters*. Wyley, 2nd ed. p. 244, 2005.

BRASIL, Lei no 13.033 de 24 de setembro de 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleodiesel comercializado com o consumidor final; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, e 8.723, de 28 de outubro de 1993; revoga dispositivos da Lei no 11.097, de 13 de janeiro de 2005; e dá outras providências. Brasília, DF, 25/09/2014 (disponível em <http://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=25/09/2014&jornal=1&pagina=3&totalArquivos=120>)

BROECKER, W. Climatic Change: Are We on the Brink of a Pronounced Global Warming? **Science**, vol. 189 (8 August 1975), p. 460-463.

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

CONVERTI, A. CASAZZA, A, A, ORTIZ, E. Y, PEREGO, P, DEL BORGHI, M. Effect of temperature and nitrogen concentration on the growth and lipid content of *Nannochloropsis oculata* and *Chlorella vulgaris* for biodiesel production. **Chemical Engineering and Processing** vol 48 p. 1146–1151, 2009.

CORNET, J. F., DUSSAP, C. G. DUBERTRET, G. A Structured Model for Simulation of Cultures of the Cyanobacterium *Spirulina platensis* in Photobioreactors: 1. Coupling Between Light Transfer and Growth Kinetics. **Biotechnology and Bioengineering**, Vol. 40, p. 817-825 (1992)

COSTA, J. A. V, LINDE, G. A.; ATALAZ, D. I. P, MIBIELLI, G.M.; KRÜGER, R T. Modelling of growth conditions for cyanobacterium *Spirulina platensis* in microcosms. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, vol. 16, p.15-18, 2000.

CRUZ, R.V.A. Estudo da utilização de microalgas e cianobactérias para a captura de dióxido de carbono e produção de matérias-primas de interesse industrial. 2011. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Escola Politécnica Da Universidade de São Paulo, defesa em 22 de novembro de 2011.

DE GODOS A, J.L. MENDOZA B, F.G. ACIÉN, E. MOLINA C, C.J. BANKS B, S. HEAVEN B, F. ROGALLA, Evaluation of carbon dioxide mass transfer in raceway reactors for microalgae culture using flue gases. **BioresourceTechnology** v. 153 307–314, 2014.

FRANCIS, J.A.; VAVRUS, S. J. Evidence linking Arctic amplification to extreme weather in mid-latitudes. **Geophysical Research Letters**, vol. 39, p.1-6, 2012.

FREITAS, A. W. P, PEREIRA, J. C, ROCHA, F. C, COSTA, M. G, LEONEL, F. P, RIBEIRO, M. D, Avaliação da qualidade nutricional da silagem de cana-de-açúcar com aditivos microbianos e enriquecida com resíduo da colheita de soja. **Revista Brasileira de Zootecnia** vol.35 no.1 Viçosa Jan. / Feb. 20, 06 p. 38-47 (disponível em <http://www.scielo.br/pdf/rbz/v35n1/28340.pdf>) – consultado em 25/06/2015.

GOLDMAN. J. C. Outdoor Algal Mass Cultures - II. Photosynthetic Yield Limitations. **Water Research**, Vol. 13, pp. 119 136 (1979)

GRIFFITH, R. M. Mass transfer from drops and bubbles. **Chemical Engineering Science**, , Vol. 12, 1960, pp. 198 to 213.

GUTERMAN, H., VONSHAK, A., BEN-YAAKOV, S. A macromodel for outdoor algal mass production. **Biotechnology and Bioengineering**, vol. 35, p. 809-819, 1990.

HODSON, R. C., THOMPSON, J. F. Metabolism of Urea by *Chlorella vulgaris*. **Plant Physiology**, vol 44 p. 691-696, 1969.

IAG/USP, Boletim Climatológico Anual da Estação Meteorológica do IAG/USP, disponível em www.estacao.iag.usp.br (2013). Consultado em 13/03/2015

IPCC - INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation, 2011. Disponível em: <http://srren.ipcc-wg3.de/report>. Consultado em 25/03/2013

IPCC- INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, Climate Change 2007: Synthesis Report, 2007. Disponível em: http://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_ipcc_fourth_assessment_report_synthesis_report.htm. Consultado em 25/03/2013

IPCC- INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, Summary for Policymakers. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013.

JANSSEN, M., SLENDERS, P., TRAMPER, J., MUR, L., WIJFFELS, H., Photosynthetic efficiency of *Dunaliella tertiolecta* under short light/dark cycles. **Enzyme and Microbial Technology**, vol 29 p.298-305, 2001.

KETHEESAN, B., NIRMALAKHANDAN, N. Development of a new airlift-driven raceway reactor for algal cultivation. **Applied Energy** .vol. 88 p. 3370–3376, 2011.

LEE, K. L. Commercial production of microalgae in the Asia-Pacific rim. **Journal of Applied Phycology**. vol 9 403-411. 1997.

LITTLE, L. W., MAH, R. A. Ammonia Production in Urea-grown Cultures of *Chlorella ellipsoidea*. **Journal of Phycology**, vol. 6 p.277-280. 1970

LIU, J., CURRY, J. A., WANG, H., SONG, M., HORTON, R. M. Impact of declining Arctic sea on winter snowfall. **Proc. Natl Acad. Sci. USA**, no. 109, p.4074–4079 (2012).

LOURENÇO, S. Recent developments on microalgae cultivation in Brazil to produce biofuels. In: **HENNENBERG, K , et al.**, INTERNATIONAL WORKSHOP “AQUATIC BIOMASS: SUSTAINABLE BIOENERGY FROM ALGAE?”, p. 5. Berlim, 2009. Disponível em: <http://www.bioenergywiki.net/images/3/32/Outcome-Report.pdf>. Consultado em 25/06/2015.

MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Anuário Estatístico da Agroenergia. 2012. Disponível em http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Desenvolvimento_Sustentavel/Agroenergia/anuario_agroenergia_web_2012.pdf

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

MAYO, A. Effects of temperature and pH on the kinetic growth of unialga *Chlorella vulgaris* cultures containing bacteria. **Water Env Research**. vol. 69 64 - 72, 1997.

MOLINA GRIMA, E. Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. **Biotechnology Advances**, 20 491–515, 2003

NASA – NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION. What's in a Name? Global Warming vs. Climate Change. disponível em http://www.nasa.gov/topics/earth/features/climate_by_any_other_name.html (consultado em 27/02/2011). 2008.

PEREZ-GARCIA, O. ESCAL, BASHAN, Y, ANTE, F, M, E, DE-BASHAN, L. E, Heterotrophic cultures of microalgae: Metabolism and potential products. **Water Research**, vol 45 p.11 – 13, 2011.

POPOVA, P., BOYADJIEV, CH. About Microalgae Growth Kinetics Modeling, **Chem. Biochem. Eng. Q.** 22 (4) 491–497 (2008)

RICHMOND, A. (ed.) Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology, Blackwell, 2004.

RICHMOND, A. Microalgal biotechnology at the turn of the millennium: A personal view. **Journal of Applied Phycology** v12 p441–451, 2000.

ROSELLO SASTRE, R, CSÖGÖR, Z. PERNER-NOCHTA, I, FLECK-SCHNEIDER, , POSTEN, C. Scale-down of microalgae cultivations in tubular photo-bioreactors—A conceptual approach. **Journal of Biotechnology** vol. 132 p. 127–133, 2007.

ROSS, P.J., Aplicações das Técnicas Taguchi na Engenharia da Qualidade, McGraw-Hill Ltda, 1991.

SALOMÃO, A.; DE CHIARA, M., Prejuízos do agronegócio com a seca e as chuvas já somam R\$ 10 bilhões. **O ESTADO DE SÃO PAULO**, 2 de março de 2014. Economia e Negócios, caderno B, p. B1.

SCHIERMEYER, Q. “Ice loss shifts Arctic cycles”, **Nature**. vol 489, 185–186 (13 September 2012) doi:10.1038/489185a. Disponível em <http://www.nature.com/news/ice-loss-shifts-arctic-cycles-1.11387> (consultado em 22/05/15)

SOROKIN, C. KAUSS. R. W., Effects of Temperature & Illuminance on Chlorella Growth Uncoupled From Cell Division. **Plant Physiology**. vol. 37 p. 37–42. 1962

SOROKIN, C, KAUSS. R. W. The Effects of Light Intensity on the Growth Rates of Green Algae- **Plant Physiology**, 1958 March; 33(2) 109–113, 1958.

SPOLAORE, P., JOANNIS-CASSAN, C., DURAN, E., ISAMBERT, A. Commercial Applications of Microalgae. **Journal of Bioscience and Bioengineering**. vol. 101, 2, p. 87-96, 2006.

TAHERI, R. SHARIATI, M. Study of the inhibitory effect of the media culture parameters and cell population to increase the biomass production of Dunaliellatertiolecta, **Progress in Biological Sciences**. v. 3 No. 2. 2013

TOLLEFSON, J. Hurricane sweeps US into climate-adaptation debate. **Nature**, vol. 491, p. 167, 2012.

TÖREZEN, A.; BYERS, S. W. **New Biology for Engineers and Computer Scientists**, Pearson Education Inc., 2004.

UGWU, C.U, AOYAGI, H, UCHIYAMA, H. Photobioreactors for mass cultivation of algae. **BioresourceTechnology**, vol 99 (10) p. 4021-4028. 2008

UNEP – UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. The Emissions Gap Report 2014. United Nations Environment Programme (UNEP), Nairobi, novembro de 2014. Disponível em http://www.unep.org/publications/ebooks/emissionsgapreport2014/portals/50268/pdf/EGR2014_LOWRES.pdf. (acesso em 22/05/2015)

YUN, Y-S., PARK, J. M., Kinetic Modeling of Light-dependent Photosynthetic Activity of the Green Microalga Chlorella vulgaris, **Biotechnology and Bioengineering** v. 83 no 3, August 5, 2003

APÊNDICE 2

EXPERIMENTO PRELIMINAR RP-4

EXPERIMENTO PRELIMINAR RP-5

APÊNDICE 3

TABELAS DE ACOMPANHAMENTO DOS EXPERIMENTOS PILOTO

Experimento R500 02-14

DATA/HORA	t (h)	pH	Ti (°C)	Leit Rot	Leit Rot CO2	Volume (L)	Press valv CO2 (kgf/cm²)	Press saída gases (bar)	A750	A665	ln(V) y _e -(NiNo)	d(lny)/dt	A665/ A750	OBSERVAÇÕES
8/11/14 10:00														Início lavagem c/ água de chuva+detergente e vassoura cabo longo
8/11/14 12:00														Finalizada lavagem
8/11/14 12:30														Início elim deterg resid p/ enxague c/ água torneira (1L) e panos
8/11/14 12:30														Início carga água de torneira c/ mangueira
8/11/14 12:30														Final carga 420 L H2O
10/11/14 10:00														Colocadas 2 pedras porosas/poço e testadas - OK
10/11/14 10:00														Preparadas soluções 1 / 2 / 3
10/11/14 12:00														Ligada agitação = 12*60/26 = 28 rpm
10/11/14 14:00														Início da calibração do pHmetro
10/11/14 14:20														pHmetro calibrado / ligada agitação
10/11/14 14:25														Ad soluções 1 / 2 / 3
10/11/14 15:00	0,00													Início adição 38 L inóculo @ A750=0,83
10/11/14 15:25	0,17													Terminada ad inóculo em 15 min / agitação /CO2+ar
10/11/14 15:25	1,50	5,82	30,0	3,8	1,2	500	37	0,25	0,073	0,070				Amostra inicial
10/11/14 16:45	18,75	8,41	19,5	3,8	0,0	ND	0	0						Queda de pH após início da ad de CO2
11/11/14 10:00	19,25	5,74	26,0	3,8	1,0	ND	80	0,45						Cilindro CO2 esgotado / trocado
11/11/14 10:30	42,33	5,80	18,0	3,8	1,0	420	68	0,55	0,105	0,104	0,364	0,015	0,990	Processo normal
11/11/14 15:15	46,00	6,27	24,5	3,8	0,5	420	75	0,5	0,105	0,104	0,364	0,015	0,990	Amostra / reduzida vazão de CO2 p/ 0,1 L min-1
12/11/14 9:35	68,58	6,19	22,0	3,8	0,5	ND	82	0,35	0,483	0,531	1,890	0,064	1,099	Corrigida pressão do CO2 / Vazão caiu p/ 0,8 L min-1
12/11/14 15:15	72,00	6,18	26,0	3,8	0,5	400	78	0,4	0,374	0,392	1,634	-0,011	1,048	Amostra / processo normal
13/11/14 9:50	72,75	-	-	-	-	-	-	-						Processo normal / P2 apresentou sedimentação / limpeza feita
13/11/14 15:15	90,58	5,68	16,0	3,8	0,7	ND	65	0,55						Amostra / processo normal
13/11/14 16:00	96,00	5,98	20,0	4,0	0,5	400	66	0,45						Inspeccionada sedimentação em P1/P2/P3/P4. OK
14/11/14 15:15	120,00	6,28	27,0	4,0	0,5	370	70	0,35	0,367	0,396	1,615	-0,001	1,079	Trocadas válvulas 3 vias p/ conexões Y
15/11/14 15:15	142,75	6,55	29,0	4,0	0,5	ND	71	0,35	0,393	0,421	1,683	0,003	1,071	Amostra / processo normal
16/11/14 14:00	144,00	6,47	29,0	4,2	0,5	350	71	0,35						Deteciada sedim no P2 / Impedidas pedras e poço / troc 1 pedra / OK
16/11/14 15:15	165,17	6,59	25,0	4,5	0,5	ND	71	0,35	0,437	0,473	1,789	0,004	1,082	Amostra / processo normal
17/11/14 12:25	168,00	6,7	29,0	4,0	0,5	340	70	0,35						Amostra / processo normal
17/11/14 15:15	187,25	6,52	18,5	4,5	0,5	ND	69	0,35	0,519	0,523	1,961	#NUM!	#DIV/0!	Deteciada sedim no P3 / Impedidas pedras e poço
18/11/14 10:30	192,00	7,12	31,0	4,5	0,5	340	72	0,35						Pocos OK / amostra / processo normal
18/11/14 15:15	216,00	7,09	32,0	4,5	0,6	ND	77	0,35	0,662	0,690	2,205	0,010	1,042	Pocos OK / amostra / processo normal
19/11/14 15:15	240,00	7,21	32,0	4,5	0,6	ND	75	0,35	0,672	0,692	2,220	0,001	1,030	Pocos OK / amostra / processo normal
20/11/14 15:15	264,00	7,34	32,0	4,5	0,6	280	75	0,35	0,680	0,716	2,232	0,000	1,053	Pocos OK / amostra / processo normal
21/11/14 15:15	288,00	7,04	33,0	4,6	0,6	250	79	0,35	0,684	0,730	2,237	0,000	1,067	Pocos OK / amostra / processo normal
22/11/14 15:15	300,58	7,07	25,0	4,5	1	240	73	0,45	0,721	0,768	2,290	0,002	1,065	Pocos OK / amostra / processo normal
23/11/14 15:15	312,00	6,95	27,0	4,5	1	240	65	0,55	0,848	0,891	2,452	0,007	1,051	Pocos OK / amostra / processo normal
24/11/14 9:50	330,58	6,73	21,0	4,2	1	ND	55	0,55						Pocos OK / amostra / PCO2 alta / corrigida p/ 0,4 kgf cm-2
24/11/14 15:15	336,00	7,07	29,0	4,2	1	230	53	0,45	0,892	0,892	2,404	-0,002	#DIV/0!	PCO2 alta / corr p/ 0,4 kgf cm-2 / corr ajuste compressor C2 p/ H
25/11/14 9:20	354,08	6,52	22,0	4,5	2	ND	35	2	0,808	0,892	2,404	#NUM!	#DIV/0!	Pocos OK / amostra / processo normal
25/11/14 12:15	357,00	7,12	30,0	4,5	1	220	34	0,4	0,805	0,871	2,400	0,000	1,082	Cil CO2 no final
														Amostra final / descarga / início da lavagem
														#DIV/0!

Experimento R500 01-15

DATA/HORA	t (h)	pH	T _{med} (°C)	Leit Rot Ar	Leit Rot CO ₂	Volume (L)	Press var Entrada	CO ₂ (g/L)	Press saída Saída	Sedimentação nos poços	H ₂ O adic (L)	Ar50	Assis Y (µmole)	dt (m)/dt (h ⁻¹)	A665/ A750	OBSERVAÇÕES
22/1/15 10:00																Início lavagem c/ água de chuva-deigente e vassoura cabo longo
22/1/15 10:00																Finalizada lavagem
22/1/15 10:00																Início elim detego resid p/ envaive c/ água torneira (1L) e panos
23/1/15 8:25																Início carga água de torneira c/ mangueira
23/1/15 9:00																Colocadas 2 pedras porosas/poço e testadas - OK
23/1/15 10:35																Fral carga 420 L H ₂ O
23/1/15 10:45																Início da calibração do pHmetro
23/1/15 10:55																PHmetro calibrado / ligada agitação
23/1/15 11:10																Ligada agitação = 1260/26 = 23 rpm
23/1/15 11:15																Ad soluções 1 / 2 / 3 / pH oscilando
23/1/15 14:00																Início adição 38 L inóculo @ A750=0,51
23/1/15 14:18																Terminada ad inóculo em 15 min início adição CO ₂ -ar
23/1/15 14:30	0,00	6,59	27,5	3	1	500	96	0,5	0,15	ND	0	0,050	0,050	0,000	1,000	Ajustado V=500L c/ água / agitando p/ homogeneizar
23/1/15 14:30	24,00	6,47	29,0	3,2	1,0	500	82	0,35	0,12	Ausente	0	0,115	0,116	0,833	1,009	Amostra inicial / horário inicia ajustado em 0,5 h
25/1/15 14:30	48,00	6,76	31,0	3,2	1,0	480	83	0,35	0,12	Ausente	20	0,314	0,330	1,837	1,009	Processo normal / amostra
26/1/15 14:30	72,00	6,33	28,5	3,0	1,6	500	77	0,35	0,12	Ausente	0	0,626	0,631	2,527	1,009	Processo normal / amostra ad H ₂ O / Aum vazão de CO ₂
27/1/15 14:30	96,00	6,35	27,5	3,0	1,4	450	76	0,35	0,12	Ausente	50	0,528	0,528	2,357	1,009	Tranca CO ₂ / Eliminado escape mangueira gases / amostra
28/1/15 14:30	120,00	6,73	27,0	3,0	1,0	500	84	0,3	0,12	Sediment P2	10	0,401	0,422	2,082	1,052	Processo normal / amostra adic H ₂ O
29/1/15 14:30	144,00	6,61	27,0	3,0	1,5	500	83	0,35	0,12	Sediment P2	5	0,481	0,529	2,264	1,100	Processo normal / amostra adic H ₂ O
30/1/15 14:30	168,00	6,68	27,0	3,0	1,7	490	78	0,4	0,12	Lig sedim P1	15	0,598	0,635	2,482	1,062	Processo normal / amostra adic H ₂ O
31/1/15 14:30	192,00	6,68	23,5	2,8	1,5	490	70	0,35	0,12	Ausente	15	0,575	0,624	2,442	1,085	Processo normal / amostra adic H ₂ O
1/2/15 14:30	216,00	7,09	29,0	3,0	1,0	500	77,00	0,35	0,12	Ausente	10,00	0,585	0,637	2,477	1,071	Processo normal / amostra adic H ₂ O
2/2/15 14:30	240,00	6,82	25,0	3,0	1,6	490	64	0,35	0,12	Lig sedim P3/P4		0,555	0,602	2,407	1,085	Processo normal / amostra adic H ₂ O
3/2/15 9:55	259,42	7,72	20,0	3,2	0,0	ND	0	0	0,15							CO₂ esgotado / troca de cilindro
3/2/15 10:15	259,75	7,74				ND	ND	ND	ND							Cilindro trocado / processo normal
3/2/15 14:30	264,00	6,99	32,5	3,2	2,6	490	107	0,75	0,15	Lig sedim P1	10	0,486	0,535	2,274	1,101	Processo normal / amostra adic H ₂ O
4/2/15 14:30	268,00	7	22,0	3,2	1,8	490	73	0,35	0,15	Sediment P2/P4	10	0,426	0,460	2,142	1,080	Processo normal / amostra adic H ₂ O
5/2/15 14:30	312,00	6,99	20,0	3,0	1,8	450	70	0,35	0,15	Sediment P2/P4	10	0,377	0,416	2,020	1,103	Processo normal / amostra adic H ₂ O
6/2/15 14:30	336,00	7,3	24,5	3,0	1,8	490	72	0,35	0,12	Sediment P2/P3	0	0,388	0,419	2,049	1,080	Processo normal / amostra final / ret 34L p/ separação

Experimento R500 02-15

DATA/HORA	t (h)	pH	T (ºC)	Leit Rot Ar	Leit Rot CO2	Volume (L)	Press valv Entrada	Press valv Saída	Sedimentação nos poços	H2O adic (L)	A750	A665	ln(y) y = (t/ln(t))	d(ln(y)/dt (h-1))	A665/ A750	OBSERVAÇÕES
12/2/15 9:00																Reator limpo após uso / ret pontos incrustados com água + esponja
12/2/15 9:05																Finalizada limpeza
12/2/15 9:10																Início carga água de torneira c/ mangueira / t est = 2,5 h
12/2/15 11:30																Final carga 420 L H2O
13/2/15 11:35																Insua 2 ped porosas-peço bloc ped P1/ equalizadores testados - OK
13/2/15 11:45																Rico da calibração do pHmetro
13/2/15 11:50	7.39															pHmetro calibrado / água agitação
13/2/15 11:55																Medida rotação do impelidor = 12°50/28 = 28 rpm
13/2/15 13:55																Início adic soluções 1 / 2 / 3 em 10 min pH oscilando
13/2/15 14:15																Início adição 26 L indúlio @ A750=0,957
13/2/15 15:00	7.05	29.5	3	1	500	78	0.3	0.15	ND	0	0.052	0.051	0.000			Terminada ad indúlio em 15 min / início adição CO2-ar
14/2/15 16:00	0.00	6.86	29	3	1	500	86	0.5	0.12	ND	0	0.071	0.078	0.016	1.013	Amostra inicial / A750 baixa (0.038)
15/2/15 16:00	24.00	6.35	30.5	3.0	1.0	500	86	0.5	0.12	Ausente	0	0.071	0.078	-0.016	1.093	Nova amostra inicial
16/2/15 16:00	48.00	6.47	27.0	3.0	1.0	500	76	0.5	0.12	Ausente	0	0.339	0.365	0.085	1.071	Processo normal / amostra 1ad H2O / (um vazão de CO2
17/2/15 16:00	72.00	6.51	25.0	3.0	1.0	480	74	0.5	0.12	Sedim P2	20	0.397	0.425	0.003	0.991	Trocada 2 ped porosas e equalizado P2 / amostra / adic H2O
18/2/15 9:45	96.00	6.72	25.0	3.0	1.0	500	75	0.5	0.12	Sedim P3	0	0.422	0.418	0.003	1.018	Trocada 2 ped porosas e equalizado P3 / amostra / adic H2O
19/2/15 10:05	113.75	6.22	17.0	2.8	1.6	ND	64	1.1	0.12	ND	10	0.445	0.453	0.002	1.018	PCO2 alta / realist p/ 0.95 kgf/cm-2
19/2/15 10:30	120.00	6.29	23.0	2.8	1.8	490	58	1.05	0.12	Sedim P4	0	0.445	0.453	0.002	1.018	Equaliz P4 / Amostra
19/2/15 10:30	138.00	6.07	21.0	3.4	3.0	ND	23	2.3	0.12	ND	0	0.445	0.453	0.002	1.018	Cl CO2 no final / PCO2 alta / pH baixo / troc cl CO2
19/2/15 10:30	138.50	6.27	22.0	3.2	1.6	ND	89	0.6	0.12	Ausente	0	0.445	0.453	0.000	1.036	Cl CO2 troc / realist vazões/pressões
19/2/15 16:00	144.00	6.45	27.0	3.2	1.8	500	81.00	0.65	0.12	Ausente	0.00	0.448	0.465	0.000	1.036	Processo normal / amostra
20/2/15 16:00	168.00	6.64	26.0	3.2	1.5	490	79	0.65	0.12	Ausente	10	0.423	0.459	-0.002	1.085	Processo normal / amostra 1ad H2O
21/2/15 15:20	191.33	7.04	31.0	3.6	1.5	ND	ND	0.65	0.12	ND	20	0.387	0.410	-0.004	1.055	Processo normal / amostra 1ad H2O
21/2/15 16:00	192.00	6.81	31.0	3.6	2.0	480	83	0.75	0.12	Sedim P3	0	0.387	0.410	-0.004	1.055	Processo normal / amostra 1ad H2O
22/2/15 16:00	216.00	ND	34.0	0.0	2.0	ND	80	0.8	0.12	P1 a P4 tot sedim	0	0.387	0.410	-0.004	1.055	Processo normal / amostra 1ad H2O
22/2/15 16:13	216.22	6.55	32.0	3.5	2.0	ND	80	0.8	0.12	ND	0	0.387	0.410	-0.004	1.055	Processo normal / amostra 1ad H2O
22/2/15 16:00	217.00	6.78	31.0	3.5	2.0	460	80	0.8	0.12	Lig sedim P1/P3	40	0.408	0.413	2.630	1.012	Queda de energia / egi e ar parados / pH desi / conteúdo lido sedimentado
23/2/15 16:00	240.00	7.06	31.0	3.2	2.0	450	70	0.8	0.12	Sed P3 / Lig P4	0	0.408	0.413	2.630	1.012	Retorno de energia / relogio arrastador / agit manual dos poços
																Processo normal / amostra 1ad H2O
																Amostra heterogênea / acionada / amostra final

Legenda:

Tt = temperatura lida no termopar; Leit Rot Ar = leitura do rotâmetro de ar; Leit Rot CO2 = idem de CO2; Volume = volume de líquido no reator; Press valv entrada / saída = pressão lida na válvula de entrada / saída do CO2; Sedimentação = presença de sedimentação nos poços; A2O adic = água de reposição eventualmente adicionada; A750 e A665 = absorvância medida em 750 e 665 nm; ln(y), d(ln(y)/dt = parâmetros para verificar a fase exponencial; A665/A750 = parâmetro para verificar a presença de contaminação.

APÊNDICE 4

PROGRAMA SciLab“SIMPLSYS” PARA CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE CO₂ EM FUNÇÃO DE z A 25°C

```
// SOLUTION OF THE CO2 CONC SYSTEM FOR STEADY-STATE CONDITION

// Liquid phase considered as a saturated CO2 solution with
// concentration constant with t and z

// The z dimension is the heigth above the tank bottom;

// GEOMETRIC DATA
A=6*0.8;//tank area in m2
H=0.10;// tank height in m
Db=0.002;// bubble diameter in m

// PHYSICAL DATA
Q=0.0015/60;// gas flowrate in m3.s-1
T=25// temperature in C
HCO2=165.6;// Henry constant @ 25 C in MPa (PERRY, 1962)
P=0.101;// atm pressure in MPa
R=8.31E-6;// gas constant in MPa.m3.K-1.mol-1
rhoL=1000;// liquid density in kg.m-3
Diff=1.92e-9;// CO2 in water diffusion coefficient @25 C in m2.s-1 (CUSSLER, 1997)
muL=0.001;// liquid viscosity in Pa.s
yc = 0.2; // CO2 concentration in air, v/v

// PRELIMINARY CALCULATIONS
Cc0=yc*P/R/(T+273)/// converting concentration v/v into mol.m-3
Cceq=1000*rhoL*R*(T+273)*Cc0/18/HCO2// equilibrium concentration in mol.m-3
rhoG=(yc*0.044+(1-yc)*0.029)*P/R/(T+273)// air density in kg.m-3
Re=rhoL*(rhoL-rhoG)*Db^3*9.8/18/muL^2// Reynolds number (dimensionless)
Sc=muL/rhoL/Diff// Schmidt number (dimensionless)
Sh=1.13*Re^0.5*Sc^0.5// Sherwood number (BOUSSINESQ, 1905)
kga=Sh*Diff/Db// mass transfer constant in m.s-1
ai=(108*muL*Q/A/(rhoL-rhoG)/9.8/Db^3) // specific interfacial area in m2.m-3

// CALCULATION OF THE EQUATION PARAMETER
a=-1e0*ai*A*kga/Q;// in m.s-1

// TABLE CALCULATION
z=0:H/20:H;
for i=1:21;
    y(i)=Cceq+(Cc0-Cceq)*exp(a*z(i));// Cg as a function of depth z
    v(i) = kga*A*(y(i)-Cceq);// CO2 mass flux as a function of depth z
end

// PLOTTING;
subplot(2,1,1);plot2d(z,y,style=1);xtitle('Gas Phase Concentration','z(m)','Cg(mol.m-3)');
subplot(2,1,2);plot2d(z,v,style=1);xtitle('CO2 Mass flux','z(m)','Qc(mol.s-1)');

// EXPORTING t and x;
j=1;
k=1;
while j<=21 then
    table(k,1)=z(j);
    table(k,2)=y(j);
    table(k,3)=v(j);
    j=j+1;
    k=k+1;
end
write_csv(table,'E:\Mestrado\Simulação\CO2 Tank Modelling\Modelo Usando PDEs\Results M4.txt');
```


PROGRAMA “READXL” PARA LEITURA DOS DADOS A PARTIR DE PLANILHA EXCEL

```
// Importação de Dados Ambientais de Planilha Excel
sheets=readxls('C:\Users\CarlosSilveira\Documents\SciLab\2014-2015\Dados Ambientais
R500 01-15.xls');
s1=sheets(1);
n=s1(:,1);
IO=s1(:,2);
ph=s1(:,3);
Tdb=s1(:,4);
save('C:\Users\CarlosSilveira\Documents\SciLab\2014-2015\atm0115','n','IO','ph','Tdb');
```

PROGRAMA “COMPLSYS” PARA SIMULAÇÃO DO CRESCIMENTO

```
// MODEL 08-15A SIMULATION
// This model is based on CRUZ (2011) PhD thesis
// using the basic scheme of GUTERMANN et al (1990);
// Respiration IS CONSIDERED in this model according to YUN (2003);
// Water loss due to evaporation is also considered and calculated using EPA equation
// (EPA 1987) ;
// Water has not been added during the whole process
// Data used were those recorded from 08-11-2014 to 25-11-2014 by the rooftop datalogger;
```

```
clear;
[fd_r,e]=mopen('C:\Users\CarlosSilveira\Documents\SciLab\atm0214','r');
load('C:\Users\CarlosSilveira\Documents\SciLab\2014-
2015\atm0215','n','IO','ph','Tdb');//reads measurement number, I iIO)n klux, pH and Tdb in C
;
mclose(fd_r);
```

```
stacksize('max');
Id=270;// Id is the limiting constant in the light intensity curve in klux
H=0.097;// H in m;
A=4.80// Liquid surface area in m2;
q=4.55*1E-5;// PS growth rate q in min-1.klux-1;
Top=30;//Optimum temperature in oC;
Tmin=15;// Minimum temperature in oC;
Tmax=38;// Maximum temperature in oC;
fatt=0.8;//Attenuation factor due to the plastic cover;
mr=6.32*1e-5//respiration in min-1
u=0.05// wind speed in m.s-1
Qa=[0,0,0,0,0,0,0,0,0,0];//water replenishment quantity array in L;
Qadd=0.0;
irep=0;
xexp=[28,41,188,146,143,153,170,202,258,262];// resultados experimentais de x
funcprot(0);
```

```
function dx = raceway(t, x)
```

```
// Time table interpolation
```

```

i=int(t/60)+1; // i is an ordinal integer number
disp(i,'i=');
I=fatt*(IO(i)+((IO(i+1)-IO(i))/60)*(t-i*60)); // I in klux;
Ti=Tdb(i)+((Tdb(i+1)-Tdb(i))/60)*(t-i*60); // Ti in oC;

// Biomass growth calculation

function Tc=Tcorr(Ti);
if Ti<Tmin|Ti>Tmax then
    Tc=0;
else
    Tc=(1-((Ti-Top)^2/(Tmax-Tmin)^2))
end
endfunction

// Calculation of OD as a function of concentration
OD=x(1)/390; // calibration curve
disp(OD,'OD=');

if I>0 & I<=Id then
    mp=(q*I/(100*2.3*OD*x(2)))*Tcorr(Ti);
end

if I>Id then
    mp=(q*Id/(100*2.3*OD*x(2)))*Tcorr(Ti);
    // Alternate T correction = Tcorr(Ti)
    // disp(mp,'mp=',(1-(Ti-Top)^2/(Tmax-Tmin)^2, 'Tc=')
end

if I<=0 then
    mp=0;
end

// disp(mp,'mp=',(Ti), 'T=', Tcorr(Ti), 'Tc=')

// Effective growth rate = (ps rate mp) + (resp rate mr)
meff=mp-mr;
disp(meff,'meff=');

// Water replenishment function

function water=replenish(i);

irep=(i-1)/24;
id=int(irep);
// disp(irep);

if i>1 & irep-id==0 then
    water=Qa(id); // converted in kg assuming density = 1kg.L-1
    disp('Water added!');
    Qadd=Qadd+Qa(id);
else

```



```

water=0;
end
endfunction

// Liquid level reduction calculation
function evrate=Ve(Ti);
Pv=10^(8.071-1730.6/(233.4+Ti)); //water vapour pressure in mm Hg calculated by
Antoine's equation;
Kmt=0.25*u^0.78 // Mass transfer constant calculated by empirical equation, in cm.s-1;
evrate=0.789*18*Kmt*A*Pv/82.05/(Ti+273);
endfunction

// Height differential equation;
dx(2)=(1/1000/A)*(replenish(i)+740*1e-3/(273+Ti)-Ve(Ti)+x(1)*x(2)*A*(1.07*mr-
1.47*meff));
Qadd=Qadd+replenish(i); // Accumulated water added;
disp(x(2),'H=');
//disp(Qadd, 'Qadd=');
//disp(Ve(Ti), 'Ve =');

// Derivative function definition
dx(1)=meff*x(1)-dx(2)*x(1)/x(2); // concentration x in g/L

endfunction;

// Time scale definition in min;
h=0.5; // Integration interval in min
tf=239; // Total time in h
t=0:h*60; // t is time in minutes
time=0:60:(tf-1)*60; // time is time in hours

// Initial condition definition;
x0=[xexp(1);H]; // x in mg/L and initial liquid thickness H in m;

// ODE solution
x=ode("rk",x0,0,t,traceway);

// Exporting t and x;
j=1;
k=1;
ssq=0;
while j<=tf*60/h+1 then
table(k,1)=t(j); // time in hours
table(k,2)=x(1,j); // x in g.L-1
table(k,3)=x(2,j); // H(t) in m
ssq=ssq+(table(k,2)-xexp(k))^2; // sum of squares of deviations from x(t) experimental values
j=j+24*60/h;
k=k+1;
end
write_csv(table,'C:\Users\CarlosSilveira\Documents\SciLab\2014-
2015\Results_08_15A.txt');
disp(' ');

```

```

disp(ssq,'Sum of squares =');
disp('File Generated!')

// Preparing IO/Tdb/ph x t table for plotting
l=1;
timescale=60/h;
while l<=int(tf)then
x1plot(l)=x(1,l*timescale);
x2plot(l)=x(2,l*timescale);
IOplot(l)=IO(l);
Tdbplot(l)=Tdb(l);
phplot(l)=ph(l);
l=l+1;
end

// Plotting;

subplot(2,2,1);plot2d(time,x1plot,style=1);xtitle('CONCENTRATION x','t(min)','x (mg/L)');
subplot(2,2,2);plot2d(time,IOplot,style=1);xtitle('LIGHT INTENSITY IO','t(min)','IO
(klux)');
subplot(2,2,3);plot2d(time,Tdbplot,style=1);xtitle('LIQUID TEMPERATURE T','t(min)','T
(C)');
subplot(2,2,4);plot2d(time,x2plot,style=1);xtitle('H (m)','t(min)','H');
//subplot(2,3,5);plot2d(time,phplot,style=1);xtitle('pH','t(min)','pH');

beep();
beep();
beep();

```

APÊNDICE 6

PROGRAMA SCILAB “OTIMODEL” PARA OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS q E $I_{\max}$

```
// PROGRAMA PARA OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS DE  
// MODELO DE SIMULAÇÃO
```

```
clear;
```

```
// Parametros iniciais
```

```
x1=300;  
x2=3.5;
```

```
// Entrada da função calculada usando os parametros Imax e q fornecidos
```

```
function y=OtimModel(x)
```

```
disp(x(1),"Imax =");  
disp(x(2),"q =");
```

```
y=input("Entre y=");
```

```
endfunction
```

```
opt=optimset("MaxIter",200);  
[xfval]=fminsearch(OtimModel,[x1x2],opt);  
disp(fval,"Minimo y determinado =");  
disp("Coord do mínimo");  
disp(x(1),"Imax =");  
disp(x(2),"q =");
```

APÊNDICE 7

GRÁFICOS GERADOS PELO PROGRAMA DE SIMULAÇÃO UTILIZANDO OS PARÂMETROS $I_{\max}$ e q OTIMIZADOS

Experimento R500 02-14

Experimento R500 02-15

APÊNDICE 8

RESULTADOS DA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DOS PARÂMETROS DO MODELO

Os gráficos completos (isto é, incluindo as variáveis intensidade luminosa e temperatura) gerados pelo SciLab no estudo da sensibilidade do modelo aos parâmetros q e $I_{\max}$ foram os seguintes:

Mantendo $q = 3,41 \text{ klux} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
constante e variando I_{max}

Legenda:

x = concentração de biomassa de microalgas ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); IO = intensidade luminosa incidente (klux); T = temperatura de líquido ($^{\circ}\text{C}$); H = altura do líquido no reator (m)

APÊNDICE 9

DESENVOLVIMENTO DAS EQUAÇÕES DO MODELO COMPLETO

EQUAÇÃO PARA A FASE GASOSA

Balanço material de CO₂ na fase gasosa (FG), considerando o elemento de volume de um prisma retangular de área A e espessura Δz (v. Figura 26)

$$\Delta V = A \times \Delta z$$

Tem-se que:

$$(acúmulo) = (entrada) - (saída) - (difundido) - (consumido) \quad (Eq. A1)$$

$$\begin{aligned} (acúmulo) &= \frac{\Delta(C_g \cdot \Delta V)}{\Delta t} = \frac{A \cdot \Delta(C_g \cdot \Delta z)}{\Delta t} = A \left[\Delta z \cdot \frac{\Delta C_g}{\Delta t} + C_g \cdot \frac{\Delta(\Delta z)}{\Delta t} \right] \\ &= A \cdot \Delta z \cdot \frac{\Delta C_g}{\Delta t}, mol \, s^{-1} \end{aligned}$$

$$(entrada) = Q \cdot C_g|_z, \, mol \, s^{-1}$$

$$(saída) = Q \cdot C_g|(z + \Delta z), \, mol \, s^{-1}$$

$$\begin{aligned} (difundido) &= kg_a \cdot (\text{área de troca de massa}) \cdot (C_g - C_l) \\ &= a_i \cdot (A \cdot \Delta z) \cdot kg_a \cdot (C_g - C_l), mol \, s^{-1} \end{aligned}$$

Onde:

$$a_i = \text{área interfacial específica}, m^2 \, m^{-3}$$

$$kg_a = \frac{Sh \cdot D_c}{D_b}, \, m \, s^{-1}$$

$$D_c = \text{coeficiente de difusão do CO}_2 \text{ em água}, m^2 \, s^{-1}$$

$$D_b = \text{diâmetro de bolha de CO}_2, m$$

Substituindo os termos na **Eq. A1**:

$$A \cdot \Delta z \cdot \frac{\Delta C_g}{\Delta t} = -Q \cdot \Delta C_g - a_i \cdot (A \cdot \Delta z) \cdot k g_a \cdot (C_g - C_l), mol \, s^{-1}$$

Dividindo ambos os lados por $A \cdot \Delta z$:

$$\frac{\Delta C_g}{\Delta t} = -\frac{Q}{A} \cdot \frac{\Delta C_g}{\Delta z} - a_i \cdot k g_a \cdot (C_g - C_l)$$

Fazendo $\Delta t \rightarrow 0$ e $\Delta z \rightarrow 0$, no limite tem-se:

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} = -\frac{Q}{A} \cdot \frac{\partial C_g}{\partial z} - a_i \cdot k g_a \cdot (C_g - C_l) \quad (\text{Eq. A2})$$

Condições de contorno:

Para:
$$\left\{ \begin{array}{l} t = 0 \rightarrow C_g = C_{g0} \\ z = 0 \rightarrow C_g = C_{g0} \end{array} \right.$$

EQUAÇÃO PARA A FASE LÍQUIDA

Balanço material de CO_2 na fase líquida, considerando o elemento de volume de um prisma retangular de área A e espessura Δz

$$\Delta V = A \times \Delta z$$

Tem-se que:

$$(acúmulo) = (entrada) - \overset{0}{\cancel{(saída)}} - (difundido) - (consumido) \quad (\text{Eq. A3})$$

$$(acúmulo) = \frac{\Delta(C_l \cdot \Delta V)}{\Delta t} = \frac{A \cdot \Delta(C_l \cdot \Delta z)}{\Delta t} = A \left[\Delta z \cdot \frac{\Delta C_l}{\Delta t} + \overset{0}{\cancel{C_g \cdot \frac{\Delta(\Delta z)}{\Delta t}}} \right] = A \cdot \Delta z \cdot \frac{\Delta C_l}{\Delta t}, mol \, s^{-1}$$

$$(entrada) = (CO_2 \text{ proveniente da fase gasosa}) = a_i \cdot A \cdot \Delta z \cdot k g_a \cdot (C_g - C_l), mol \, s^{-1}$$

$$(difundido) = A \cdot \Delta z \cdot \frac{\partial C_l}{\partial t} = A \cdot \Delta z \cdot D_c \cdot \frac{\partial^2 C_l}{\partial z^2}, mol \, s^{-1}$$

$$(consumido) = \frac{x \cdot V \cdot P'(x)}{MW_{O_2}} = \frac{A \cdot \Delta z \cdot x \cdot P'(x)}{MW_{O_2}}, mol \, s^{-1} \text{ (segunda lei de Fick)}$$

Onde:

P'

= Atividade fotossintética média em z conforme YUN e PARK (2003), $g \, kg^{-1} \, s^{-1}$ de O_2

Substituindo os termos na **Eq. A3**:

$$A. \Delta z. \frac{\Delta C_l}{\Delta t} = a_i. A. \Delta z. kg_a. (C_g - C_l) - A. \Delta z. D_c. \frac{\partial^2 C_l}{\partial z^2} - \frac{A. \Delta z. x. P'(x)}{MW_{O_2}}$$

Dividindo ambos os lados da equação por $A. \Delta z$:

$$\frac{\Delta C_l}{\Delta t} = a_i. kg_a. (C_g - C_l) - D_c. \frac{\partial^2 C_l}{\partial z^2} - \frac{x. P'(x)}{MW_{O_2}}$$

Fazendo $\Delta t \rightarrow 0$ e $\Delta z \rightarrow 0$, no limite tem-se:

$$\frac{\partial C_l}{\partial t} = a_i. kg_a. (C_g - C_l) - D_c. \frac{\partial^2 C_l}{\partial z^2} - \frac{x. P'(x)}{MW_{O_2}}$$

Condições de contorno:

$$\text{Para: } \begin{cases} z \geq 0 \text{ e } t = 0 \rightarrow C_l = 0 \\ z = H \text{ e } t = \infty \rightarrow C_l = C_{sat} \end{cases}$$

$$C_{sat} = \text{concentração de saturação de } CO_2 \text{ em água} = \frac{P \times 10^6}{H_{CO_2} \cdot MW_{H_2O}}, \text{ mol } m^{-3}$$