UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA CENTRO TECNOLÓGICO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Deise Parolo Tramontin

Desenvolvimento de um modelo diferencial para o cultivo de microalgas em sistema tipo rampa

Florianópolis 2015

Deise Parolo Tramontin

Desenvolvimento de um modelo diferencial para o cultivo de microalgas em sistema tipo rampa

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química. Orientador: Prof. Dr. Marintho Bastos Quadri.

Florianópolis 2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Tramontin, Deise Parolo Desenvolvimento de um modelo diferencial para o cultivo de microalgas em sistema tipo rampa / Deise Parolo Tramontin ; orientador, Marintho Bastos Quadri -Florianópolis, SC, 2015. 158 p.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui referências

Engenharia Química. 2. Modelagem. 3. Crescimento. 4. Microalgas. 5. Rampa. I. Quadri, Marintho Bastos. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título. Deise Parolo Tramontin

Desenvolvimento de um modelo diferencial para o cultivo de microalgas em sistema tipo rampa

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de "Mestre", e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 07 de Agosto de 2015.

Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marintho Bastos Quadri Orientador Universidade Federal de Santa Catarina

Prof., Dr. Leonardo Rubi Rörig UFSC/CCB – Departamento de Botânica

Prof., Dr. Roberto Bianchini Derner UFSC/CCA - Departamento de Aquicultura

Prof., Dr. Agenor Furigo Junior UFSC/CTC – Departamento de Eng. Química e Eng. de Alimentos

Prof., Dr. Hugo Moreira Soares UFSC/CTC – Departamento de Eng. Química e Eng. de Alimentos

Dedico este trabalho aos meus pais, pois eles acreditaram em mim e me ajudaram a realizar mais uma etapa desta jornada.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço à Deus, que é o responsável por tudo o que acontece. E pela maneira como acontecem as ações que guiam nossas vidas;

Ao meu orientador Marintho Bastos Quadri, por ter acreditado em mim e me orientado assiduamente. Além de ter me ensinado muito a pensar, pois com o seu vasto conhecimento foi quem me conduziu inúmeras vezes pelo caminho quando eu não conseguia mais seguir em frente;

Ao professor Leonardo Rörig que sempre se mostrou disponível a me ajudar, esclarecer as minhas dúvidas e me auxiliar a entender alguns conceitos que para mim eram novos, além de disponibilizar a estrutura de seu laboratório pra fazer algumas análises experimentais;

Ao Departamento de Engenharia Química e de Alimentos (EQA) por toda prestatividade e pela estrutura disponibilizada;

Á CAPES pelo apoio financeiro;

Aos meus pais, Anisio Tramontin e Albertina Parolo Tramontin que me ensinaram decidir entre o certo e o errado e buscar o que realmente desejo, além de lutar pelas minhas convicções buscando sempre o caminho da verdade e da integridade.

Ao Giovane Bianchini pela compreensão, carinho, incentivo e as conversas que ajudaram a esclarecer meus pensamentos;

A minha irmã Diele Tramontin;

Ao Guilherme Zanetti pelas longas conversas;

Aos meus demais familiares, por todo carinho e preocupação;

Ás minhas duas super colegas Taysnara Simioni e Camila Gonçalves, as quais levarei para sempre comigo, pois me ajudaram a fazer deste período um processo de crescimento pessoal e profissional;

Aos meus colegas de laboratório: Fábio, Ianto, Seldis, Débora, Stéphanie, Rafael, Diego, Rodrigo, Carina, Vivian, Eduardo e Vanderlei por terem tornado este período tão agradável;

Ao Pablo Diego Gressler, que fez a parte experimental do trabalho, além disso, pelas conversas que tivemos, pelas dúvidas que foi sempre disposto a me esclarecer e por toda ajuda que me prestou;

A Cecília Miotto por me ajudar a entender alguns conceitos, que pra mim eram totalmente novos.

À todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho e à todos aqueles que torceram/torcem por mim.

Muito Obrigada!

A matemática é o alfabeto que Deus usou para escrever o Universo.

(Galileu Galilei, 1564-1642)

RESUMO

Os conceitos de vida saudável, recuperação ambiental, combustíveis e obtenção de produtos de alto valor agregado são assuntos que estão sempre sendo explorados. Em meio a todo este contexto, a utilização de microalgas vem tomando espaço e se destacando como a precursora de inúmeras matérias-primas e produtos com potencial para suprir este vasto mercado consumidor. Tendo em vista a obtenção de biomassa em sistema aberto, este trabalho tem por objetivo a modelagem matemática de crescimento da microalga da espécie Scenedesmus acuminatus. A unidade experimental utilizada para o desenvolvimento deste trabalho está localizada no Laboratório de Cultivo de Algas (LCA) - UFSC. Os cultivos tiveram o mesmo tempo de duração sendo executados em batelada com e sem aporte de CO₂. A modelagem consistiu no balanço individual de cada subsistema. Nas cinéticas de geração e consumo foram aplicados modelos conhecidos e consolidados pela literatura, em busca de melhor representar os fenômenos que acontecem durante o período reacional, em função dos componentes limitantes do processo. Os resultados mostraram-se satisfatórios, apresentando coeficientes de ajuste (R²) maiores que 0,8288 para todas as situações e representando bem as particularidades apresentadas pelos pontos experimentais. Variações paramétricas utilizando o modelo e as constantes cinéticas obtidas nos ajustes apresentaram um aumento teórico de 45,45 % na concentração final de biomassa para o cultivo 2, aumentando a largura da rampa de 1 para 2 m e 47,26 % para o cultivo 4 sob as mesmas condições. Ao duplicar a largura e comprimento da rampa, o cultivo 2 apresentou aumento de 139,67 % na concentração enquanto nestas mesmas condições, o cultivo 4 teve aumento previsto de 146,05 %. A partir do ajuste, conseguiu-se estabelecer a eficiência do tanque perante a rampa, como sendo 0,80 para as propriedades físicas do sistema e os dados experimentais fornecidos. Pode-se concluir que para que o sistema seja mais eficiente, ou seja, que a rampa domine o processo de crescimento, uma característica importante é a relação S/V e que esta deve ser otimizada.

Palavras-chave: Modelagem. Crescimento. Rampa.

ABSTRACT

Life healthy concept, environmental recuperation, fuel, obtaining high value products are subjects that are always being explored. In this context, the use of microalgae is taking space and standing out as the precursor of many materials and products that can potentially fill this vast consumer market. In order to obtain biomass into open system, this paper aims to mathematical modeling of growth of microalgae of the species Scenedesmus acuminatus. The experimental unit used for the development of this work is located in Algae Cultivation Laboratory (ACL) - UFSC. The experimental cultivation had the same execution period in batches with and without CO₂ addition. Modeling consisted of the individual balance of each subsystem. The kinetics of generation and consumption were applied known models and consolidated in literature in search of better represent the phenomena occurring during the reaction period, according to the limitation of the process components. The results were satisfactory with coefficients (R²) greater than 0.8287 for all situations and well represent the particularity indicated by the experimental points. Parametric variations showed an increase of 45.45 % in final concentration of biomass for cultivation 2, increasing the width of the ramp of 1 to 2 m and 47.26 % for cultivation 4 under the same conditions. Doubling the width and length of the ramp, cultivation 2 increase of 139.67 % in concentration as these same conditions, the cultivation 4 had an expected increase of 146.05 %. From fit, it was possible to establish the efficiency of the tank towards the ramp to be 0.80 for the physical properties of the system and provided experimental data. It can be concluded that for the system to be more effective, and the ramp dominates the growth process an important characteristic is the S/V ratio and that this must be optimized.

Keywords: Modeling. Growth. Ramp.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Taxa de produção do biocombustível (L/ha) provenientes de
microalgas e outras matérias-primas
Figura 2 - Fatores que contribuem para o crescimento e
desenvolvimento de microalgas
Figura 3 - Processos de conversão de energia a partir de microalgas 43
Figura 4 - Esquema simplificado da influencia dos principais parâmetros
que afetam a produtividade de microalgas 46
Figura 5 - Cultivo de Dunaliella salina em lagoas sem agitação no lago
Hutt na Austrália ocidental54
Figura 6 - Lagoa circular de agitador rotativo com cultivo de Chlorella
em Taipei, Taiwan55
Figura 7 – Representação esquemática de um <i>raceway</i> 56
Figura 8 - (a) Representação esquemática de um raceway acoplado a
uma termoelétrica fazendo a utilização dos gases de combustão. (b)
Raceway comercial da empresa Earthrise Farms, California, EUA. Área
de 150.000 m ² para a produção de Arthrospira com a utilização de pás
giratórias
Figura 9 - Sistema de cultivo do tipo inclinado
Figura 10 - (a) Representação esquemática de reator de placas planas
orientado de forma a aproveitar melhor a incidência de luz solar. (b)
reator do tipo <i>flat panel</i> embalado com plástico
Figura 11 – Reatores tubulares. (a) Reator tubular vertical. (b) Airlifit (c)
Coluna de bolhas MIT61
Figura 12 – (a) Melhor disposição para alocação de reatores tubulares
horizontais. (b) Reatores tubulares alocados paralelos ao chão
Figura 13 – (a) Representação esquemática do fotobiorreator <i>Biocoil</i> [®] .
(b) Biorreator do tipo <i>helical</i> 63
Figura 14– Fluxograma de representação geral dos balanços65
Figura 15 - Fluxograma simplificado das etapas do presente trabalho. 68
Figura 16 - Sistema de cultivo. (a) Bombas submersas no reservatório.
(b) Vista da entrada da rampa com a cobertura de acrílico
Figura 17 - (a) Sistema de cultivo. (b) Esquema simplificado
apresentando direcionamento de fluxo70
Figura 18 - Câmara utilizada para produção de curvas PxI74
Figura 19 - Curva de crescimento do micro-organismo em cultivo
descontinuo, representada em ordenadas lineares (A) e semilogarítmica
(B)
Figura 20 - Representação gráfica do modelo cinético de Monod 80

Figura 21 - Modelo CTMI calibrado para dados de Asterionella formosa Figura 22 – Esquema de organização das correntes de fluxo...... 85 Figura 23 - Estimativa de crescimento pela densidade celular. (a) Figura 24 - Estimativa de crescimento através da biomassa. (a) Cultivo Figura 25 - Dados de irradiância e temperatura durante o período experimental. (a) Cultivo 1. (b) Cultivo 2. (c) Cultivo 3. (d) Cultivo 4. Figura 26 - Turbidez em função do tempo. (a) Cultivo sem aporte de Figura 27 - pH em função do tempo. (a) Cultivo sem aporte de CO_2 . (b) Figura 28 - Relação percentual de CO₂ e pH. 102 Figura 29 - Condutividade em função do tempo. (a) Cultivos sem aporte de CO₂. (b) Cultivos com aporte de CO₂. 103 Figura 30 - Curva PxI - Scenedesmus acuminatus 104 Figura 31 - Coeficiente de ajuste do modelo aos dados experimentais (\mathbf{R}^2) em função da eficiência do tanque (β). (a) Cultivos sem aporte de Figura 32- Ajuste do modelo de crescimento – cultivo 1 109 Figura 33 – Ajuste do modelo de crescimento com efeito de temperatura Figura 34 - Ajuste do modelo de crescimento com efeitos de Figura 35- Comportamento do sistema. (a) Integral da irradiância. (b) Viscosidade. (c) Difusividade do CO2 em água. (d) Coeficiente convectivo de transferência de massa. (e) Concentração de CO₂ na entrada/saída do sistema e concentração de equilíbrio do CO2 com o meio líquido. (f) Massa de CO₂ transferida para o sistema durante o Figura 36 - Ajuste do modelo de crescimento - cultivo 2 115 Figura 37 - Ajuste do modelo crescimento com efeito de temperatura cultivo 2 116 Figura 38 - Ajuste do modelo de crescimento com efeitos de temperatura e irradiância – cultivo 2...... 116 Figura 39- Comportamento do sistema. (a) Integral da irradiância. (b) Viscosidade. (c) Difusividade do CO2 em água. (d) Coeficiente convectivo de transferência de massa. (e) Concentração de entrada/saída de CO2 do sistema e concentração de equilíbrio do CO2 com o meio

líquido. (f) Massa de CO₂ transferida para o sistema durante o período Figura 40 - Ajuste do modelo de crescimento – cultivo 3...... 120 Figura 41- Ajuste do modelo de crescimento com efeito de temperatura Figura 42 - Ajuste do modelo de crescimento com efeitos de temperatura e irradiância - cultivo 3...... 121 Figura 43 – Comportamento da cultura. (a) Integral da irradiância. (b) Viscosidade. (c) Difusividade do soluto CO₂ no solvente água em função da temperatura e viscosidade. (d) Coeficiente de convecção mássica. (e) Concentração de CO₂ na entrada/saída da rampa e concentração de CO₂ em equilíbrio com o meio líquido. (f) Massa de Figura 44 - Ajuste do modelo de crescimento - cultivo 4 125 Figura 45 - Ajuste do modelo de crescimento com efeito de temperatura Figura 46 - Ajuste do modelo de crescimento com efeitos de Figura 47- Comportamento da cultura para o cultivo 4. (a) Integral da irradiância. (b) Viscosidade. (c) Difusividade do CO₂ na água em função da temperatura e viscosidade. (d) Coeficiente convectivo de difusividade mássica. (e) Concentração de CO2 na entrada/saída do sistema e concentração de equilíbrio do dióxido de carbono com o meio líquido. (f) Massa de CO₂ transferida para o sistema durante o período reacional. Figura 48 - Ajuste do modelo de crescimento – cultivo 5...... 129 Figura 49- Ajuste do modelo de crescimento com efeito de temperatura Figura 50 - Ajuste do modelo de crescimento com efeitos de temperatura e irradiância - cultivo 5......130 Figura 51 – Comportamento da cultura. (a) Integral da irradiância. (b) Viscosidade. (c) Difusividade do CO2 na água. (d) Coeficiente convectivo de transferência de massa. (e) Concentração de CO₂ na entrada/saída da rampa e concentração de CO2 em equilíbrio com o meio líquido. (f) Massa de CO₂ transferida para o sistema durante o período reacional......131 Figura 52 - Irradiância e temperatura para o cultivo. (a) irradiância ambiente (medida horizontalmente com um sensor e corrigidos pelo cosseno do ângulo) e temperatura da cultura de Chlorella (densidade de biomassa de cerca de 10 g L^{-1}). (b) Irradiância e temperatura

considerada para o modelo no cultivo de 58 horas. (c) Ir	radiância e
temperatura considerada para o modelo no cultivo de 408 hor	as 136
Figura 53 - Unidade de produção	137
Figura 54 - Concentração de biomassa. (a) Cultivo de 58	horas. (b)
Cultivo de 408 horas	138
Figura 55- Modelo ajustado aos dados de Masojídek et al. (20	010) 139
Figura 56 - Determinação da eficiência do tanque	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais fontes de energia e de carbono em função dos
diferentes tipos de metabolismos de microalgas
Tabela 2 - Composição do meio MC-LCA-UFSC
Tabela 3 - Cultivos: Datas e condições71
Tabela 4 – Produtividade máxima e I _{ot} para curva PxI105
Tabela 5 - Resultados obtidos a partir da estimativa de correlações 105
Tabela 6- Condições iniciais e finais referentes ao cultivo 1 109
Tabela 7 - Constantes cinéticas referentes ao cultivo 1112
Tabela 8 - Condições iniciais e finais referentes ao cultivo 2 115
Tabela 9- Constantes cinéticas referentes ao cultivo 2 117
Tabela 10 - Condições iniciais e finais referentes ao cultivo 3 120
Tabela 11 - Constantes cinéticas referentes ao cultivo 3 122
Tabela 12- Condições iniciais e finais referentes ao cultivo 4 124
Tabela 13- Constantes cinéticas referentes ao cultivo 4126
Tabela 14 - Condições finais e iniciais referentes ao cultivo 5 128
Tabela 15 - Constantes cinéticas referentes ao cultivo 5 130
Tabela 16 - Variação paramétrica cultivo 2 133
Tabela 17 - Extrapolação das propriedades físicas do sistema para
estimativa de obtenção de biomassa para o cultivo 2133
Tabela 18 - Variação paramétrica cultivo 4134
Tabela 19 - Extrapolação das propriedades físicas do sistema para
estimativa de obtenção de biomassa para o cultivo 4134
Tabela 20 - Condições iniciais e finais de cultivo e propriedades físicas
do sistema137
Tabela 21 - Parâmetros ambientais relativos à Chlorella sp 138
Tabela 22- Ajuste do modelo considerando $\beta = 0,80$

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATP – Trifosfato de adenosina é um nucleotídeo responsável pelo armazenamento de energia.

NADPH – A nicotinamida adenina dinucleótido fosfato, trata-se de uma coenzima.

S/V - Razão superfície/volume.

LCA-UFSC – Laboratório de cultivo de algas da Universidade Federal de Santa Catarina.

LAFIC – UFSC – Laboratório de Ficologia.

PVC – Policloreto de Vinila

MC-LCA-UFSC – Meio de cultivo do Laboratório de Cultivo de Algas da Universidade Federal de Santa Catarina.

Lag – Fase de latência ou aclimatação.

Log – Fase exponencial de crescimento.

NTU - Unidades Nefelométricas de Turbidez.

P_{tot} – Fósforo Total.

UNISC – Universidade de Santa Cruz do Sul.

PxI – Curva fotossíntese irradiância.

DBO – Demanda biológica de oxigênio.

CTMI – Modelo Cardinal de Temperatura.

NOMENCLATURA

У	Concentração da variável de estado no biorractor:	-
r _{geração}	Velocidade de geração do componente	-
r _{consumo}	Velocidade de consumo do componente	-
D	representado pela variável de estado; Vazão específica de alimentação;	-
Y _e	Concentração na alimentação;	-
V	Volume de controle;	-
γ	Relação entre a vazão de alimentação e	-
Ы	Produção primária líquida	mg O ₂ I ⁻¹
	Ovigânio dissolvido final	mg $O_2 L$
OD:	Oxigênio dissolvido inicial	mg $O_2 L$
P	Respiração	mg $O_2 L$
DD	Produtividada primária	mg $O_2 L$
PB _c	Produtividade primária em função de carbono	$mg C L^{-1}$
Chl-a:	Clorofila extraída	mg_1 Chl- α L
tern	Tempo de exposição à irradiância	h
$\eta_{(x,y)}$	Coeficiente de correlação entre duas propriedades	-
Cov(X,Y)	Covariância, calculada como a média dos produtos dos desvios para cada par de pontos de dados	-
θ_x	Desvio padrão para o conjunto de dados	-
θ_y	Desvio padrão para o conjunto de dados y	-
n	variável que designa o limite superior, que neste caso corresponde ao número de medidas experimentais	-
i	Índice do somatório que varia de 1 a n	-

	segundo os números inteiros;	
x _i	Valor pertencente ao conjunto de dados x correspondente a ordem do índice do somatório	-
yi	Valor pertencente ao conjunto de dados y correspondente a ordem do índice do somatório;	-
$\overline{\mathbf{X}}$	Média dos pontos experimentais para o conjunto de dados x;	-
$\overline{\mathrm{Y}}$	Média dos pontos experimentais para o conjunto de dados y;	-
μ	Velocidade específica de crescimento	h^{-1}
$\mu_{\rm m}$	Velocidade máxima específica de crescimento	h^{-1}
Х	Concentração de células	$g L^{-1}$
X _m	Concentração máxima de células	$g L^{-1}$
Y _(X/S)	Massa de células formada por massa de	$g g^{-1}$
X	Concentração final de células	σ I ⁻¹
X ₁ X ₀	Concentração inicial de células	σ L ⁻¹
So	Concentração inicial de nutrientes	σL^{-1}
S_{ϵ}	Concentração final de nutrientes	$g L^{-1}$
I	Irradiância incidente	$u mol m^{-2} s^{-1}$
Lot	Irradiância ótima	$mg O_2 g^{-1} h^{-1}$
T _{opt}	Temperatura ótima para o crescimento de micro-organismos	°C
T _{max}	Temperatura máxima para o crescimento de micro-organismos	°C
$\mathrm{T}_{\mathrm{min}}$	Temperatura mínima para o crescimento de microorganismos	°C
Т	Temperatura incidente	°C
Xe	Concentração de células na entrada da	σ L ⁻¹
110	rampa	5-
х	Concentração de células no tanque	g L ⁻¹
t	Тетро	5 S
Vmed	Velocidade média	$m s^{-1}$
H _{lam}	Altura da lâmina de água	m
14111		

L _{lam}	Largura da lâmina	m
C _{lam}	Comprimento da lâmina	m
Vol	Volume do tanque	
Se	Concentração do nutriente na entrada da	g L ⁻¹
	rampa	
S	Concentração do nutriente na saída da	$g L^{-1}$
	rampa	
Н	Constante de Henry	MPa
X2	Fração de CO ₂ em equilíbrio com o	
	meio líquido	
y ₂	Fração de CO ₂ em equilíbrio com o ar	
Р	Pressão total do sistema	MPa
mols _{CO2}	Concentração molar de CO ₂	$mol L^{-1}$
k _L	Coeficiente convectivo de transferência	$\mathrm{m \ s}^{-1}$
	de massa	_
D _{AB}	Coeficiente de difusão mássica do soluto	$m^2 s^{-1}$
	A no solvente B	
$\phi_{\rm B}$	Parâmetro de associação para o solvente	
M _B	Peso molecular do solvente	g mol ⁻¹
V _A	Volume molal do soluto no ponto	cm ³ gmol ⁻¹
	normal de ebulição	
visc _B	Viscosidade da solução	cP
$visc(T_K)$	Viscosidade em função da temperatura	Pa s
Ce	Concentração de CO ₂ na entrada da	$g \operatorname{CO}_2 L^{-1}$
	rampa	
С	Concentração de CO ₂ na saída da rampa	$g \operatorname{CO}_2 L^{-1}$
β	Eficiência do tanque perante a rampa	
μ_{maxS}	Velocidade específica máxima efetiva	h^{-1}
	de crescimento com relação ao nutriente	
μ_{maxC}	Velocidade específica máxima efetiva	h^{-1}
	de crescimento com relação a CO ₂	
k _C	Constante de meia saturação em função	$g \operatorname{CO}_2 \mathrm{L}^{-1}$
	de CO ₂	
C _{CO2} *	Concentração de CO_2 em equilíbrio com	$g \operatorname{CO}_2 \mathrm{L}^{-1}$
	o meio liquido	

1. INTRODUÇÃO	33
1.1 OBJETIVOS	34
1.1.1 Objetivo Geral	34
1.1.2. Objetivos Específicos	34
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	37
2.1 MICROALGAS: PANORAMA DA ATUALIDADE CARACTERÍSTICAS	E 37
2.1.1 Evolução histórica	37
2.1.2 Evolução econômica	38
2.2 CARACTERÍSTICAS E METABOLISMO	40
2.3. APLICAÇÕES	42
2.3.1 Biomassa e conversão de energia	42
2.3.2 Aplicações ambientais	44
2.4.2.1 Gases de combustão: CO2 como nutrientes para microalgas	44
2.4.2.2 Nitrogênio e fósforo de águas residuais como nutrientes pricroalgas	para 45
2.3.4 Aquicultura e ração animal	46
2.4 FATORES QUE AFETAM O CRESCIMENTO MICROALGAS	DE 46
2.4.1 Nutrientes	. 47
2.4.2 Luminosidade	48
2.4.3 Temperatura	49
2.4.4 Carbono	50
2.4.5 Oxigênio	. 51
2.4.6 Agitação/mistura	52
2.4.7 Contaminação	. 53
2.5 SISTEMAS PARA CULTIVO DE MICROALGAS	53
2.5.1 Sistemas abertos	. 53

SUMÁRIO

2.5.1.2 Lagoas circulares com agitadores rotativos	55
2.5.1.3 Raceways	55
2.5.1.4 Cultivo em rampa ou thin-layer cascade	57
2.5.2 Sistemas fechados	58
2.5.2.1 Placas planas (<i>flat panel</i>)	59
2.5.2.2 Tubulares	60
2.5.3 Tubular – Serpentina	63
2.6 MODELAGEM MATEMÁTICA	64
2.6.1 Elaboração de balanços diferenciais	65
3. MATERIAL E MÉTODOS	67
3.1 PARTE 1 – EXPERIMENTAL	68
3.1.1 Sistema de produção de microalgas	68
3.1.1.1 Inóculo	
3.1.1.2 Meio de cultivo	70
3.1.1.3 Cultivo batelada	71
3.1.2 Parâmetros de estimativa de crescimento	71
3.1.2.1 Densidade celular (células mL ⁻¹)	72
3.1.3 Parâmetros físico-químicos:	72
3.1.3.1 pH	72
3.1.3.2 Temperatura (°C)	
3.1.3.3 Irradiância (µmol m ⁻² s ⁻¹)	73
3.1.3.4 Turbidez (NTU)	73
3.1.3.5 Condutividade (mS cm ⁻¹)	73
3.1.4 Assimilação de nutrientes	73
3.1.4.1 Fósforo Total (Ptot)	73
3.1.5 Eficiência fotossintética	73
3.1.6 – Determinação dos valores de correlação entre celular/Biomassa/Turbidez	Densidade 75
3.2 PARTE 2 – MODELAGEM MATEMÁTICA	77

3.2.1 Wolfram Mathematica [®]	
3.2.2 Modelo de crescimento celular	
3.2.2.1 Modelo de Monod	
3.2.2.3 Modelo de luminosidade	82
3.2.2.4 Modelo temperatura	83
3.2.3 Elaboração dos balanços diferenciais	
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS	93
4.1.1 Parâmetros de crescimento e condições ambientais	
4.1.1.1 Relações indicativas de biomassa e densidade celular	
4.1.2 Parâmetros físico químicos	100
4.1.2.1 pH	100
4.1.2.2 Condutividade elétrica	102
4.1.3 Eficiência fotossintética (Curva PxI)	104
4.1.4 Correlação entre Densidade celular/Biomassa/Turbidez	z 105
4.2 RESULTADOS da MODELAGEM	106
4.2.1 Determinação da eficiência do tanque	106
4.2.2 Ajuste do modelo aos dados experimentais de cultivo	108
4.2.2.1 Cultivo 1	109
4.2.2.2 Cultivo 2	114
4.2.2.3 Cultivo 3	119
4.2.2.4 Cultivo 4	124
4.2.2.5 Cultivo 5	128
4.2.3 Variação paramétrica e relação com a concentra biomassa	ação de 132
4.2.4 Ajuste do modelo com dados da literatura	135
5. CONCLUSÕES	143
6 SUGESTÕES PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA	145
7. REFERÊNCIAS	147

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos microalgas vêm sendo estudadas e se mostrando úteis em uma ampla gama de aplicações. A biomassa de microalgas é citada como fonte importante de produtos, como rações para animais aquáticos (PAUW; MORALES; PERSOONE, 1984; MATA; MARTINS; CAETANO, 2010), suplementos alimentares humanos, produtos farmacêuticos (PULZ; GROSS, 2004; MATA; MARTINS; CAETANO, 2010; DEL CAMPO; GARCÍA-GONZÁLEZ; GUERRERO, 2007), pigmentos, produtos de maior valor agregado (PULZ; GROSS, 2004), mitigação de CO₂ (BRUNE; LUNDQUIST; BENEMANN, 2009; CHEAH et al., 2015), tratamento de águas residuais (LEE; LEE, 2001), produção de combustíveis (CHISTI, 2007; MATA; MARTINS; CAETANO, 2010), tratamento de gases de combustão (BILANOVIC et al. 2008), além da bioremediação de metais pesados (KUMAR et al., 2015).

Em função de todas estas aplicações, uma série de biorreatores tem sido estudada para melhor atender as necessidades de cada tipo de processo. Os reatores fechados proporcionam maior controle sobre a cultura e evitam a contaminação, porém, apresentam maior custo operacional e de implantação. Os do tipo aberto apresentam maior capacidade operacional, menor custo de processo, mas, estão expostos à amplitude térmica e contaminação (POSTEN, 2009; XU et al., 2009; UGWU; AOYAGI; UCHIYAMA, 2007; TREDICI, 2004).

Em função de todas as aplicações possíveis, visando à obtenção de biomassa para diversas utilizações, estudos mais apurados de crescimento de microalgas foram realizados em fotobiorreator do tipo aberto. Desta forma, a elaboração de um modelo de crescimento que responda dinamicamente às mudanças que a cultura está submetida é uma maneira de otimizar e prever o crescimento em função das variações operacionais do fotobiorreator, buscando maior produtividade de biomassa.

O objetivo da modelagem matemática do sistema é representar de maneira simples e concisa os fenômenos envolvidos no crescimento destes micro-organismos através de modelos e relações de equilíbrio. As principais variáveis envolvidas, que limitam e simultaneamente contribuem para o processo de crescimento são: nutrientes, irradiância, temperatura e CO₂, e suas variações ao longo do tempo. Acoplar estas variáveis em um modelo único que atenda as limitações e que contribua para o melhoramento do sistema em busca de melhores condições de cultivo é a razão para o desenvolvimento deste estudo.

Este trabalho conta com uma ampla revisão bibliográfica, onde inicialmente foram explanados os aspectos de evolução da utilização de microalgas, além do panorama econômico da atualidade. Os fatores que influenciam diretamente o crescimento de microalgas, os principais tipos de reatores utilizados para o seu cultivo e suas principais variações, além de uma explanação sobre modelagem matemática.

A metodologia foi dividida em duas partes. A primeira consiste na apresentação do sistema e técnicas experimentais utilizadas para avaliar o crescimento de *Scenedesmus acuminatus*. A segunda conta com a apresentação de todos os modelos utilizados seguido do balanço para cada uma das variáveis de estado.

Os resultados consistem na análise dos dados experimentais, discussão e justificativa dos principais aspectos envolvidos. Concluindo o estudo, ocorre a validação do modelo frente aos dados experimentais além da comparação de variações paramétricas.

A modelagem do sistema de cultivo foi desenvolvida no Laboratório de Sistemas Porosos (LASIPO) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina. O cultivo de microalgas foi desenvolvido no Laboratório de Cultivo de Algas (LCA) do Departamento de Aquicultura, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Modelar matematicamente o cultivo de microalgas em sistema tipo rampa em função das condições operacionais, com o intuito de fornecer subsídios para a otimização do processo.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Detalhar o perfil de crescimento das microalgas em função do tempo e dos fatores limitantes aos quais a cultura está exposta;
- Caracterizar o crescimento das microalgas nos períodos mais desfavoráveis;

- Desenvolver balanços diferenciais para cada um dos subsistemas em questão, de forma a preservar o caráter conjugado das partes presentes no processo;
- Considerar cinéticas de geração e consumo dos elementos intervenientes na produção das microalgas;
- Estabelecer um modelo que descreva o comportamento de crescimento das microalgas em função da disponibilidade de nutrientes;
- Estabelecer fatores de redução na cinética ótima de crescimento de forma a considerar o histórico de temperaturas e irradiância incidentes sobre o sistema;
- Descrever o processo de crescimento dos micro-organismos em função do nutriente limitante (fósforo) em um sistema saturado de CO₂;
- Realizar simulações de rampas com diferentes comprimentos e larguras visando determinar o impacto sobre a produção de biomassa;
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MICROALGAS: PANORAMA DA ATUALIDADE E CARACTERÍSTICAS

2.1.1 Evolução histórica

O primeiro registro de cultura em larga escala de microalgas aconteceu no início da década de 60 no Japão pela empresa *Nihon Chlorella*, com a cultura de *Chlorella*. Porém, o interesse no uso de microalgas para a geração de energia renovável aumentou de forma evidente na década de 70, durante a primeira crise do petróleo (SPOLAORE et al., 2005).

Entre os anos de 1978 e 1996, a secretaria de desenvolvimento de combustíveis do Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) financiou um programa para desenvolver combustíveis renováveis a partir de algas. O objetivo deste estudo foi a utilização de algas com alto valor lipídico, utilizando CO₂ proveniente de resíduos de termoelétricas a carvão (SHEEHAN et al., 1998).

Nos anos de 1987 a 1990, foram operadas no Novo México lagoas de altas taxas. Este estudo proporcionou concluir que o uso de microalgas para a produção de biodiesel a baixo custo foi tecnicamente viável, mas que ainda precisa de aprimoramento para que possa tornarse competitivo no mercado. O segundo objetivo deste programa foi a procura de variabilidade genética. No ano de 1995, o orçamento destinado a este programa foi reduzido e descontinuado e os estudos não passaram de preliminares (SHEEHAN et al., 1998).

Devido ao aumento do preço do petróleo bruto, a busca pela redução da emissão de poluentes e por fontes de energia renováveis, várias empresas se interessaram e passaram a estudar a produção de biodiesel utilizando microalgas. Desde então, diversas empresas tem entrado neste nicho de mercado, oferecendo fotobiorreatores com projetos otimizados para cultivar microalgas (MATA; MARTINS; CAETANO, 2010).

Atualmente, microalgas são vistas como fonte de matéria-prima para diversas aplicações tornando-se alvo de investimentos de organizações privadas e públicas visando tornar seus produtos economicamente viáveis e competitivos (MATA; MARTINS; CAETANO, 2010).

De acordo com Rosenberg et al. (2008), muitas pesquisas têm focado em aplicar métodos de engenharia metabólica e engenharia genética a fim de desenvolver organismos otimizados ou modificar os organismos existentes com vistas para alta produtividade de biomassa.

Os autores acrescentam que a transformação genética ocorreu com apenas algumas espécies, porém, o acervo de espécies com possibilidade de transformação está em constante expansão.

Na atualiadade, vários autores abordam o tema de engenharia genética, que está sendo empregado para reforçar o acúmulo de lípidos em microalgas (ACHITOUV; METZGER; RAGER 2004; COURCHESNE; PARISIEN; WANG; LAN, 2009 apud BHOWMICK; KODURU; SEN, 2015).

Considerando abordagens de engenharia em combinação com biologia de sistemas algais, existem uma série de estratégias emergentes visando o excesso de produção lipídica em microalgas que valem a pena ser discutidas e trabalhadas sem comprometer a qualidade, e o rendimento de biomassa (DUNAHAY; JARVIS; ZEILER; ROESSLER; BROWN, 1992 apud BHOWMICK; KODURU; SEN, 2015).

Além de possíveis modificações genéticas (BHOWMICK; KODURU; SEN, 2015), tem-se buscado aprimorar fotobiorreatores e técnicas de fornecimento das melhores condições de cultivo, para que estes micro-organismos possam ter a sua produção maximizada com o menor custo envolvido (XU et al., 2009).

2.1.2 Evolução econômica

Diversos processos estão sendo utilizados e estudados visando o melhoramento do cultivo de microalgas a fim de obter biomassa para geração de combustíveis, estes, visam à melhoria da eficiência do processo e uma possível comercialização (NOUREDDINI; HARKEY; MEDIKONDURU, 1998).

A ideia de usar óleo vegetal como substituto de diesel é antiga e tem sido examinada por muitos pesquisadores. Embora alguns testes mostrem-se satisfatórios, a longo prazo conduzem a graves problemas mecânicos ao entrar em contato com o motor, devido ao atrito, altas temperaturas, propriedades físicas dos componentes gerados, além da combustão incompleta (RYAN; DODGE; CHALLAN, 1984, apud NOUREDDINI; HARKEY; MEDIKONDURU, 1998). Devido a esta série de problemas, precisam ser melhorados.

Algumas espécies de plantas apresentam teor de óleo mais elevado que outras, mas bem inferiores ao que é apresentado por algumas espécies de algas. Tomando por exemplo uma plantação de palma (que apresenta alto rendimento de óleo), 24 % do total de sua área cultivada teriam de ser dedicada para atender apenas 50 % do combustível necessário para o seu transporte. No caso das algas, 1 a 3 % da área total de sua cultura seria suficiente para a produção de biomassa satisfazer 50 % das necessidades de combustível necessário para o transporte (CHISTI, 2007).

Dentre as microalgas, teores de óleo entre 20-50% são bastante comuns. A produtividade de óleo depende da taxa de crescimento e da fração lipídica da biomassa (CHISTI, 2007). Na Figura 1 é apresentado um comparativo da taxa de produção de biocombustíveis em (L/ha) de algumas fontes de biodiesel.

Figura 1- Taxa de produção do biocombustível (L/ha) provenientes de microalgas e outras matérias-primas.



Fonte: Adaptado de Maity (2014).

A Figura 1 indica que a taxa de produção (L/ha) de óleo proveniente de microalgas é mais elevada que outras matérias-primas tais como palma, coco, o abacate e canola (MAITY, 2014).

Os autores Mata, Martins e Caetano (2010) apresentam em seu estudo inúmeras espécies de microalgas marinhas e de água doce, evidenciando as diferenças significativas entre as várias espécies existentes e o seu teor de óleo, que pode atingir 75 % em peso de biomassa seca. Algumas espécies de microalgas podem ser induzidas a acumular altas quandidades de lipídios, de forma a aumentar significativamente o rendimento de óleo. Assim, o teor médio pode variar entre 1 e 70 % e sob certas condições pode atingir até 90 % da massa seca desde que seu cultivo seja sistematizado, em condições apropriadas e com um planejamento específico (LI et al., 2008; CHISTI, 2007; SPOLAORE et al., 2006 apud MATA; MARTINS; CAETANO, 2010).

2.2 CARACTERÍSTICAS E METABOLISMO

Microalgas são micro-organismos procariotos ou eucariotos fotossintéticos, que podem crescer e viver em condições adversas, devido à sua estrutura unicelular ou multicelular simples. Estes estão presentes em todos os ecossistemas terrestres, não apenas em ambientes aquáticos (MATA; MARTINS; CAETANO, 2010).

Andrade e Costa (2008), Chisti (2007) e muitos outros autores definem microalgas como micro-organismos fotossintéticos, que armazenam energia solar, convertendo-a em energia biológica. Desta forma, combinam água e dióxido de carbono atmosférico para produzir biomassa, (polissacarídeos, proteínas, lipídios e hidrocarbonetos), que são base de inúmeras cadeias tróficas nos ambientes aquáticos.

A energia produzida é absorvida por organismos do segundo nível trófico (consumidores primários), dando continuidade a cadeias alimentares aquáticas, além de ser utilizada na produção de biocombustíveis (CHISTI, 2007; RÍOS et al., 2013), suplementos alimentares. fármacos. (DEL CAMPO: GARCÍA-GONZÁLES: GUERRERO. 2007, MATA; MARTINS; CAETANO, 2010). cosméticos, nutrição animal, humana (SPOLAORE et al., 2006), pigmentos, sequestradores e reintegradores de CO₂ da atmosfera na cadeia reacional (BILANOVIC; HOLLAND; ARMON, 2012), tendo em vista que estes micro-organismos são responsáveis por pelo menos 60 % da produção primária de oxigênio da Terra (CHISTI, 2007). Na Figura 2 é apresentado um esquema simplificado dos fatores que contribuem para o crescimento e desenvolvimento de microalgas.

Figura 2 - Fatores que contribuem para o crescimento e desenvolvimento de microalgas.



Fonte: Adaptado de Alcántara; Garcia-Encina; Munõz (2013).

Observa-se na Figura 2 que o meio reacional é simples e para que o crescimento ocorra de forma desejada, às condições as quais o meio está sendo submetido são estritamente importantes. Onde se faz necessário o fornecimento de nutrientes como (C, N, P), irradiância e CO_2 , que é utilizado na fotossíntese liberando O_2 . Estes fatores irão contribuir significativamente para o aumento ou redução da espécie (ALCÁNTARA; GARCIA-ENCINA; MUNÕZ, 2013).

De acordo com Raven et al. (2005) apud Schmitz, Dal magro e Colla (2012), e Tomaselli (2004) as espécies existentes foram separadas em classes, sendo classificadas por diversos critérios como pela pigmentação, natureza química, ciclo de vida e estrutura celular. As principais classes em termos de abundância são:

- Diatomáceas (Bacillariophyceae): é considerada a classe que domina os oceanos, podendo ser encontrada em ambientes de água doce. Apresenta sílica como constituinte da parede celular;
- Algas Verdes (Chlorophyta): são encontradas em sua grande maioria em meio marinho ou em água doce. Sua produção energética acontece principalmente na forma de amido;
- Cianobactérias (Cyanophyta): conhecidas por desempenhar papel importante na atmosfera – fixação de oxigênio. Podendo ser encontrada em diversos ambientes;
- Dinoflagelados (Dinophyta): são micro-organismos eucariotos predominantes em ambientes marinhos. Apresentam elevada diversidade de interações bióticas, o que os torna de grande importância para a ecologia local.

Para que possam se desenvolver, se adaptar e gerar biomassa, microalgas dependem da disponibilidade de carbono e fonte de luz para realizar a fotossíntese (MOHEIMANI, 2005).

Algumas espécies podem assumir diversos metabolismos, pois possuem capacidade de produzir um desvio metabólico de suas funções internas como uma resposta das alterações das condições ambientais as quais estão expostas (CHOJNACKA; MARQUEZ-ROCHA, 2004 apud MATA; MARTINS; CAETANO, 2010). As principais fontes de energia e carbono para microalgas em função do metabolismo estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais fontes de energia e de carbono em função dos diferentes tipos de metabolismos de microalgas.

Metabolismo	Fonte de energia	Fonte de carbono	Exemplo
Fotoautotrófico	Luz	Inorgânico	Cyanobacteria
Heterotrófico	Orgânico	Orgânico	E. coli
Fotoheterotrófico	Luz	Organico	Bactérias verdes fotossintéticas
Mixotróficas	Luz e orgânico	Inorgânica e Orgânica	Chlorella

Fonte: Adaptado de Chojnacka; Marques-rocha (2004).

Algumas microalgas podem se desenvolver metabolizando carbono orgânico e/ou inorgânico, sendo dependente de uma fonte de iluminação ou do próprio carbono orgânico. Para que o cultivo se desenvolva da melhor maneira é necessário o conhecimento prévio do metabolismo do micro-organismo a ser utilizado (CHOJNACKA; MARQUEZ-ROCHA, 2004).

2.3. APLICAÇÕES

Microalgas são organismos versáteis, sendo que algumas espécies apresentam elevados teores de óleo, que com o passar do tempo vem apresentando muitas funcionalidades. A seguir são apresentadas as que mais se destacam.

2.3.1 Biomassa e conversão de energia

O carbono proveniente da biomassa pode ser convertido em produtos sólidos, líquidos e gasosos por diferentes processos. A utilização de biomassa está crescendo e atualmente ocupa a quarta posição entre as fontes primárias de energia, como o carvão, petróleo e gás natural, atendendo aproximadamente 14 % do total de energia consumida no mundo (EMAMI-TABA et al., 2013). Vonshak (1990) apud Amin (2009) citam algumas vantagens referentes ao cultivo de microalgas para produção de biomassa, são elas:

- Sistema eficiente à captação de energia para a produção de compostos orgânicos;
- Indução à produção de compostos comercialmente valiosos como proteínas, hidratos de carbono, lípidos e pigmentos;
- Sequestro de carbono;
- Sistemas de produção de biomassa são adaptados a vários níveis de operacionais ou tecnológicos, onde pode-se encontrar cultivos muito simples até os mais sofisticados.

A biomassa proveniente de microalgas apresentam algumas particularidades por possuirem elevados teores de água (PATIL; TRAN; GISELROD, 2008) e nem todos os processos de conversão de energia podem ser diretamente aplicados (McKENDRY, 2001). Na Figura 3 é apresentado um fluxograma com os principais processos envolvidos para a conversão de energia a partir de microalgas.

Figura 3 - Processos de conversão de energia a partir de microalgas.



Fonte: Amin (2009).

Observa-se que a conversão de biomassa em combustíveis acontece por dois grandes grupos: a conversão termoquímica, que se divide em 4 processos; e a conversão bioquímica que se divide em 2 processos. Cada um desses processos de conversão irá originar combustíveis com diferentes características (MCKENDRY, 2003 apud AMIN, 2009). A seguir são apresentadas as características de cada processo. A **gaseificação** gera gás de síntese por meio de oxidação parcial com o ar, oxigênio e/ou vapor (TSUKAHARA; SAWAYAMA, 2005). Convertendo biomassa em gás de baixo poder calorífico com componentes como H_2 , CH_4 , CO_2 e amoníaco (AMIN, 2009; McKENDRY, 2004).

A **liquefação** converte substâncias de estado gasoso para líquido. Neste caso, obtem-se óleo pesado ou de material alcatroado com rendimento de 35,6 % (AMIN, 2009).

O processo de **pirólise** consiste na conversão de biomassa em biocombustíveis, carvão vegetal e frações gasosas devido ao aquecimento da biomassa, na ausência de ar (MIAO; WU; YANG, 2003, McKENDRY, 2001).

A **hidrogenação** é uma reação de redução que consiste na adição de moléculas de hidrogênio às ligações duplas, para saturar compostos orgânicos (AMIN, 2009).

O etanol proveniente da **fermentação** de microalgas pode ser utilizado como combustível (100 % álcool) ou associada à gasolina (AMIN, 2009).

A **transesterificação** gera biodiesel, sua conversão pode atingir índices iguais ou superiores a 98 %, e pode ser uma alternativa ao uso de diesel para motores, sendo bastante semelhante ao diesel convencional (NOUREDDINI; HARKEY; MEDIKONDURU, 1998; AMIN, 2009).

2.3.2 Aplicações ambientais

A utilização de microalgas pode ser ambientalmente sustentável se combinada a processos relacionados a águas residuais e tratamento dos gases de combustão (BILANOVIC et al., 2008).

2.4.2.1 Gases de combustão: CO2 como nutrientes para microalgas

A mitigação biológica do CO_2 tem atraído muita atenção nos últimos anos, uma vez que conduz à produção de energia através da biomassa e o processo de fixação que ocorre através da fotossíntese (PULZ; GROSS, 2004).

Estudos realizados com algas verdes *Chlorophyta* mostraram-se capazes de fixar CO_2 durante a captura de energia solar com uma eficiência de 10-50 vezes maior do que o das plantas terrestres. Cepas de *Chlorella* de águas termais também se mostraram tolerantes a temperaturas de até 42 °C, para a fixação de gases residuais contendo até 40 % de CO_2 (MORAIS; COSTA, 2007).

2.4.2.2 Nitrogênio e fósforo de águas residuais como nutrientes para microalgas

O tratamento de águas residuais pode ser bastante promissor para o crescimento microalgal combinado com limpeza biológica, pois, permite a nutrição de microalgas e minimiza a eutrofização em ambiente aquático (MATA; MARTINS; CAETANO, 2010).

Estudos na área mencionam a utilização de *C. vulgaris* para a remoção de nitrogênio e fósforo de águas residuais com uma eficiência de 72 % para o nitrogênio e 28 % de fósforo (LEE; LEE, 2001).

Cianobactérias foram relatadas como sendo eficazes para a utilização voltada ao tratamento de poluentes orgânicos e águas residuárias indústriais (HARUN et al., 2009).

2.3.3 Química fina e compostos bioativos

Estudos aprofundados voltados para compostos bioativos apresentam bons resultados, através do isolamento de compostos importantes provenientes da biomassa (BARROW; SHAHIDI, 2008 apud MATA; MARTINS; CAETANO, 2010).

A partir de *Arthrospira* sp. esteróis podem ser isolados, estes são responsáveis por aumentar a ativação celular, vascular e cardiovascular e assim, facilitar a prevenção de doenças (BARROW; SHAHIDI, 2008 apud MATA; MARTINS; CAETANO, 2010).

Muriellopsis sp. é capaz de acumular elevados níveis de carotenóides que podem ser utilizados para a prevenção e tratamento de doenças degenerativas (DEL CAMPO; GARCÍA-GONZÁLES; GUERRERO, 2007).

Spirulina sp. é cultivada para uso como alimento saudável, pois, estimula o sistema imunológico, ajuda a evitar tanto a infecção viral como o câncer. Além disso, apresenta elevado teor de proteínas.

A astaxantina produzida a partir de *H. pluvialis* (1,5-3 % de massa seca) possui um alto valor de carotenoides e pode ser utilizada para atividades anticancerígenas e redução de doenças neurodegenerativas (Parkinson e Alzheimer) (BARROW; SHAHIDI, 2008 apud MATA; MARTINS; CAETANO, 2010).

2.3.4 Aquicultura e ração animal

Microalgas têm sido utilizadas como fonte de alimentação e aditivo na criação comercial de muitos animais. Em geral, as algas devem ser não tóxicas, de tamanho aceitável para a ingestão e com constituintes bioquímicos suficientes (PAUW; MORALES; PERSOONE, 1984; MATA; MARTINS; CAETANO, 2010).

2.4 FATORES QUE AFETAM O CRESCIMENTO DE MICROALGAS

De maneira geral, muitos fatores estão envolvidos no crescimento, sendo este resultado das condições presentes no momento. Não se trata de um mecanismo simples, mas de um processo que apresenta muitas variáveis que estão envolvidas e atuam de maneira dinâmica simultaneamente (PEREIRA, 2014). Na Figura 4 é apresentado um esquema com os principais parâmetros que afetam a produtividade de microalgas em sistemas de cultivo aberto.

Figura 4 - Esquema simplificado da influencia dos principais parâmetros que afetam a produtividade de microalgas



Fonte: Grima; Acie; Chisti (1999) apud adaptado de Pereira (2014).

Conforme apresentado, pode-se observar que todos os fatores recaem sobre a taxa de crescimento, desta forma, esta se torna o somatório do conjunto de condições estabelecidas durante todo o período experimental (PEREIRA, 2014).

Borowitzka (1998) apud Moheimani (2005) divide os fatores envolvidos no crescimento em três grupos. Os fatores abióticos que estão diretamente relacionados com a quantidade e a qualidade de subsídios fornecidos aos micro-organismos, os fatores bióticos que estão relacionados com a concorrência de sobrevivência com relação a outros micro-organismos e os fatores operacionais, ligados às condições que são fornecidas aos micro-organismos.

A seguir serão apresentados alguns desses fatores, os considerados mais importantes.

2.4.1 Nutrientes

Algas são organismos fotossintéticos, portanto utilizam energia da luz para a conversão em energia química, para a fixação do carbono e para a produção de compostos inorgânicos necessários para suas necessidades nutricionais. Os compostos que mais influenciam o seu crescimento são nitrogênio, carbono e fósforo sendo que cada espécie possui sua própria concentração ótima de cada nutriente. O excesso ou a limitação destes pode alterar a composição orgânica da microalga, alterando o seu metabolismo lipídico (MOHEIMANI, 2005).

O **nitrogênio** representa cerca de 7-10 % da massa seca da célula, é um representante essencial e funcional em células de algas (GROBBELAAR, 2004). A sua privação causa aumento do conteúdo lipídico na maioria das espécies. Mesmo em circunstâncias onde a concentração celular de nitrogênio está abaixo de um valor limiar, a taxa fotossintética continua de forma reduzida, não é extinta, embora afetada. (MOHEIMANI, 2005).

Estirpes de *Dunaliella* apresentaram acúmulo de grandes quantidades de glicerol juntamente com o aumento de mono, di e polissacarídeos. Além disso, afirmaram que a síntese de lipídios neutros ou hidratos de carbono em condições limitadas de nitrogênio é espécieespecífica e sua significância fisiológica não é clara (BOROWITZKA; BOROWITZKA, 1988 apud GROBBELAAR, 2004).

Estudos de Zhekisheva et al. (2002) apresentaram resultados que relatam que *Haematococcus pluvialis* sob privação de nitrogênio apresentam os processos de produção de astaxantina e ácidos graxos

(ácido oleico triacilgliceróis) interligados, e que para manter os níveis de astaxantina elevados os de ácidos graxos também devem ser mantidos.

O **fósforo** tem um papel importante para o metabolismo celular e regulação de microalgas, pois envolve a produção de enzimas, fosfolipídios fornecendo energia para AMP, ADP e ATP (BEARDALL; STOJKOVIC, 2006).

A única fonte de **carbono** disponível para o crescimento de microalgas é a fotossíntese, sendo que a maioria das culturas tem limitação de carbono (BOROWITZKA, 1998 apud MOHEIMANI, 2005).

Além de nitrogênio, fósforo e carbono, outros nutrientes afetam significativamente o crescimento e metabolismo microalgal. Nutrientes como magnésio e vários cátions (Mg^{+2} , K^+ e Ca⁺²) mostram decréscimo no crescimento de microalgas quando limitados (DROOP, 1973 apud MOHEIMANI, 2005).

2.4.2 Luminosidade

O efeito da luminosidade no cultivo de microalgas é de extrema importância, especialmente em sistemas de cultivo a céu aberto. Este parâmetro influencia diretamente no crescimento e no desempenho de organismos fotossintéticos (MOHEIMANI, 2005).

A reação química que descreve o processo fotossintético de maneira simplificada está apresentada pela Equação 1.

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{Energia \ lumin \ osa} C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \tag{1}$$

A reação acontece de maneira direta, necessitando apenas de energia luminosa para que ocorra. Onde 6 mols de CO_2 reagem com 6 mols de H_2O gerando matéria orgânica e 6 mols de O_2 (MIRÓN et al., 2002).

Como mecanismo para reduzir sobre si o efeito da intensidade luminosa, microalgas aumentam o teor de clorofila e outros pigmentos fotossintéticos que servem como agentes protetores. Quando submetidos à exposição luminosa, os micro-organismos podem entrar em um ciclo de stress e reduzir a sua produtividade (HU, 2004).

De acordo com Friedman et al. (1991) apud Hu (2004), altas intensidades de luz tendem a aumentar a produção de polissacarídeo em células algais. Estes autores relataram um aumento de polissacarídeos da ordem de 0,6 e 3 vezes quando comparados aos valores habituais em culturas de *Porphyridium* sp. e *Porphyridium aerugineum*, respectivamente, quando a intensidade de luz aumentou de 75-300 μ mol m⁻² s⁻¹.

Meseck, Alix e Wikfors (2005), testaram a influência da intensidade luminosa e do fotoperíodo. Seus estudos mostraram que não houve interação significativa entre estes parâmetros, porém quanto maior a intensidade de luz e maior a duração do fotoperíodo, maior a biomassa atingida.

A relação entre exposição à luz e crescimento está acondicionada também aos requisitos nutricionais fornecidos e à temperatura do sistema estar situada na faixa ótima. A intensidade de exposição à luz depende de fatores operacionais como o arranjo experimental, posição de montagem, tipo de arranjo, além de sombreamento celular, densidade celular presente no meio, pigmentação celular entre outros (MOHEIMANI, 2005; MASOJÍDEK; KOBLÍZEK; TORZILLO, 2004).

2.4.3 Temperatura

Temperaturas constantes são desejáveis ao cultivo de microalgas, pois proporcionam maior estabilidade em experimentos, maior reprodutibilidade e previsibilidade de respostas das espécies. O efeito da temperatura sobre as reações bioquímicas é um dos fatores ambientais mais importantes que influencia a composição bioquímica de algas (HU, 2004).

Microalgas e outros organismos dependentes da temperatura apresentam uma faixa ao qual são fisiologicamente tolerantes. Apesar disso, esta variação pode exercer efeito significativo sobre o teor celular relativo de lipídios ou sob as classes de lipídios (THOMPSON et al., 1992 apud HU, 2004).

Estudos aprofundados de Moheimani (2005) exploram a relação entre crescimento e variação de parâmetros operacionais em cultivos abertos. O autor aponta que algumas algas toleram facilmente temperaturas 15 °C abaixo da temperatura ótima para o seu crescimento, enquanto outras culturas podem apresentar um crescimento abaixo do esperado quando submetidas a uma diferença de 2 a 4° C abaixo da temperatura ótima. O mesmo autor verificou também que temperaturas abaixo do intervalo ótimo, além de resultar em decréscimo da taxa de crescimento, resultam no aumento da produção de enzimas como um mecanismo adaptativo para a manutenção de taxas de fotossíntese e respiração. Independente do sistema de cultivo ser aberto ou fechado, temperaturas além ou aquém da ótima podem afetar o crescimento e a composição da cultura de algas. A partir deste pressuposto, duas alternativas são possíveis de serem implantadas. Uma delas é priorizar o controle e a estabilização da temperatura do sistema e a outra é selecionar a espécie mais adequada para o clima local, para que apresentem rendimento esperado (MOHEIMANI, 2005).

Os estudos de Liu e Lee (2000) mostraram que o total de carotenoides foi duplicado e o crescimento aumentou nas culturas de *Chlorococcum* sp. aumentando a temperatura de 20 °C para 35 °C. Esta variação de temperatura significou também um aumento de três vezes o conteúdo de β - caroteno e cantaxantina quando comparadas às culturas que não foram submetidas a mudança de temperatura.

Uma célula confinada a temperaturas inferiores ou superiores a faixa ótima pode ser acometida a um aumento no volume celular. Sendo assim, requer maior quantidade de carbono e nutrientes para produzir a mesma quantidade de biomassa que uma célula com a mesma taxa de crescimento cultivada à temperatura ótima (DARLEY, 1982; GOLDMAN; MANN, 1980; RHEE, 1982; HARRIS, 1988 apud HU, 2004). Ou seja, a variação de temperatura do sistema em relação ao ótimo leva o sistema ao desequilíbrio.

Resposta de crescimento à variação de temperatura, luminosidade e nutrientes variam de espécie para espécie, sem nenhuma relação generalizada (RAVEN; GEIDER, 1988; JAMES; AL-HINTY; SALMAN, 1989 apud SOARES 2010; MOHEIMANI, 2005; HU, 2004).

2.4.4 Carbono

O fornecimento de CO_2 e HCO_3^- é de extrema importância. O CO_2 atmosférico não pode satisfazer as necessidades requeridas de carbono para um sistema de produção de alto rendimento, pois representa em torno de 5 % do carbono requerido. Tendo em vista o aumento da produtividade, faz-se necessário o fornecimento de CO_2 ao meio para satisfazer as necessidades nutricionais da cultura (GROBBELAAR, 2004, GODOS et al., 2013).

Do ponto de vista econômico, tem-se utilizado aporte de CO₂ puro em cultivo de algas para a obtenção de produtos de alto valor agregado. Este fator aumenta o custo de produção e pode inviabilizar o projeto. Estudos de viabilidade econômica têm situado que a utilização de CO_2 puro pode reincidir entre 8 % e 27 % dos custos de produção (GODOS et al., 2013).

Uma das alternativas para a inserção de CO_2 no meio, acontece para a manutenção do pH, a maneira mais simples ocorre por meio de aspersão direta de CO_2 no meio de cultura. A manutenção do pH deve ser feita de forma cautelosa, visando tempo de contato suficiente entre a fase líquida e gasosa, por isso, deve ser inserido em maior profundidade possível, para que um maior tempo de contato seja estabelecido. Caso contrário a perda do gás para atmosfera alcançaria o patamar de 80-90 %, representando um custo de cultivo ainda mais elevado (ACIÉN et al., 2012, GROBBELAAR, 2004; GODOS et al., 2013).

Em fotobiorreatores do tipo aberto, as taxas de difusão de CO_2 da atmosfera para o meio são capazes de sustentar no máximo produtividades em torno de 10 g_{massa seca} m² d⁻¹. Além do mais, estes sistemas apresentam limitações devido às rasas profundidades e transferência de massa ineficiente, obtendo fixação na faixa de 10 % a 30 % (BECKER,1994; WEISSMAN; GOEBEL, 1985 apud LI; LUO; GUO, 2013). Os sistemas de cultivos fechados apresentam vantagens devido a redução das perdas de CO₂, porque eles podem prolongar a retenção de CO₂ e melhorar a eficiência de transferência de massa (CHIU et al, 2009; MORAIS; COSTA, 2007; CHENG et al., 2006; KEFFER; KLEINHEINZ, 2002 apud LI; LUO; GUO, 2013).

2.4.5 Oxigênio

Microalgas realizam fotossíntese aeróbica. Esta reação é equimolar, ou seja, para cada mol de O_2 liberado, um mol de CO_2 é consumido. Em fotobiorreatores fechados com injeção direta de biogás na cultura, o oxigênio será liberado conforme ocorre a absorção do CO_2 (MEIER, 2015).

Converti e seus colaboradores (2009) enfatizam que quando se trata de escala industrial com borbulhamento contínuo de CO_2 , proveniente de gás de processo, podem ocorrer problemas, pois a eficiência do processo depende de fatores como a fração de mols de CO_2 no biogás, pH, coeficiente de transferência de massa e a luz incidente.

Mann et al. (2009) analisaram a influência de diferentes intensidades luminosas (35 μ mol m⁻² s⁻¹, 60 μ mol m⁻² s⁻¹, 100 μ mol m⁻² s⁻¹) sobre fotobiorreator espiral com o micro-organismo *Chlorella vulgaris*. Os resultados apresentados mostraram remoção de CO₂ em

níveis de 97 % enquanto o oxigênio apresentou-se na faixa de 18 a 23 % no intervalo de luminosidade testado.

Concentrações elevadas de oxigênio podem induzir a inibição respiratória e a morte algal fotooxidativa (RICHMOND et al., 1993; TRECIDI; MATERASSI 1992 apud MOHEIMANI, 2005) e isto pode ser significante tanto para cultivos abertos quanto fechados (CHISTI, 1989 apud MOHEIMANI, 2005).

2.4.6 Agitação/mistura

A agitação, tanto em sistemas fechados quanto em sistemas abertos, é um fator crítico e está atrelado à produtividade, pois caracteriza a mistura de metabólitos, uma melhor transferência de calor e massa e apresenta forte efeito funcional nos sistemas (MOHEIMANI, 2005).

Tendo em vista a importância da agitação nos sistemas de cultivo, faz-se necessário ressaltar que cada tipo de sistema apresenta uma alternativa adequada, dependendo do tamanho e arranjo estabelecido. Para os cultivos de escala laboratorial, pode ser utilizado um *shaker*, ou aeração. Quando se tratam de tanques pequenos, a aeração pode ser uma boa opção, porém, se o tanque for de tamanho grande, não é suficiente. Neste caso, a mistura é realizada por pás giratórias ou por bombeamento. Em sistemas fechados, como os fotobiorreatores tubulares, o processo de mistura da suspensão é realizado por bombas mecânicas (centrífuga, excêntrica, deslocamento positivo-volumétrica, parafuso, peristáltica) ou por borbulhamento de ar (sistema "*airlift pump*") (BRENNAN; OWENDE, 2010).

Apesar da agitação/mistura ser um quesito muito importante em todos os tipos de sistemas de cultivo, existe um ponto de equilíbrio entre as características do sistema, as características celulares e a turbulência. Fatores como o estresse hidrodinâmico e a sensibilidade das células estão associados a condições como: geometria do fotobiorreator, que determina a frequência da passagem das células em suspensão pela bomba, o tipo de bomba envolvida, a morfologia celular, e as condições fisiológicas das células (VONSHAK et al., 1982; RICHMOND; GROBBELAAR, 1986; GUDIN; CHAUMONT, 1991 apud SOARES, 2010).

2.4.7 Contaminação

Sistemas de cultivos monoalgais são ideais para produção de microalgas, porém, a contaminação é um problema comum de sistemas de produção em larga escala, sendo que fungos, leveduras, bactérias e outras espécies de microalgas são os contaminantes biológicos mais comumente observados (BEKER, 1994 apud MOHEIMANI, 2005).

Sistemas abertos apresentam alto risco de contaminação se comparados aos sistemas fechados, mas, não se deve descartar a limpeza periódica de fotobiorreatores, pois os contaminantes se agregam às culturas causando baixas nas mesmas (RICHMOND, 2004; MOHEIMANI, 2005).

A remoção dos contaminantes e mudanças extremas nos fatores ambientais podem reduzir os contaminantes e contribuir para que a cultura sobressaia frente aos agentes nocivos, melhorando o rendimento celular (RICHMOND, 2004).

Para manter a cultura sem afetar a produtividade, é necessário controlar e monitorar os contaminantes em questão para que se obtenha biomassa livre de impurezas, ou para obtenção de certos produtos, com teor de contaminantes dentro de limites aceitáveis (RICHMOND, 2004).

2.5 SISTEMAS PARA CULTIVO DE MICROALGAS

No passado, o cultivo de microalgas era feito apenas em lagos artificiais, com o passar dos tempos houve um gradual aumento e desenvolvimento de técnicas que possibilitam o cultivo de microalgas em sistemas fechados visando um aumento da produção de biomassa (XU et al., 2009). Os sistemas de cultivo de microalgas podem ser classificados pelo seu desenho e construção, bem como pelos mecanismos de circulação, aeração e interação com o ambiente.

Fotobiorreatores são sistemas nos quais organismos fotoautotróficos são cultivados a partir de uma reação fotobiológica (TREDICI, 2004). Podem apresentar uma série de variações como a fonte de luz fornecida (artificial ou natural) ou a relação de interação com o meio externo (abertos, fechados ou mistos) (ONCEL; AKPOLAT, 2006).

2.5.1 Sistemas abertos

Os sistemas de cultivos abertos são empregados comercialmente com sucesso no cultivo de microalgas mais resistentes a condições extremas, como alto pH, grandes variações de temperatura e luminosidade durante o dia e noite (XU et al., 2009; HARUN et al., 2009).

Dentro da classe dos sistemas abertos, estes apresentam variações para a otimização de suas características, como: tamanho, forma, material usado para construção, tipos de agitação e inclinação (TRECIDI, 2004).

Estes sistemas apresentam uma série de desvantagens em relação aos sistemas fechados, por exemplo: nem todos os micro-organismos se desenvolvem com êxito em larga escala, grandes perdas evaporativas, ineficiência na distribuição de dióxido de carbono, necessidade de grande espaço físico, baixa produtividade em comparação aos sistemas fechados (XU et al., 2009).

Em contrapartida os sistemas abertos podem contar com temperatura e iluminação naturais, de forma a reduzir os custos operacionais (XU et al., 2009). São exemplos de sistemas de cultivo abertos:

2.5.1.1 Lagoas sem agitação

Este tipo de sistema é o mais simples existente. Apresentam pouca profundidade para que a luminosidade possa se distribuir de maneira uniforme, geralmente ocorrem a céu aberto e utilizam água, de lagos naturais (BOROWITZKA; BOROWITZKA, 1990 apud MOHEIMANI, 2005). Na Figura 5 é apresentado o cultivo de *Dunaliella salina* em tanque sem agitação na Austrália.

Figura 5 - Cultivo de *Dunaliella salina* em lagoas sem agitação no lago Hutt na Austrália ocidental.



Fonte: Moheimani (2005).

As condições naturais do meio criam um ambiente adequado para produção de culturas com capacidade de crescer com algumas deficiências de nutrientes e que lhes permita sobreviver sob protozoários, outras microalgas, vírus e bactérias. O resultado desta produção é micro-organismos naturalmente selecionados, sobrevivendo apenas determinadas espécies (BORGES, 2010).

2.5.1.2 Lagoas circulares com agitadores rotativos

Este tipo de sistema é um dos mais antigos utilizados, sendo que os registros apontam que o primeiro cultivo em larga escala foi do gênero *Chorella* sp. no sudeste da Ásia (LEE, 2001).

Atualmente, este tipo de sistema tem sido amplamente utilizado para o tratamento de águas residuais. O seu tamanho está limitado à incapacidade do braço giratório para misturar a cultura uniformemente (MOHEIMANI, 2005). Na Figura 6 é apresentada uma lagoa circular com braço rotativo.

Figura 6 - Lagoa circular de agitador rotativo com cultivo de *Chlorella* em Taipei, Taiwan.



Fonte: Moheimani (2005).

A falta de homogeneização da cultura pode acarretar em redução da produtividade de microalgas, pois os micro-organismos tendem a se acumular ao fundo do lago, além de prejudicar a exposição das células à luminosidade (BOROWITZKA, 2005 apud MOHEIMANI, 2005).

2.5.1.3 Raceways

Os raceways foram criados como uma tecnologia que possibilita alta produtividade de biomassa afim de que a obtenção de óleo possa gerar combustível e concorrer, com potencial, com o combustível fóssil.

Este tipo de cultivo baseia-se no conceito de imensas criações de algas em circuito fechado (SHEEHAN et al., 1998).

O sistema prevê interação direta com o meio ambiente, com mistura e circulação contínua da cultura para prevenir a sedimentação. A injeção de CO_2 é feita através de borbulhamento do gás nas lagoas sendo em seguida capturado pelas algas (XU et al., 2009; SHEEHAN et al., 1998). Na Figura 7 é apresentado o esquema simplificado de um *raceway* e seu funcionamento.

Figura 7 - Representação esquemática de um raceway.



Fonte: Sheehan et al. (1998).

Este tipo de sistema é de fácil limpeza, baixo custo e fácil de operar, porém apresenta baixas produtividades e locais onde a luz solar não consegue atravessar (CHISTI, 2007; MASOJÍEK et al., 2009).

O cultivo em *raceways* é caracterizado pelo uso de uma grande quantidade de tanques, com agitação mecânica visando uma grande produção (SHEEHAN et al., 1998).

Com relação à fonte de alimentação de CO_2 , existem estudos de viabilidade econômica que atrelam a utilização de *raceways* acoplados a termoelétricas de carvão, pois usinas típicas de carvão emitem gases de combustão contendo até 13 % de CO_2 o que representaria uma solução para a emissão destes gases (SHEEHAN et al., 1998). Na Figura 8 (a) é apresentado um esquema simplificado de como um *raceway* poderia ser utilizado em conjunto com termoelétricas.

Figura 8 - (a) Representação esquemática de um *raceway* acoplado a uma termoelétrica fazendo a utilização dos gases de combustão. (b) *Raceway* comercial da empresa *Earthrise Farms*, California, EUA. Área de 150.000 m² para a produção de *Arthrospira* com a utilização de pás giratórias.



Fonte: Sheehan et al. (1998); Borges (2010).

A produtividade alcançada em *raceways* é comparável com a de outros sistemas de cultivo, porém, devido ao alto custo de operação, manutenção e construção, este tipo de sistema não é viável comercialmente (TREDICI, 2004).

2.5.1.4 Cultivo em rampa ou thin-layer cascade

Este tipo de sistema trata-se de uma superfície onde a cultura flui em suspensão a partir do topo do sistema. A vazão é ajustada para que haja a formação de uma fina película contínua sobre a rampa até ao tanque no final do segmento, sendo assim, bombeado novamente à rampa e assim sucessivamente (MASOJÍDEK et al. 2010).

Estas unidades são caracterizadas pela elevada razão de superfície exposta pelo volume total da cultura (S/V ~ 100 m⁻¹) e fluxo altamente turbulento, o que permite alta produtividade volumétrica por área quando comparada com as lagoas abertas (S/V<10 m⁻¹) (MASOJÍDEK et al., 2010).

Apresenta ainda vantagens como: alta turbulência devido à baixa profundidade do tanque, resultando em alta concentração de células, melhor distribuição dos nutrientes e metabólitos, transferência de calor e massa entre o sistema e o meio externo. A alta relação superfície/volume favorece a incidência da intensidade luminosa, e faz com que a superfície da rampa seja iluminada de forma homogênea, devido ao reduzido passo óptico, logo todas estas razões favorecem a elevada concentração de biomassa (MASOJÍDEK; PRASIL, 2010).

Por outro lado, pode ocorrer sedimentação de células em locais de baixa turbulência, grandes perdas por evaporação, altas taxas de dessorção de CO₂. A necessidade de energia contínua e estresse celular devido ao efeito contínuo de bombeamento da cultura, além do alto custo de operação e manutenção são fatores que podem inviabilizar o uso comercial deste tipo de sistema (OJAMAE, 2011; TREDICI, 2004; MASOJÍDEK et al., 2010). Na Figura 9 é apresentado o cultivo na modalidade inclinada.

Figura 9 - Sistema de cultivo do tipo inclinado.



Fonte: Moheimani (2005); Malapascua et al. (2014).

Em um sistema *thin-layer cascade* com profundidade de lâmina de 6,0 mm, operado em Třeboň, na República Tcheca, com microorganismos do gênero *Chlorella* nos meses de Julho e Setembro, apresentaram produtividades de biomassa por área de 23,5 e 11,1 g m⁻² d⁻¹, respectivamente. Em outra planta com área de 2600 m² instalada em Roupite na Bulgária, a produtividade por área alcançou 18 e 25 g m⁻² d⁻¹ com *Arthrospira* e *Scenedesmus* respectivamente (FOURNADZHIEVA; PILLARSKY, 1993 apud OJAMAE, 2011).

Masojídek e seus colaboradores (2010) afirmam que este sistema reúne uma série de vantagens e pode ser considerado como uma promessa para a produção de biomassa.

2.5.2 Sistemas fechados

Os sistemas de cultivo fechados não são expostos a atmosfera, os mesmos são envolvidos ou contidos dentro de tubos transparentes. Estes sistemas apresentam a distinta vantagem de evitar a evaporação e reduzir os índices de contaminação se comparados a sistemas abertos (MOHEIMANI, 2005).

Apresentam o desafio de criar um ambiente de cultivo independente do ambiente externo e está relacionado com um grande aumento em investimentos e custos operacionais, tornando-os menos econômicos do que os sistemas do tipo abertos (PULZ; SCHEIBENBOGEN, 1998).

Devido ao alto custo de produção envolvido, estes normalmente são utilizados para obtenção de produtos de maior valor agregado. Fotobiorreatores fechados podem ser divididos basicamente em três categorias: placas planas (*flat panel*), tubular (horizontal, inclinado ou vertical) ou espiral (BioCoil®), do tipo serpentina (OJAMAE, 2011).

2.5.2.1 Placas planas (flat panel)

De acordo com o mesmo princípio, os reatores de placas planas apresentam alta razão de superfície volume, desta forma apresentam ampla área de superfície com possibilidade de ser iluminada, maximizando o aproveitamento da irradiação solar (XU et al., 2009).

Uma das vantagens da utilização deste fotobiorreator é que o caminho que o feixe de luz deve percorrer para atravessar a placa é estreito e contribui para a manutenção de altas densidades celulares por mais de uma ordem de magnitude quando comparado com outros fotobiorreatores. Outras vantagens são: elevada capacidade de transferência de massa, ausência de volumes escuros se comparados com outros fotobiorreatores e alta eficiência fotossintética (GITELSON; HU; RICHMOND, 1996 apud HARUN et al., 2009).

Podem ainda ser divididos em duas categorias: alveolares (*alveolar panels*) ou de vidro (*glass panel ou plate*). Os alveolares são construídos em PVC transparente ou policarbonato, internamente particionados em estreitos canais chamados de alvéolos. Os *glass panel* são câmaras que podem também ser particionados assim como os alveolares (PULZ; SCHEIBENBOGEN, 1998).

Este tipo de sistema como os outros também apresentam limitações, são elas: aderência da biomassa nas placas, dificuldade na esterilização e incompatibilidade com equipamentos de fermentação industrial (UGWU; AOYAGI; UCHIYAMA, 2007).

As placas podem ser orientadas em ângulos que melhor captem a luz solar, um sistema vertical requer orientação solar adequada para maximizar a irradiância (XU et al., 2009). Na Figura 10 é apresentada uma representação esquemática do posicionamento das placas para melhor aproveitamento da luz solar e um reator do tipo placas planas em operação.

Figura 10 - (a) Representação esquemática de reator de placas planas orientado de forma a aproveitar melhor a incidência de luz solar. (b) reator do tipo *flat panel* embalado com plástico.



Fonte: Xu et al. (2009); Bosma et al. (2012).

Da forma apresentada pelo esquema, o aproveitamento da luz solar disponível será mais eficiente e pode gerar produções mais elevadas.

Sierra et al. (2008) apud Xu e seus colaboradores (2009) constataram que a radiação solar aumenta com o aumento da latitude da Terra. A orientação das placas no sentido leste/oeste interceptam mais radiação solar do que o norte/sul para latitudes acima de 35° N, enquanto que para latitudes abaixo de 35° N do equador, o resultado é o inverso.

2.5.2.2 Tubulares

Nestes tipos de sistemas, uma série de tubos formam um arranjo vertical, horizontal, na forma de serpentina ou outras variantes (XU et al., 2009). A troca de gases e a adição de nutrientes normalmente é feita em um recipiente anexo a uma das extremidades. A temperatura é controlada e não ocorrem perdas evaporativas no sistema. (OJAMAE, 2011; TREDICI, 2004).

Fotobiorreatores tubulares visam o cultivo axênico de microalgas em larga escala. Consistem em uma matriz de tubos transparentes em *loop* que normalmente são feitas de material transparente. A circulação microalgal é feita através de bombeamento. O controle de temperatura é feito através de borrifamento ou imersão em tanque, além da possibilidade de utilização de um trocador de calor acoplado ao sistema (MOHEIMANI, 2009; XU et al., 2009).

O diâmetro dos tubos é limitado a 0,1 m e o seu aumento acarreta na redução da relação S/V, e este fator tem um forte impacto sobre a produtividade da cultura (XU et al., 2009).

A diferença entre as configurações é que o *design* vertical permite maior transferência de massa e redução no consumo de energia, enquanto o arranjo horizontal é mais passível de ampliação, desde que grande área de terra esteja disponível (UGWU; AOYAGI; UCHIYAMA, 2007).

Os fotobiorreatores **tubulares verticais** podem ser divididos em: coluna de bolhas e do tipo *airlift*, dependendo da circulação do volume de cultura (XU et al., 2009). Na Figura 11 é apresentado os principais *designs* de reatores tubulares verticais.

Figura 11 – Reatores tubulares. (a) Reator tubular vertical. (b) *Airlifit* (c) Coluna de bolhas MIT.



(a)

(b)

(c)

Fonte: Ojamae (2011); Xu et al. (2009); Borges (2010).

O tipo **coluna de bolhas** consiste em um tubo vertical com aeração proveniente do fundo do reator, este sistema proporciona mistura do cultivo de microalgas. Apresenta *design* compacto, alta transferência de massa, baixa tensão de cisalhamento e baixa incidência de foto inibição. A eficiência fotossintética depende da injeção de gás (CO₂), dos ciclos de claro/escuro e da circulação regular do meio através do borbulhamento (POSTEN, 2009).

O conceito de reator *airlift* nasceu da necessidade de otimização dos reatores existentes, vem para suprir a necessidade de maior controle operacional e é capaz de inibir a contaminação (CAMACHO et al., 1999).

Este consiste em vasos concêntricos interconectados, são simples e compactos, de baixo custo e fácil operação, facilidade na deposição e remoção de sólidos, além de altas taxas de transferência de calor e massa (CHAGAS, 2011).

As vantagens deste tipo de sistema são: ausência de partes móveis, boa capacidade de suspensão de sólidos, cisalhamento homogêneo, mistura rápida e orientação vertical, que resulta na redução da área de trabalho (MIRON et al., 2002).

Os sistemas **tubulares horizontais** permitem alta eficiência de conversão da luz solar, quando expostos a ambientes abertos (POSTEN, 2009).

De acordo com os estudos de Slegers et al., (2013) a produtividade de biomassa por área é 25-70 % maior do que nos sistemas horizontais. Na Figura 12 (a) é apresentado uma representação esquemática da melhor disposição para expor o arranjo de forma a otimizar a absorção de energia.

Figura 12 – (a) Melhor disposição para alocação de reatores tubulares horizontais. (b) Reatores tubulares alocados paralelos ao chão.



Fonte: Chisti (2007); Bosma et al. (2012).

A Figura 12 (a) apresenta um arranjo de tubos dispostos na posição horizontal. Na tentativa de aumentar o número de tubos que podem ser acomodados em uma determinada área, os mesmos devem ser orientados no sentido Norte-Sul. O chão sob o coletor solar é muitas vezes pintado de branco, ou coberto com folhas brancas de plástico, a fim de aumentar o coeficiente de reflexão e colaborar com a incidência de luz sobre os tubos (TREDICI, 1999 apud CHISTI, 2007).

2.5.3 Tubular – Serpentina

O sistema helicoidal não é um sistema recém-concebido, o mesmo foi utilizado na década de 50 (TREDICI, 2004).

Trata-se da combinação dos reatores do tipo placas plana vertical e coluna de bolhas. Consiste geralmente em um tubo flexível de pequeno diâmetro, enrolado ao redor uma estrutura vertical (TREDICI, 2004).

As configurações deste tipo de reator fornecem um *scale up* relativamente barato, de fácil montagem e manutenção, além de requerer pequeno espaço para instalação (CONCAS; PISU; CAO, 2010; TREDICI, 2004). Na Figura 13 é apresentada uma representação esquemática de um *Biocoil*[®] e um reator do tipo *helical* em funcionamento.

Figura 13 – (a) Representação esquemática do fotobiorreator $Biocoil^{(6)}$. (b) Biorreator do tipo *helical*.



Fonte: Concas; Pisu; Cao (2010); Kennedy (1995).

Este tipo de sistema pode ser iluminado pela luz solar ou por lâmpadas fluorescentes. A circulação do líquido é assegurada por um sistema do tipo *airlift* que serve também para proporcionar grau elevado de mistura no meio. Desta forma, o gás contendo CO_2 é borbulhado no caldo permitindo a movimentação do líquido (CONCAS; PISU; CAO, 2010).

Existem ainda estudos buscando unir os conceitos de sistemas abertos e fechados de cultivo em fotobiorreatores. São os sistemas

híbridos, em especial este tipo de sistema, almeja melhorar a manutenção da temperatura, troca de gases e aproveitamento da irradiância solar de uma forma menos onerosa, visando uma produtividade que tende ao máximo.

2.6 MODELAGEM MATEMÁTICA

A modelagem matemática é uma tentativa de representar, através de equações matemáticas, os balanços de massa para cada componente do biorreator, associados às transformações que ocorrem no processo e as velocidades com que estas acontecem. É, portanto uma maneira de organizar informações desconexas dos dados experimentais, identificar as interações relevantes ao sistema, além de entender o comportamento e as características qualitativamente importantes para o processo. A modelagem fornece ainda sugestões para a análise, desenvolvimento e operação de um biorreator (BAILEY; OLLIS, 1986 apud BONOMI; SCHIMIDELL, 2001; LIU et al., 2002).

Os modelos fenomenológicos baseiam-se em relações matemáticas que são elaboradas entre as variáveis de interesse e em algumas leis de conservação de massa e energia. A construção de modelos fenomenológicos envolve o uso de equações divididas em vários tipos, como de balanço ou conservação de massa, energia, quantidade de movimento, termodinâmicas e de velocidades específicas dos processos fermentativos, também conhecidos como modelos cinéticos (BONOMI; SCHIMIDELL, 2001).

Para Bonomi e Schimidell (2001) os modelos cinéticos de processos fermentativos podem ser classificados quanto ao número de componentes usados na representação celular. Os **modelos não estruturados** baseiam-se no conceito em que os micro-organismos são vistos como um reagente simples, com composição química fixa, sem considerar variações nos componentes unicelulares. Os **modelos estruturados** descrevem as células com maiores detalhes, considerando componentes intracelulares, permitindo expor o estado das células e sua adaptação às mudanças do meio ambiente.

Ainda segundo os mesmos autores, os modelos cinéticos podem ser classificados quanto à heterogeneidade da população microbiana: os **modelos não segregados** consideram a população homogênea; os **modelos segregados** consideram os indivíduos da população heterogêneos, com distribuição de idade, de tamanho e de propriedades celulares. De acordo com Andrietta (1994) apud Vidotti (2012), os tipos de modelo mais encontrados na literatura para descrever processos fermentativos são não estruturados e não segregados.

Um levantamento feito por Liu et al. (2002) mostrou que os modelos não estruturados mais utilizados são o modelo cinético de Monod, o modelo logístico e o modelo de Haldane. Os autores ainda apontam que a utilização de modelos matemáticos confiáveis é de importância fundamental para o correto *scale up* do cultivo.

2.6.1 Elaboração de balanços diferenciais

A elaboração dos balanços diferenciais é uma etapa importante do processo, onde faz-se necessário o entendimento do sistema ao qual se está trabalhando. Além disso, é necessário conhecer as reações e determinar as velocidades de geração e consumo dos devidos componentes. As equações de balanço foram formuladas para cada variável de estado, considerando o volume de controle do sistema (BONOMI; SCHIMIDELL, 2001).

Neste caso, o volume de controle corresponde ao próprio volume útil do reator e da rampa. O balanço visto de forma geral é apresentado pela Figura 14.

Figura 14- Fluxograma de representação geral dos balanços.



Fonte: Hiss (2001).

Para exemplificar de forma genérica um cultivo homogêneo, as equações de balanço podem ser escritas conforme a Equação 2.

$$\frac{1}{V}\frac{d(Vy)}{dt} = \sum r_{geração} - \sum r_{consumo} + Dy_e - \gamma Dy$$
⁽²⁾

Onde:

V: volume de controle;

y: concentração da variável de estado no biorreator;

 $r_{\text{geração}}$: velocidade de geração do componente representado pela variável de estado;

 $r_{consumo}$: velocidade de consumo do componente representado pela variável de estado;

D: vazão específica de alimentação;

y_e: concentração na alimentação;

 γ : relação entre a vazão de alimentação e de retirada do biorreator; (HISS, 2001).

Vale ressaltar que este é um exemplo simplificado e genérico. As equações de balanço elaboradas para o sistema em questão estão apresentadas e explicadas no próximo capítulo.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Para melhor compreensão do desenvolvimento deste estudo, este item, foi dividido em duas partes.

A primeira parte consistiu em apresentar o meio reacional que foi instalado no Laboratório de Cultivo de Algas (LCA-UFSC), coleta de dados físico-químicos e biomassa. Esta parte foi executada pelo aluno Pablo Diego Gressler no contexto da preparação da sua tese de doutorado, sob a orientação dos professores Leonardo R. Rörig e Roberto B. Derner pelo Programa de Pós-Graduação Biotecnologia e Biociências/UFSC. A segunda parte consistiu no recebimento dos dados experimentais e modelagem matemática do crescimento dos microorganismos, consumo de substrato além de avaliar a transferência de CO₂ do ambiente para o meio quando não há ocorrência de aporte de CO₂. Para isto, levou-se em consideração o meio reacional e os principais fatores que contribuem para manutenção da vida no meio. O software utilizado foi o *Wolfram Mathematica*[®]-versão10. Esta parte do trabalho foi executada sob a orientação do professor Marintho Bastos Quadri pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Na Figura 15 é apresentado um fluxograma simplificado das etapas do trabalho. A descrição de cada uma destas está descrita a seguir.



Figura 15 - Fluxograma simplificado das etapas do presente trabalho.

Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

3.1 PARTE 1 – EXPERIMENTAL

O objetivo do trabalho experimental foi construir um sistema de cultivo em rampa (*Thin-Layer Cascade*) para coleta de dados experimentais para posterior modelagem, avaliação da produtividade e obtenção do perfil bioquímico da biomassa (perfil este que não será mencionado neste trabalho).

3.1.1 Sistema de produção de microalgas

O sistema é constituído por: reservatório e rampa.

O reservatório consiste em uma caixa d'água plástica, com volume útil de 180,00 L, com dimensões de 0,60 m x 0,60 m x 0,50 m. No reservatório estão duas bombas submersas (SCHNEIDER

Motobombas/BCS-S1), cada uma com potencia de 1/6 cv, que promovem a recirculação do cultivo no sistema, passando pela rampa e retornando ao reservatório. Os tubos que promovem a circulação da cultura do tanque para a rampa são constituídos de material transparente. Para efeitos de cálculos o volume dos tubos foi incluído no volume do tanque. Na Figura 16 são apresentados os detalhes da construção do sistema.

Figura 16 - Sistema de cultivo. (a) Bombas submersas no reservatório. (b) Vista da entrada da rampa com a cobertura de acrílico.



(a) (b) Fonte: Pablo Diego Gressler (LAFIC/LCA – UFSC) (2014) – Comunicação pessoal.

A vazão do sistema é de 55,70 L min⁻¹ no início da rampa, com velocidade média de fluxo de 0,0619 m s⁻¹. A rampa foi elaborada em PVC, com 5,0 m de comprimento e 1,0 m de largura.

As perdas por evaporação foram repostas por aporte contínuo de água filtrada e livre de cloro através de bóia de nível. O sistema foi coberto com chapas transparentes de acrílico (cristal) para evitar a diluição do meio com a chuva. Na Figura 17 é apresentado o sistema de cultivo e um esquema representando o direcionamento do fluxo. Figura 17 - (a) Sistema de cultivo. (b) Esquema simplificado apresentando direcionamento de fluxo.



Fonte: Pablo Diego Gressler (LAFIC/LCA – UFSC) (2014) – Comunicação pessoal.

Ao final do comprimento da rampa foi instalado um sistema de comportas, que operam a uma distância média de 2,0 mm de altura da rampa, o que reduz a retenção de biomassa juntamente com o escoamento superficial.

3.1.1.1 Inóculo

Microalgas do gênero *Scenedesmus*, são comuns em água doce e salobra. São unicelulares e uninucleadas, pertencem à família Scenedesmaceae. Apresentam comumente cenóbio, formado por 2, 4, 8 ou até 16 células em casos mais raros (STANKIEWICZ et al., 1981 apud OLIVEIRA, 2013).

Para os testes, foi utilizado o cultivo de *Scenedesmus acuminatus* (Chlorophyta), microalga cultivada Laboratório de Cultivo de Algas da Universidade Federal de Santa Catarina (LCA-UFSC). O cultivo foi inoculado no sistema com densidade celular média inicial do inóculo de $331,72 \times 10^4$ células mL⁻¹.

3.1.1.2 Meio de cultivo

O meio nutritivo utilizado foi o MC modificado, padrão utilizado no Laboratório de Cultivo de Algas (LCA-UFSC), com volume total de 180 L de cultivo. A composição do meio está apresentada na Tabela 2.

Reagente	Quantidade (g.L ⁻¹)	
NaNO ₃	1,05	
MgSO ₄ .7H ₂ O	1,25	
NaH ₂ PO ₄	0,66	
FeCl ₃ .6H ₂ O	0,02	
NaHCO ₃	1,00	

Tabela 2 - Composição do meio MC-LCA-UFSC

Fonte: LCA-UFSC – Comunicação pessoal

Este meio de cultivo é uma variação do meio padrão MC, que altera as quantidades e os reagentes utilizados como uma forma de baratear os custos de produção, sem perder em produtividade. Este meio de cultivo trata-se de uma composição específica utilizada para o cultivo de algas no LCA-UFSC.

3.1.1.3 Cultivo batelada

Os cultivos tiveram 7 dias de duração. O meio foi inserido no sistema no primeiro dia e não foi reposto até o seu encerramento.

Os cultivos ocorreram em duas variações. A primeira sem aporte de CO_2 , de modo que o crescimento ocorreu apenas através do CO_2 presente na atmosfera em equilíbrio com o meio líquido. A segunda variação consistiu no fornecimento pulsado de CO_2 em intervalos regulares de 30 minutos, com fornecimento de 1,0 mL min⁻¹ e 15 minutos sem o fornecimento das 6 h às 19 h diariamente. A Tabela 3 apresenta as datas de cada cultivo e a sua condição.

	Aporte de CO ₂	Data de início	Data de término
Cultivo 1	Não	29/09/2014	06/10/2014
Cultivo 2	Não	17/11/2014	24/11/2014
Cultivo 3	Sim	26/02/2015	04/03/2015
Cultivo 4	Sim	13/03/2015	19/03/2015
Cultivo 5	Sim	16/04/2015	22/04/2015

Tabela 3 - Cultivos: Datas e condições

Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

3.1.2 Parâmetros de estimativa de crescimento

Estes parâmetros foram avaliados com o decorrer do período experimental, sendo que nos primeiros dias uma quantidade maior de amostras foi retirada, objetivando o acompanhamento mais preciso da passagem da fase de aclimatação (Lag) para a fase exponencial de crescimento (Log). As amostras foram coletadas no final da rampa, antes de chegar ao reservatório.

3.1.2.1 Densidade celular (células mL⁻¹)

A densidade celular fornece estimativas de crescimento em células mL^{-1} , sendo que as amostras foram retiradas diariamente e as contagens realizadas em microscópio óptico com câmara de Neubauer.

3.1.2.2 Biomassa ($g_{massa seca} L^{-1}$)

Fornece estimativas de crescimento em $g_{massa\ seca}\ L^{-1}$. Este dado é obtido filtrando um volume de amostra de 50,0 ml em filtro de fibra de vidro com porosidade de 0,60 µm de massa conhecida. Em seguida é levado à estufa em temperatura de 60,0 ± 1 °C, para não comprometer a qualidade da biomassa obtida, por 24 h. Após este período, o filtro é mantido em dessecador sob vácuo, até a estabilização da sua massa e então pesado em balança com precisão de 4 casas decimais para gravimetria.

3.1.3 Parâmetros físico-químicos:

3.1.3.1 pH

O acompanhamento do pH foi feito através de um pHmetro e realizada diretamente no momento da coleta da amostra.

3.1.3.2 Temperatura (°C)

A temperatura do sistema não contou com nenhum tipo de controle, e suas variações ocorreram em função da temperatura ambiente. Os dados de temperatura da cultura foram obtidos com o auxílio de um *datalogger* que permaneceu com o seu sensor na película de água formada na rampa. Este equipamento foi programado para o armazenamento de dados a cada 10 min, 24 h por dia.
3.1.3.3 Irradiância (μ mol m⁻² s⁻¹)

A irradiância a qual o sistema estava exposto foi proveniente de luz solar e não foi mantido nenhum tipo de controle sobre esta variável. Os dados de irradiância foram obtidos com o auxílio de um *datalogger* que permaneceu com o seu sensor na película de água formada na rampa. O mesmo foi programado para o armazenamento de dados a cada 10 ou 5 min, 24 h por dia até o final do cultivo.

3.1.3.4 Turbidez (NTU)

A medida da turbidez foi processada em turbidímetro padrão e em espectrofotômetro calibrado com comprimento de onda em 750 nm. A amostra para esta análise foi coletada ao final da rampa.

3.1.3.5 Condutividade (mS cm⁻¹)

A medida da condutividade foi feita com auxílio de um condutivímetro no momento de coleta da amostra, na parte final da rampa.

3.1.4 Assimilação de nutrientes

3.1.4.1 Fósforo Total (Ptot)

Um volume de 250 mL foi retirado do meio reacional, filtrado e encaminhado ao congelador. Em seguida, devidamente embalado e enviado ao Laboratório de Análises de Águas da Central Analítica da Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC – universidade devidamente certificada para a execução de tal análise.

3.1.5 Eficiência fotossintética

O método utilizado para a extração dos parâmetros de resposta fotossintética é uma adaptação chamada de "*light-gradient box incubation*" que foi utilizada pelos autores Forget et al. (2007). Os parâmetros obtidos por esta técnica permitem fazer estimativas de produção combinando parâmetros fotossintéticos, irradiância subaquática e concentração de biomassa.

Na Figura 18 é apresentada uma representação esquemática da técnica experimental utilizada para a produção de curvas PxI, com diferentes tempos de exposição à irradiância.





Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

A câmara consistiu em uma calha retangular, uma fonte de luz foi instalada em uma das laterais, emitindo irradiância maior que 1500,00 μ mol m⁻² s⁻¹. Para garantir a uniformidade da temperatura dentro da câmara, a mesma foi preenchida com água em temperatura ambiente que ficou circulando durante todo o desenvolvimento experimental. Quatorze frascos de DBO transparentes foram preenchidos com o meio MC-LCA-UFSC e cultura homogeneizada contendo 150 x 10⁴ cels mL⁻¹ que foi distribuída igualmente em cada frasco. Os mesmos foram vedados e alocados no interior da câmara, conforme mostra a Figura 18. O último frasco foi coberto com papel alumínio, para que a irradiância não exercesse nenhuma influência sobre o mesmo.

A concentração inicial de oxigênio foi medida em cada frasco com um oxímetro. Retirou-se uma alíquota do meio para a extração de clorofila- α da amostra. Ao final do tempo de exposição, fez novamente a medida do oxigênio e da clorofila por fluorescência em cada um dos frascos. A irradiância recebida em cada frasco dentro da calha foi medida com um irradiômetro. Esta metodologia foi aplicada para estimar a produtividade de oxigênio, que em seguida foi convertida para produtividade de carbono utilizando fatores de conversão. Os tempos de exposição foram 45, 90, 135 e 180 minutos.

Para cada um dos fracos em cada um dos tempos citados, a produção primária líquida de oxigênio foi determinada de acordo com a Equação 3.

 $PL = OD_{f} OD_{0}$ (3)

Onde:

PL: produção primária líquida de oxigênio [mg $O_2 L^{-1}$]; OD_f: oxigênio dissolvido final [mg $O_2 L^{-1}$]; OD₀: oxigênio dissolvido inicial [mg $O_2 L^{-1}$]. O valor de respiração foi obtido somente do frasco que estava coberto por papel alumínio e que em nenhum momento foi exposto a irradiância. Este valor foi obtido pela Equação 4.

$$\mathbf{R} = \mathbf{OD}_0 - \mathbf{OD}_f \tag{4}$$

Onde:

R: respiração [mg $O_2 L^{-1}$]; OD₀: oxigênio dissolvido inicial [mg $O_2 L^{-1}$]; OD_f: oxigênio dissolvido final [mg $O_2 L^{-1}$].

A determinação da produtividade bruta de carbono foi determinada utilizando a Equação 5. Nesta, é utilizado um fator de conversão determinado por Vollenweider (1974) e Geider, Osborne (1989) apud Macedo, Ferreira e Duarte (1998), de acordo com os autores o quociente fotossintético deve ser multiplicado pelo fator 1,20 e o coeficiente respiratório multiplicado por 0,80 para estimar a relação oxigênio/carbono.

$$PB_{c} = \frac{1,20 \times PL + 0,80 \times R}{\left(Chl - \alpha \times t_{exp}\right)}$$
⁽⁵⁾

Onde:

PB_c: Produtividade bruta de carbono [mg C mg Chl α^{-1} h⁻¹]; PL: Produção primária líquida de oxigênio [mg O₂ L⁻¹]; R: respiração [mg O₂ L⁻¹]; Chl- α : Clorofila extraída [mg Chl- α L⁻¹]; t_{exp}: Tempo de exposição à irradiância [h];

A produtividade de carbono em função da irradiância é apresentada para obtenção do $I_{\rm ot}$ que será inserido na modelagem matemática.

3.1.6 – Determinação dos valores de correlação entre Densidade celular/Biomassa/Turbidez

Este cálculo trata-se de um desenvolvimento estatístico em função de avaliar as correlações entre densidade celular, biomassa e turbidez, o estudo foi realizado para cada cultivo. Na Equação 6 é apresentado como foi determinado o valor de correlação através da covariância.

$$\eta_{(x,y)} = \frac{Cov(X,Y)}{\theta_x \times \theta_y} \tag{6}$$

Onde:

 $\eta_{(x,y)}$: coeficiente de correlação entre duas propriedades;

Cov(X,Y): covariância, calculada como a média dos produtos dos desvios para cada par de pontos de dados;

 θ_x : desvio padrão para o conjunto de dados x;

 θ_{y} : desvio padrão para o conjunto de dados y;

A covariância Cov(X, Y), é calculada pela Equação 7.

$$Cov(X,Y) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (x_i - \overline{X}) \times (y_i - \overline{Y})$$
⁽⁷⁾

Onde:

Cov(X,Y): covariância, calculada como a média dos produtos dos desvios para cada par de pontos de dados;

n: variável que designa o limite superior, que neste caso corresponde ao número de medidas experimentais;

i: índice do somatório que varia de 1 a n segundo os números inteiros;

 x_i : valor pertencente ao conjunto de dados x correspondente a ordem do índice do somatório;

 y_i : valor pertencente ao conjunto de dados y correspondente a ordem do índice do somatório;

 \overline{X} : média dos pontos experimentais para o conjunto de dados x;

 \overline{Y} : média dos pontos experimentais para o conjunto de dados y;

Desta forma os valores de correlação serão apresentados na sessão de resultados buscando apresentar as relações entre estas propriedades.

3.2 PARTE 2 – MODELAGEM MATEMÁTICA

3.2.1 Wolfram Mathematica®

O Wolfram Mathematica[®] trata-se de um software que possui um vasto repertório de algoritmos, que são implementados através de linguagem unificada. Esta funcionalidade facilita a construção de programas simples ou complexos que são embasados em princípios claros.

A dinâmica computacional conta com comandos que admitem flexibilidade, isto permite ao autor da programação utilizar-se de sua intuição para a elaboração de seu código. Esta característica apresenta-se vantajosa, pois, permite a inicialização de um novo código sem conhecimento prévio.

A interface computacional é capaz de representar fórmulas, códigos, gráficos, documentos, com expressões simbólicas possibilitando flexibilidade de programação. O código é iterativo e executável, não sendo necessário construí-lo por completo para testá-lo, podendo assim testar parte a parte da programação em construção.

A linguagem utilizada é baseada em padrões fundamentais teóricos, mantendo a compatibilidade de código por mais de 25 anos e sendo liderado por Stephen Wolfram (WOLFRAM MATHEMATICA, 2015).

3.2.2 Modelo de crescimento celular

O crescimento celular envolve consumo de nutrientes que fornecerão energia e matéria-prima necessária para a síntese molecular. Quando células são adicionadas a um meio líquido e em condições adequadas, absorverão nutrientes e crescerão, gerando produtos metabólicos que irão ser liberados no meio. Os nutrientes fornecem subsídio para síntese de material celular e energia para reações de crescimento. Esta sequência de atividades celulares pode ser expressa matematicamente por modelos que representem o processo (ZAIAT, 2003).

Após a inoculação dos micro-organismos a um meio de cultura favorável ao seu desenvolvimento, sob irradiância, temperatura e agitação adequadas, observa-se um padrão comportamental em seu desenvolvimento, que é obtido pelos valores da concentração celular ao longo do tempo. Este comportamento é o que deve ser modelado através de equações matemáticas para que possa servir de estimativa para cultivos futuros e está representado de acordo com a Figura 19.

Figura 19 - Curva de crescimento do micro-organismo em cultivo descontínuo, representada em ordenadas lineares (A) e semilogarítmica (B).



Pode-se observar na Figura 19 que a curva de crescimento sofre variações significativas com o decorrer do tempo. Estas variações são consequências da taxa de crescimento, que podem ser distinguidas e classificadas. Vale ressaltar que nem todos os autores caracterizam a curva desta forma como seguem:

1. Fase Lag ou de latência: Inicia-se imediatamente após a inoculação do micro-organismo ao meio. Trata-se de um período de adaptação. Durante esta fase, não há reprodução celular e, assim, $X = X_0 =$ constante. Esta fase pode ser apreciável ou não, dependendo do micro-organismo e do meio.

2. Fase de transição: Observa-se o início da reprodução microbiana, onde ocorre gradual aumento da velocidade de reprodução como da velocidade específica de crescimento. No fim dessa fase, a população começa a se dividir em um intervalo regular médio de tempo.

3. Fase exponencial: a velocidade específica de crescimento ($\mu = \mu_m$) é constante e máxima. Pode-se concluir que a velocidade de crescimento é diretamente proporcional à concentração de células.

4. Fase linear: Apresenta a velocidade de reprodução constante ($r_x = r_k$). Pode ocorrer sem a prévia existência da fase logarítmica para alguns micro-organismos. Nesta fase, passa a existir limitação no transporte de nutrientes do meio para o interior da célula.

5. Fase de desaceleração: Ocorre devido ao esgotamento de um ou mais componentes do meio de cultura e ao acúmulo de metabólitos inibidores. As velocidades de crescimento diminuem até se anularem.

6. Fase Estacionária: A concentração de células atinge o valor máximo e constante X_m . Ocorre um balanço entre a velocidade de crescimento e a velocidade de morte do micro-organismo.

7. Declínio ou lise. O valor da concentração celular diminui a uma velocidade que excede a velocidade de produção de células novas (HISS, 2001; MONOD, 1949).

A Figura 19 trata-se de um modelo de crescimento generalizado. Durante o crescimento microbiano, a interação com o meio e outros fatores podem fazer com que uma ou várias dessas fases não sejam visualizadas durante o procedimento experimental.

Tendo em vista os modelos disponíveis na literatura, o intuito deste trabalho é a utilização de fatores de redução para velocidade específica máxima de crescimento que agregados a cinética respondam de forma dinâmica às variações que ocorrem no sistema, pois o mesmo se encontra a céu aberto.

3.2.2.1 Modelo de Monod

Trata-se de um modelo não estruturado e um dos mais utilizados para representar o crescimento de micro-organismos. Foi proposto pelo biólogo francês Jacques Monod em sua tese de doutorado intitulada <u>Recherches sur la croissance des Cultures Bactériennes</u> no ano de 1942 (DROOP 1982; HISS, 2001). O modelo é expresso pela Equação 8.

$$\mu = \mu_m \left(\frac{S}{k_s + S}\right) \tag{8}$$

Onde:

S: concentração de substrato $[g L^{-1}];$

 μ :velocidade específica de crescimento [h⁻¹];

 $\mu_{\rm m}$: velocidade específica máxima de crescimento [s⁻¹];

 k_s : constante de saturação do substrato [g L⁻¹] tem o valor da concentração de substrato na qual μ atinge metade do seu valor máximo.

A representação esquemática da cinética de Monod está apresentada na Figura 20.

Figura 20 - Representação gráfica do modelo cinético de Monod.



Fonte: Parsons et al. (1995) apud adaptado de Orellana-Torres (2014).

O modelo de Monod apresenta capacidade de descrever as taxas cinéticas de biodegradação de zero à primeira ordem em relação à concentração de substrato. Este modelo é capaz de descrever a dependência da taxa de biodegradação sobre a concentração de biomassa (OKPOKWASILI; NWEKE, 2005).

A velocidade de crescimento pode ser relacionada com a velocidade de consumo de matéria orgânica através do coeficiente de rendimento celular $Y_{X/S}$, parâmetro este que representa a razão entre massa de células formadas por massa de nutriente consumida. Na Equação 9 é apresenta esta relação (HISS, 2001).

$$\frac{\mathrm{dS}}{\mathrm{dt}} = -\frac{1}{\mathrm{Y}_{\mathrm{X/S}}} \cdot \frac{\mathrm{dX}}{\mathrm{dt}} \tag{9}$$

Onde:

 $\frac{dS}{dt}$: derivada do consumo de substrato em relação ao tempo [g $(L^{-1} s^{-1})$]:

 $\frac{dX}{dt}$: derivada da concentração de células em relação ao tempo [g $(L^{-1} s^{-1})$].

Y_{X/S}: massa de células formadas por massa de substrato consumida $[g g^{-1}]$.

A Relação de $Y_{X/S}$ é representada pela Equação 10 (HISS, 2001).

$$Y_{x/s} = \frac{X_{f} - X_{0}}{S_{0} - S_{f}}$$
(10)

Onde:

 X_{f} : concentração final de células [g L⁻¹]; X_0 : concentração inicial de células [g L⁻¹]; S_0 : concentração inicial de nutrientes [g L⁻¹]; S_f : concentração final de nutrientes [g L⁻¹].

A cinética de Monod pode ser aplicada a uma faixa limitada de concentração de substrato. Uma concentração muito elevada pode ocasionar a inibição de crescimento celular. Neste caso, outras expressões cinéticas derivadas deste modelo apresentam melhores resultados (HISS, 2001).

Este modelo foi aplicado ao nutriente em questão (fósforo) e também ao CO₂, que foi tratado como um nutriente necessário ao crescimento dos micro-organismos.

Para a elaboração do aplicativo e o correto funcionamento do modelo, as concentrações iniciais e finais de células e nutrientes devem ser fornecidas, juntamente com as propriedades físicas do sistema. O aplicativo conta com a possibilidade de inserir dados experimentais de células, nutrientes, luminosidade e temperatura.

O ajuste automático das variáveis µmaxS, µmaxC, ks e kc visam a melhor solução para as equações diferenciais, mas, somente é válido para o modelo sem a inclusão do modelo de luminosidade ou temperatura, pois a grande variação de dados utilizados para o cálculo do modelo, faz com que a solução não consiga convergir. Esta é uma das limitações do aplicativo.

Inicialmente, o modelo cinético de crescimento celular, considera o meio reacional como se o mesmo estivesse na condição ótima para crescimento (luminosidade e temperatura). Os modelos a seguir atuarão como fatores que irão corrigir a velocidade específica máxima de crescimento.

Se a opção do modelo de luminosidade ou temperatura for marcada como verdadeira, irá gerar fatores que multiplicarão o valor da taxa reacional. Caso estes modelos não sejam marcados, a taxa reacional será multiplicada por 1, logo está na sua condição ótima.

3.2.2.3 Modelo de luminosidade

A equação utilizada para avaliar a influência da luminosidade é baseada no modelo proposto por Steele (1962). Trata-se de uma equação teórica, que relaciona fotossíntese com a disponibilidade de luz, juntamente com efeitos de inibição (JAMES; BORIAH, 2010).

O modelo proposto por Steele está apresentado pela Equação 11.

$$P = P_m \frac{I}{I_{ot}} Exp\left(1 - \frac{I}{I_{ot}}\right)$$
(11)

Onde:

P: produção de oxigênio $[g O_2 m^{-3} h^{-1}];$ P_m: produção máxima de oxigênio $[g O_2 m^{-3} h^{-1}];$ I: irradiância incidente $[\mu mol m^{-2} s^{-1}];$ I_{ot}: irradiancia ótima $[\mu mol m^{-2} s^{-1}].$

Uma variação apresentada por Di Toro, O'Connor e Thomann (1970), gera um fator adimensional entre 0 e 1. A Equação 12 apresenta o modelo proposto e utilizado na simulação.

$$f(I) = \frac{I}{I_{ot}} Exp\left(1 - \frac{I}{I_{ot}}\right)$$
(12)

Onde:

I: irradiância incidente [μ mol m⁻² s⁻¹]; I_{ot}: irradiancia ótima [μ mol m⁻² s⁻¹]. O parâmetro I_{ot} trata-se do valor da irradiância onde o crescimento é máximo. Os autores garantem que o modelo se ajustou bem a dados experimentais e que pode traduzir a influência de intensidades de luz diferentes da ótima ao crescimento do fitoplâncton.

Sob regime de luz contínua, a taxa de crescimento das algas atinge um pico na intensidade de luz ideal e posteriormente declina. Este declínio é chamado de fotoinibição, onde ocorre um dano ao aparelho receptor de luz, que pode ser temporário ou permanente ao cloroplasto, dependendo do tempo de exposição. A intensidade luminosa capaz de causar este fenômeno é uma característica particular de cada espécie (JAMES; BORIAH, 2010).

Este modelo irá gerar fatores de correção que são crescentes até atingir o valor de 1, quando alcança a irradiância ótima, e decrescentes quando a irradiância ultrapassa o valor ótimo, representando a fotoinibição de crescimento.

Para a implementação do modelo, o I_{ot} foi obtido a partir da média dos I_{ot} provenientes das quatro curvas PxI. Os valores de I utilizados são de origem experimental. O *datalogger* armazenou dados de irradiância a cada 10 min até o final do período experimental. Através do comando *Interpolation* foram dispostos na forma de uma função que variou ao longo do tempo. Tendo o I_{ot} e a função de irradiância, o modelo foi calculado gerando uma função dependente do tempo.

Levando em consideração que os micro-organismos não reagem instantaneamente às condições oferecidas, por uma questão de simplificação fez-se a integral da curva referente aos pontos experimentais, considerando o intervalo de integração de 1 hora.

Portanto, a função interpolada carregada ao modelo utiliza dados integrados ao longo do tempo. De acordo com Cerco e Cole (1995), a integração liberta o modelo da contabilização da irradiância fornecida em tempo real. Este método não exclui os picos ocorridos ao longo do dia, mas contempla uma média de irradiância, opondo-se às flutuações diurnas ocorridas na produção.

3.2.2.4 Modelo temperatura

O modelo utilizado para analisar a influência da temperatura é chamado de Modelo de Temperatura Cardinal. Este foi proposto inicialmente por Lobry, Rosso e Flandrois (1991).

Os autores utilizam-no para avaliar o crescimento de *Escherichia* coli através de uma subrotina implementada em Fortran para dois

modelos de crescimento de micro-organismos levando em consideração a temperatura. O modelo cardinal está representado pela Equação 13.

$$f(T) = \left(\frac{(T - T_{\max}) \times (T - T_{\min})^2}{(T_{opt} - T_{\min}) \times (T - T_{opt}) - (T_{opt} - T_{\max}) \times (T_{opt} - T_{\max}) \times (T_{opt} - T_{\max})}\right)$$
(13)

Onde:

 $[^{\circ}C]; \\ T_{max}: temperatura abaixo da qual não é observado crescimento$ $[^{\circ}C]; \\ T_{max}: temperatura acima da qual não é observado crescimento$ $[^{\circ}C]; \\ T_{opt}: temperatura na qual ocorre o crescimento específico máximo$ $[^{\circ}C]; \\ T: temperatura do sistema [^{\circ}C]; \\ \end{tabular}$

A representação do modelo está apresentada na Figura 21.

Figura 21 - Modelo CTMI calibrado para dados de *Asterionella formosa* (Butterwick et al., 2005).



Fonte: Bernard; Rémond (2012).

Bernard e Rémond (2012) utilizaram o modelo de temperatura cardinal e concluíram que este conseguiu representar com sucesso uma série de dados experimentais de 15 espécies cultivadas em diferentes condições. Os autores ainda afirmam que, se um modelo de irradiância for utilizado acoplado a um modelo dinâmico de temperatura em sistemas a céu aberto ou em fotobiorreatores, podem contribuir muito para as previsões de produtividade microalgas.

Optou-se pela utilização deste modelo, pois o mesmo utiliza temperaturas mínimas, máximas e ótimas, fornecendo um modelo estruturado, que estabelece limites de crescimento reais que variam de espécie para espécie.

Os valores de T_{min} , T_{max} e T_{opt} , foram encontrados na literatura para o gênero *Scenedesmus*. Para os valores de T, utilizou-se os dados experimentais. O *datalogger* armazenou os dados de temperatura do meio a cada 10 min, até o final do período experimental. Através do comando *Interpolation*, estes dados foram dispostos na forma de uma função.

A função destes valores foi inserida na Equação 13, referente ao modelo de temperatura cardinal, para que o mesmo gerasse um fator de correção com relação à temperatura.

3.2.3 Elaboração dos balanços diferenciais

O sistema opera em circuito fechado, com configuração de reator do tipo batelada, sendo que os micro-organismos e nutrientes são adicionados apenas no início do período reacional. Ao final deste período, os nutrientes são esgotados e os micro-organismos coletados para posterior análise de composição bioquímica.

Apesar do sistema como um todo ser considerado um típico batelada, o mesmo conta com dois subsistemas interligados, a rampa e o tanque. Em vista disto, elaborou-se um balanço para cada subsistema, com as variáveis interligadas para a representação do consumo de nutrientes, CO_2 e crescimento celular. Para melhor entendimento do balanço um esquema elucidativo é apresentado na Figura 22.



Figura 22 – Esquema de organização das correntes de fluxo.

Fonte: Pablo Diego Gressler (LAFIC/LCA – UFSC) (2014), Autora (2015) – Comunicação pessoal.

Da forma apresentada, Xe significa entrada da rampa e X saída da rampa, consequentemente entrada do tanque. Para fins de simplificação, considerou-se o tanque perfeitamente agitado e logo que o fluxo X entra no tanque e se mistura, assume concentração igual à do seu interior, que é a mesma concentração do fluxo Xe.

Seis equações diferenciais representam os balanços diferenciais que descrevem o modelo de crescimento proposto, estas estão apresentadas nas Equações 14, 15, 17, 18, 20 e 21.

Para o **balanço de células no tanque** (subsistema 1), considerouse o sistema perfeitamente agitado, tendo Xe como variável de estado. A Equação 14 apresenta este balanço.

$$\frac{dXe}{dt} - \beta \times \mu f(N, T, I, CO_2) \times Xe[t] = \frac{v_{med} \times H_{lam} \times L_{lam}}{Vol} \times (X[t] - Xe[t])$$
(14)

O **balanço de células na rampa** (subsistema 2) considerou a concentração de células como a média aritmética entre entrada e saída em função do tempo. A variável de estado X foi utilizada para o balanço de células na rampa e está apresentada na Equação 15.

$$\frac{\left(\frac{dX}{dt} + \frac{dXe}{dt}\right)}{2} - \mu f(N, I, T, CO_2) \times \left(\frac{X[t] + Xe[t]}{2}\right) = -\frac{v_{med}}{C_{lam}} \times (X[t] - Xe[t])$$
(15)

Nas Equações 14 e 15, o primeiro termo que antecede a igualdade, corresponde ao termo de acúmulo no sistema.

O segundo termo, corresponde ao termo de reação. Na Equação 14 o parâmetro β é um valor entre 0 e 1 e determina a eficiência do tanque perante a rampa, se for 0, a taxa de crescimento no tanque é nula, se for 1, este tem taxa de produção igual a da rampa. Ambos os termos reacionais são multiplicados pela concentração de células, fator este previsto pelo próprio balanço. A taxa de crescimento está apresentada na Equação 16.

Ainda com relação às Equações 14 e 15, os termos dispostos após a igualdade representam a entrada e saída do sistema. Sendo H_{lam} , L_{lam} e C_{lam} altura, largura e comprimento da lâmina da cultura, respectivamente. O volume do tanque é representado por Vol e v_{med} , a velocidade média de fluxo na rampa.

$$\mu f(N, I, T, CO_2) = Min \left[\left(\frac{\mu_{maxS} \times S}{k_s + S} \right), \left(\frac{\mu_{maxC} \times CO_2}{k_c + CO_2} \right) \right] \times \left(\frac{I}{I_{ot}} Exp \left(1 - \frac{I}{I_{ot}} \right) \right) \times$$

$$\left(\frac{(T - T_{max}) \times (T - T_{min})^2}{(T_{opt} - T_{min}) \times [(T - T_{opt}) - (T_{opt} - T_{max}) \times (T_{opt} + T_{min} - 2 \times T)]} \right)$$

$$(16)$$

A rampa é o principal objeto de estudo. Nesta parte do sistema, o crescimento é afetado pela disponibilidade de nutrientes, CO₂, além de receber influência direta da irradiância que atravessa a lâmina de água e da variação de temperatura relativa ao decorrer dos dias.

A ideia inicial foi considerar a influência da irradiância somente sobre a rampa, porém, sabe-se que os micro-organismos não reagem instantaneamente à condição à qual estão expostos. E que ao passarem pela rampa absorvem energia luminosa e passam a um estado excitado, estado este que não se desfaz instantaneamente quando caem no tanque, mas que demora um tempo até voltar ao seu estado inicial. Levando em consideração que o meio passa a uma velocidade elevada sobre a rampa, que a sua extensão é relativamente curta e a existência deste tempo, considerou-se que tanto rampa quanto tanque recebe influência da luminosidade igualmente.

De acordo ainda com a Equação 16, apenas nutriente ou CO_2 atua na cinética de crescimento. Entre ambos, o que atuará sempre é o limitante. A utilização do *Min* na cinética de produção de células, juntamente com os fatores de correção, foram baseados nos trabalhos de Gharagozloo et al. (2014) e James e Boriah (2010). A distinção no modelo será feita pela cor da linha do *Plote*. Se for vermelha, o limitante será o fósforo que estará conduzindo o crescimento. Se for verde, quem estará dominado a geração de células é o CO_2 .

O μ_{maxS} ou μ_{maxC} são obtidos em função da cinética de Monod e podem ser ajustados manual ou automaticamente. Sabe-se que a velocidade específica de crescimento máxima é dependente da temperatura, desta forma considerou-se uma velocidade específica máxima efetiva de crescimento, que serve para o conjunto de dados experimentais. O terceiro e quarto termos tratam-se respectivamente da influência da irradiância e da temperatura no meio, ambos irão gerar um fator adimensional entre 0 e 1 que irá corrigir o valor ótimo de μ_{maxS} ou μ_{maxC} . O termo reacional juntamente com o balanço gera um modelo de crescimento que reage de maneira dinâmica às variações do sistema. De forma análoga à anterior, o **balanço de nutriente no tanque** (subsistema 1) apresenta o Se como variável de estado. A Equação 17 representa o balanço de nutrientes.

$$\frac{dSe}{dt} + \frac{\mu f(N, T, I)}{\left(\frac{X_F - X_0}{S_0 - S_F}\right)} \times Xe[t] = \frac{v_{med} \times H_{lam} \times L_{lam}}{Vol} \times (S[t] - Se[t])$$
(17)

De forma semelhante às anteriores, o **balanço de nutriente na rampa** (subsistema 2) foi construído, tendo o S como variável de estado e está apresentado na Equação 18.

$$\frac{\left(\frac{\mathrm{dS}}{\mathrm{dt}} + \frac{\mathrm{dSe}}{\mathrm{dt}}\right)}{2} + \frac{\mu f(N, T, I)}{\left(\frac{X_{\mathrm{F}} - X_{0}}{S_{0} - S_{\mathrm{F}}}\right)} \times \left(\frac{X[t] + Xe[t]}{2}\right) = -\frac{v_{\mathrm{med}}}{C_{\mathrm{lam}}} \times \left(S[t] - Se[t]\right)$$
(18)

Nas Equações 17 e 18 o primeiro termo corresponde ao acúmulo no volume de controle.

O segundo termo corresponde ao termo de reação, onde representa o consumo de nutrientes. Ambos os termos reacionais são multiplicados pela concentração de células, fator este previsto pelo próprio balanço. A taxa de consumo em função de nutrientes, temperatura e irradiância está apresentada pela Equação 19.

Os termos dispostos após a igualdade representam a entrada e saída de cada um dos subsistemas.

$$\mu f(N, I, T) = \left(\frac{\mu_{maxs} \times S}{k_s + S}\right) \times \left(\frac{I}{I_{ot}} Exp\left(1 - \frac{I}{I_{ot}}\right)\right) \times$$

$$\left(\frac{(T - T_{max}) \times (T - T_{min})^2}{(T_{opt} - T_{min}) \times (T - T_{opt}) - (T_{opt} - T_{max}) \times (T_{opt} + T_{min} - 2 \times T)}\right)$$
(19)

O termo reacional de consumo de nutrientes é representado por três termos. Estes termos estão diretamente ligados ao termo de crescimento celular. O primeiro é representado pela cinética de Monod. O Segundo e terceiro termos tratam-se dos fatores adimensionais que corrigem o μ_{maxS} com relação ao ótimo. No caso dos termos reacionais

de consumo, o CO_2 não está relacionado com o consumo de nutriente e nem o nutriente no consumo de CO_2 , os mesmos são independentes.

Para o **balanço de CO₂ no tanque** (subsistema 1), considerou-se o sistema perfeitamente agitado, tendo Ce como variável de estado. A Equação 20 apresenta este balanço.

$$\frac{dCe}{dt} + \left(\frac{(Ce[t])}{Xe[t]}\right) \times \mu f(CO_2, I, T) \times Xe[t] = \frac{H_{lam} \times L_{lam} \times v_{med}}{Vol} \times (C[t] \quad Ce[t])$$
(20)

O primeiro termo que precede a igualdade trata-se do termo de acúmulo no volume de controle. O segundo termo está relacionado ao consumo de CO_2 , sendo que o mesmo é função da própria concentração, irradiância e temperatura e está em função do número de células. Os termos após a igualdade estão relacionados com as entradas e saídas dos subsistemas.

Considerou-se que no tanque não há reposição de CO_2 da atmosfera para o meio. De forma semelhante às anteriores, o **balanço de CO₂ na rampa** (subsistema 2) foi construído, tendo o C como variável de estado e está apresentado na Equação 21.

$$\left(\frac{\frac{dC}{dt} + \frac{dCe}{dt}}{2}\right) - \left(k_{L} \times \frac{C_{lam} \times L_{lam}}{C_{lam} \times L_{lam} \times H_{lam}} \times (C_{CO_{2}^{*}} C[t])\right) + \left(\frac{\left(\frac{C[t] + Ce[t]}{2}\right)}{\left(\frac{X[t] + Xe[t]}{2}\right)}\right) \times$$
(21)

$$\mu f(CO_2, I, T) \times \left(\frac{X[t] + Xe[t]}{2}\right) = -\frac{v_{med}}{C_{lam}} \times \left(C[t] \quad Ce[t]\right)$$

O primeiro termo deste balanço trata-se do acúmulo no volume de controle. O segundo termo está relacionado com a transferência de massa de CO_2 do ar para a rampa. O terceiro termo trata-se do termo reacional de consumo do CO_2 , sendo uma multiplicação da taxa de conversão de CO_2 em células, o termo de consumo e a concentração de células no meio. Os termos após a igualdade representam a entrada e saída do sistema.

A concentração de C_{CO2}^* presente no meio líquido em equilíbrio com o ar foi calculado por relações de equilíbrio de acordo com Carroll, Slupsky e Mather (1991) pela Equação 22.

$$\ln(H/MPa) = -6,8346 + \frac{1.2817 \times 10^4}{T_K} - \frac{3.7668 \times 10^6}{T_K^2} + \frac{2.997 \times 10^8}{T_K^3}$$
(22)

Onde: H: constante de Henry [MPa]; T_K: temperatura: [K].

Esta relação é válida para 273,15
– T_K <433,15 K. Os valores de temperatura utilizados para este cálculo partiram da função interpolada obtida a partir dos dados experimentais. Quando os dados de temperatura não estavam inseridos ao modelo os cálculos eram executados com uma temperatura fixa igual a 25 °C.

Utilizando a fração volumétrica de CO_2 (370ppmv) presente no ar atmosférico apresentado por Keeling e Whorf (1999) apud Silva Júnior et al. (2005) calculou-se a fração de CO_2 em equilíbrio com o meio líquido utilizando a lei de Henry de acordo com a Equação 23.

$$x_2 \times H = y_2 \times P \tag{23}$$

Onde:

x₂: fração de CO₂ em equilíbrio com o meio líquido;

H: constante de Henry [MPa];

y₂: fração de CO₂ em equilíbrio com o ar;

P: pressão total do sistema [MPa].

Relacionando o número de mols com a fração de líquido, obtevese a relação apresentada pela Equação 24.

$$mol_{SCO_2} = \frac{x_2 \times 55,556}{(1-x_2)}$$
 (24)

Onde:

mols_{CO2}: número de mols de CO₂ [mol L⁻¹]; x₂: fração de CO₂ em equilíbrio com o meio líquido.

O valor de 55,556 é obtido calculando-se o número de mols de água a cada volume de 1 L. Em seguida, multiplicou-se o valor obtido na Equação 24 pela massa molar de CO₂, obtendo-se uma aproximação da concentração em g L^{-1} de CO₂ presente no meio líquido (C_{CO2}*).

O coeficiente convectivo de transferência de massa regula a reposição de CO₂ do ar para o meio líquido. Este foi calculado de acordo com Welty et al. (2008) pela teoria da penetração, onde prevê o caso em que um soluto penetra a uma curta distância em uma película líquida devido a uma lenta taxa de difusão ou um curto tempo de exposição. A Equação 25 apresenta a obtenção do k₁ pela teoria da penetração.

$$k_L = \sqrt{\frac{D_{AB \times v_{med}}}{\pi \times C_{lam}}}$$
(25)

Onde:

 D_{AB} : coeficiente de difusão mássica do soluto A no solvente B $[m^2 s^{-1}];$ $k_{\rm L}$: coeficiente convectivo de transferência de massa [m s⁻¹];

v_{med}: velocidade média de fluxo [m s⁻¹];

C_{lam}: comprimento da lâmina de água [m].

O coeficiente de difusão foi estimado de acordo com Welty et al., (2008) pela correlação proposta por Wilke e Chang para solutos nãoeletrólitos e infinitamente diluídos pela Equação 26.

$$D_{AB} = \frac{7.4 \times 10^{-8} \times \left(\Phi_{B \times M_B}\right)^{1/2}}{V_A^{0,6}} \times \frac{T_K}{visc_B}$$
(26)

 D_{AB} : coeficiente de difusão mássica do soluto A no solvente B $[m^2 s^{-1}]$;

 $\phi_{\rm B}$: parâmetro de associação para o solvente;

 $M_{\rm B}$: massa molecular do solvente [g mol⁻¹];

V_A: volume molal do soluto no ponto normal de ebulição [cm³ gmol⁻¹]:

 T_{K} : temperatura [K];

visc_B: viscosidade da solução [cP].

Os valores de $\phi_{\rm B}$ e V_A são tabelados para soluto e solvente, sendo respectivamente 2,26 e 34,0 cm³ gmol⁻¹ (WELTY et al., 2008).

A viscosidade foi calculada através de uma correlação para água em função da temperatura que está apresentada na Equação 27 (COMSOL, 2015).

visc
$$(T_K) = 1,3799566804 - 0,0222401915 \times T_K + 1,3604562827 \times 10^{-4}$$

 $\times T_K^2 - 4,6454090319 \times 10^{-7} \times T_K^3 + 8,9042735735 \times 10^{-10}$ (27)
 $\times T_K^4 - 9,0790692686 \times 10^{-13} \times T_K^5 + 3,8457331488 \times 10^{-16} \times T_K^6$

Onde: visc(T_K): viscosidade em função da temperatura [Pa s⁻¹]; T_K : temperatura [K].

Finalmente, ainda conforme a Equações 20 e 21, o termo de consumo de CO_2 é apresentado pela Equação 28.

$$\mu f(CO_{2,I,T)} = \left(\frac{\mu_{maxC} \times Ce[t]}{k_c \times Ce[t]}\right) \times \left(\frac{I}{I_{ot}} Exp\left(1 - \frac{I}{I_{ot}}\right)\right) \times \left(\frac{(T - T_{max}) \times (T - T_{min})^2}{(T_{opt} - T_{min}) \times (T - T_{opt}) - (T_{opt} - T_{max}) \times (T_{opt} + T_{min} - 2 \times T)}\right)$$

$$(28)$$

Assim como o μ_{maxS} , o μ_{maxC} é um valor efetivo que representa o conjunto de dados experimentais. O consumo de CO₂ na rampa é função da sua própria concentração presente no meio, da irradiância incidente e da temperatura. A concentração de nutriente não influencia de forma direta no consumo de CO₂.

As condições iniciais que fornecem a solução para estas equações diferenciais são:

$$\begin{split} X[0] &= Xe[0] = X_0 = \text{Concentração inicial de células;} \\ S[0] &= Se[0] = S_0 = \text{Concentração inicial de nutrientes;} \\ C[0] &= Ce[0] = C_{CO2}^*[0] = \text{Concentração de CO}_2 \text{ no líquido em equilíbrio com a concentração do componente na atmosfera;} \end{split}$$

Sendo assim, os balanços são resolvidos, juntamente com os modelos propostos e condições iniciais para uma formulação completa. Os resultados são apresentados na seção seguinte sendo comparados aos dados obtidos da unidade experimental.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Assim como a metodologia, os resultados foram divididos em duas partes, a primeira consiste na apresentação dos dados experimentais, justificativa dos principais resultados obtidos, suas interações com o meio e os fenômenos que regem o crescimento de microalgas. A segunda parte consiste na apresentação do modelo, validação do mesmo frente aos dados experimentais, obtenção de constantes cinéticas e apresentação de variações paramétricas para avaliar as suas consequências perante o modelo.

4.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1.1 Parâmetros de crescimento e condições ambientais

O crescimento de microalgas em fotobiorreatores do tipo aberto está acondicionado às condições ambientais. Neste caso, a taxa de crescimento destes micro-organismos é também dependente da irradiância incidente sobre a cultura.

Na Figura 23 são apresentados os resultados de densidade celular para cada cultivo.



Figura 23 - Estimativa de crescimento pela densidade celular. (a) Cultivo sem aporte de CO_2 . (b) Cultivo com aporte de CO_2 .

Fonte: LAFIC/LCA – UFSC (2015) – Comunicação pessoal.

Nos cultivos 1 e 2, pode-se perceber que o sistema atingiu a densidade máxima celular em aproximadamente 50 h. Neste caso, tornaria-se vantajoso fazer ciclos mais curtos de processo ou cultivo semi-contínuo, pois, além de dispensar a constante troca de inóculo, este tipo de cultivo é capaz de manter elevadas velocidades de crescimento ao longo do tempo (FÁBREGAS et al., 1996; FÁBREGAS et al., 1995 apud HENRARD, 2009).

Os cultivos 3, 4, 5 tiveram um crescimento mais lento, porém contínuo, atingindo densidade máxima em torno de 120 h de processo. Além disso, considerando o cultivo 5, onde a densidade celular foi a menor obtida entre os casos com aporte de CO_2 , pode-se perceber que esta apresentou-se o dobro quando comparadas aos casos onde não houve aporte de CO_2 .

Na Figura 24 é apresentada a estimativa de crescimento através da biomassa.





Fonte: LAFIC/LCA – UFSC (2015) – Comunicação pessoal.

Uma relação entre densidade celular e biomassa pode ser observada, pois, apresentam uma tendência similar de crescimento e decrescimento ao longo do tempo quando comparadas.

Dados experimentais de Gharagozloo et al. (2014) para um *raceway* com 12,0 m³ apresentaram concentração de biomassa igual 48 g m⁻³ para a utilização de CO_2 ambiente e 82 g m⁻³ para aporte de 5 % de CO_2 .

Ketheesan e Nirmalakhandan (2013) utilizaram um *airlift* acoplado a um *raceway* com volume de 23 L, para o cultivo de *Scenedesmus* com diferentes condições para suplementação de CO₂. A menor concentração obtida neste caso foi para a situação onde somente foi utilizado ar ambiente, obtendo-se aproximadamente 1.000 g m⁻³. Para as demais situações: 0,25, 0,50, 1,0 e 3,0 % a concentração apresentou-se sempre maior que 1500 g m⁻³.

As informações apresentadas acima evidenciam que ocorre um aumento em torno de 50 % quando CO_2 é inserido na cultura. Os dados de concentração obtidos nestes experimentos mostram-se aproximadamente o dobro, para o cultivo 5, sendo esta a condição que apresentou menor concentração de biomassa, quando comparados aos cultivos na ausência de aporte de CO_2 . Este aumento é representativo, pois nos cultivos 3 e 4 é ainda maior que 50% e pode ser atribuído ao sistema apresentar a rampa, onde uma fina camada de cultura constantemente fica exposta a luz solar, aumentando a eficiência do sistema.

Os resultados apresentados nas Figuras 23 e 24 são muito particulares e dificilmente possíveis de serem replicados na mesma condição, pois, o sistema está exposto à amplitude térmica e a irradiância.

Sistemas em larga escala somente são vantajosos quando mantidos sem nenhum tipo de controle (temperatura, irradiância). Levando em consideração que o sistema está montado em Florianópolis/SC, mais precisamente no Laboratório de Cultivo de Algas – UFSC vale salientar que no sul do Brasil as estações são bem definidas, com verões quentes e chuvosos e invernos frios e secos. O delineamento definido de estações faz com que a produtividade varie bastante ao longo do ano como foi demonstrado por Quinn, Winter e Bradley (2011), onde a taxa de crescimento apresentou-se menor no inverno do que no verão. Este fator está atrelado às diferentes condições climáticas presentes durante o ano.

Devido a este panorama, faz-se necessário um contínuo acompanhamento das condições ambientais no decorrer do período experimental como forma de justificativa de resultados e caracterização do meio.

Na Figura 25 são apresentados os dados armazenados por *datalogger* para temperatura e irradiância.



Figura 25 – Dados de irradiância e temperatura durante o período experimental. (a) Cultivo 1. (b) Cultivo 2. (c) Cultivo 3. (d) Cultivo 4. (e) Cultivo 5.



Apesar de demonstrarem um padrão de ocorrência ao longo do tempo, tanto temperatura quanto irradiância apresentam seus maiores valores durante o dia. Os picos apresentam-se em fase e ocorrem por volta de meio dia, pois se tratam do momento de maior incidência.

Os resultados de densidade celular e biomassa são consequência dos fatores ambientais ocorrentes no momento do cultivo.

98

4.1.1.1 Relações indicativas de biomassa e densidade celular

4.1.1.1.1 Turbidez

A turbidez é a medida da resistência da água à passagem de luz em uma amostra. Esta resistência é causada devido à presença de matéria em suspensão (BABBIT; DOLAND; CLEASBY, 1973).

As substâncias causadoras de maior interferência são argilas, sílica, matéria orgânica e inorgânica finamente dividida, plânctons e outros organismos microscópicos (RICHTER; NETTO, 1991). Na Figura 26 são apresentados os dados de turbidez em função do tempo para os cultivos.

Figura 26 - Turbidez em função do tempo. (a) Cultivo sem aporte de CO_2 . (b) Cultivo com aporte de CO_2 .



Fonte: LAFIC/LCA – UFSC (2015) – Comunicação pessoal.

Durante os cultivos sem aporte de CO_2 , os dados de turbidez apresentaram tendência de ciclos ao longo do tempo, sendo que apresenta valores menores no início dia e os valores de pico entre 12 e 14 h, sendo que no final da tarde começa a reduzir seu valor.

Sabe-se que a turbidez é utilizada para estimativa de contagem celular, levando isto em consideração, uma das hipóteses levantadas por apresentar menor valor no primeiro horário da manha foi a perda de massa que ocorre durante a noite, pois, assim que cessa o processo fotossintético e tem continuidade o processo respiratório, decorre a perda de massa (BUEHNER et al., 2009).

Por outro lado, a variação ocorreu de forma muito acentuada, e esta não deve ser atribuída somente a perda de massa. No mesmo período de variação da turbidez, ocorreu a variação do pH, onde no pico de luz ocorre a precipitação de carbonato de cálcio e outros sais, causando uma turbidez adicional. Isso explica a variação destes resultados e acredita-se que isto está acontecendo ciclicamente.

4.1.2 Parâmetros físico químicos

4.1.2.1 pH

O pH apresenta-se como uma variável importante para o crescimento de micro-organismos, apresentando influencia direta sobre o seu crescimento, pois atua no processo de permeabilidade da membrana que está relacionada com o transporte iônico intra e extracelular (ESTEVES, 1950). Na Figura 27 são apresentados os resultados de pH obtidos em função do tempo.



Fonte: LAFIC/LCA – UFSC (2015) – Comunicação pessoal.

O pH em função do tempo oscilou entre 8,5 e 12. Uma razão para o intervalo desta variação tão distinta pode ser atribuído ao meio não apresentar nenhum tipo de solução que atue como tampão.

Microalgas assimilam CO_2 durante o dia e liberam O_2 , de acordo com o processo fotossintético. Durante a noite ocorre a respiração onde há a absorção de O_2 e liberação de CO_2 .

De acordo com Ramaraj, Tsai e Chen (2015), a força motriz estabelecida para o equilíbrio dinâmico de assimilação do CO_2 do ar é expressa em função do íon hidróxido que por sua vez irá elevar o pH do meio. A química de equilíbrio do carbonato está intimamente relacionada com o crescimento de algas e com a absorção de CO_2 e está expressa pelas Equações 29, 30 e 31.

$$CO_2 + H_2O \longleftrightarrow H_2CO_3 \longleftrightarrow HCO_-^- + H^+$$
 (29)

$$HCO_{3}^{-} \longleftrightarrow CO_{3}^{2-} + H^{+}$$
(30)

 $CO_3^{2-} + H_2O \longleftrightarrow HCO_3^{-} + OH^{-}$ (31)

O carbono inorgânico pode estar presente no meio aquático de três formas: carbono inorgânico "livre" (CO₂, H₂CO₃), íons bicarbonato (HCO₃⁻) e carbonato (CO₃²⁻) (ESTEVES, 1950). Uma relação entre o percentual de CO₂ e o pH do meio é demonstrado resumidamente pela Figura 28.

Figura 28 - Relação percentual de CO₂ e pH.



Fonte: Esteves (1950).

Nesta, pode-se perceber que pH abaixo de 6,4 predomina H_2CO_3 , entre 6,4 e 10,3 íon HCO_3^{-1} , a partir de 10,3 o íon dominante é o CO_3^{-2-1} (ESTEVES, 1950).

De acordo com as informações fornecidas, é possível evidenciar que a variação do pH é dominada pela fotossíntese, pois durante o dia a luminosidade favorece a assimilação de CO₂, elevando o pH do meio, enquanto logo ao final da tarde com a redução da luminosidade os micro-organismos continuam a efetuar a respiração enquanto o processo fotossintético é interrompido, desta forma ocorre o processo inverso e consequente redução do pH.

4.1.2.2 Condutividade elétrica

É a capacidade da água de transmitir corrente elétrica, esta propriedade é gerada pela presença de substâncias que se dissociam (MACÊDO, 2004). Sua determinação é feita pela presença de componentes inorgânicos dissolvidos como cloreto, nitrato, sulfato, fosfato e ânions. Além de sódio, magnésio, cálcio, ferro, alumínio e outros cátions. Na Figura 29 são apresentados os dados experimentais de condutividade.







Como é possível observar, em todos os cultivos os dados seguem a mesma tendência, a sua redução ao longo de tempo. Este comportamento pode ser relacionado com o consumo de nutrientes, pois quando estão dissolvidos no meio alteram a condutividade e conforme são consumidos esta propriedade consequentemente vai sendo reduzida (EPA, 2015).

Correlacionando os dados de condutividade com o consumo de fósforo do cultivo 2 sem aporte de CO₂, chega-se a um $R^2 = 0.8450$. Este fator mostra-se bastante elevado e pode ser considerado para estimar o consumo de fósforo do meio, quando não ocorre fornecimento de CO₂.

4.1.3 Eficiência fotossintética (Curva PxI)

Produção e consumo de oxigênio podem ser analisados e monitorados em micro-organismos fotossintéticos através da utilização de técnicas elaboradas para este tipo de estudo. A variação da produtividade de oxigênio com a irradiância em diferentes períodos de incubação, (que podem variar de minutos à horas) tem influencia direta sobre a curva fotossíntese-irradiância (PxI) (FORGET et al., 2007). Através da construção desta curva é possível obter informações importantes e dependentes de cada tipo de micro-organismo. Na Figura 30 são apresentados a curva PxI realizada para Scenedesmus acuminatus com tempo de exposição de 45, 90, 135 e 180 minutos.



Figura 30 - Curva PxI - Scenedesmus acuminatus

As curvas de menor tempo de exposição apresentaram maior produtividade, enquanto as de maior tempo apresentaram produtividade inferior. Na Tabela 4 são apresentadas a produtividade máxima e I_{ot} para cada uma das curvas apresentadas.

Tempo de exposição (min)	Prodt. máxima (mgC mgChlα ⁻¹ .h ⁻¹)	I _{ot} (μmol m ⁻² s ⁻¹)
45	102,7300	178,2000
90	105,3200	162,0000
135	70,3200	230,8000
180	70,2300	245,5000
	Média:	204,1250

Tabela 4 – Produtividade máxima e I_{ot} para curva PxI.

Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

Para implementação do modelo utilizou-se a média aritmética dos valores de I_{ot} obtidos, estes estão apresentados na Tabela 4.

As temperaturas inseridas no modelo como T_{opt} e T_{max} foram obtidas a partir dos estudos de Sanchez e seus colaboradores (2008), onde evidenciam a capacidade de micro-organismos do gênero *Scenedesmus* crescer em condição ótima sob ampla faixa de temperaturas (20,0–40,0 °C). Sendo que a temperatura utilizada como ótima ficou estabelecida em torno de 35,0 °C. Em condições extremas, estes podem suportar até 48,0 °C, que causou a morte da cultura. Demon et al. (1989) apud Cassidy (2011) observaram o efeito da temperatura (0- 22,0 °C), na absorção de certos elementos químicos, devido à isto, considerou-se T_{min} igual 5,0 °C.

Para todo o desenvolvimento do modelo, considerou-se os parâmetros ambientais constantes, pois são uma característica do micro-organismo utilizado.

4.1.4 Correlação entre Densidade celular/Biomassa/Turbidez

Utilizando os dados experimentais obtidos da unidade de produção, fez-se a correlação dos valores obtidos na análise para avaliar o quanto pode-se estimar um tomando por base os dados de outro. O resultado da correlação está apresentado na Tabela 5.

I doeld o	resultados obtidos a partir da estimativa de correlações		
		Corelações	
	Densidade celular [cel mL ⁻¹]	Densidade celular [cel mL ⁻¹]	Biomassa [g L ⁻¹]
	x	x	х
	biomassa [g L ⁻¹]	Turbidez [NTU]	Turbidez [NTU]
Cultivo 1	0,798778586	0,883945278	0,805092422
Cultivo 2	0,579377062	0,303404762	0,590373873
Cultivo 3	0,866221563	0,866317705	0,960117604
Cultivo 4	0,928953211	0,890148762	0,932165077
Cultivo 5	0,937165351	0,960049411	0,97406851

Tabela 5 - Resultados obtidos a partir da estimativa de correlações

Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

Os resultados da correlação são dependentes do conjunto de dados experimentais. Sendo que os melhores resultados foram obtidos para o cultivo 5.

Pode-se observar também que os cultivos com aporte de CO_2 apresentaram melhores resultados para as correlações, pois, as variações ocorrem na mesma proporção para as determinadas propriedades relacionáveis quando comparados aos cultivos sem aporte de CO_2 .

Desta forma, relacionando as propriedades para os casos com aporte de CO_2 obtém-se uma margem de segurança maior para estimar uma propriedade pelo resultado da análise de outra.

4.2 RESULTADOS DA MODELAGEM

4.2.1 Determinação da eficiência do tanque

Avaliando cada um dos subsistemas (rampa e tanque), podem-se destacar algumas características que apontam certa vantagem para o crescimento celular na rampa, pois, ocorre em melhores condições nesta. Este subsistema apresenta grande área de superfície exposta a irradiância com relação ao seu volume, desta forma toda a cultura é beneficiada. Por outro lado, o tempo de retenção neste subsistema é menor, estando em torno de 80,80 s, enquanto o tanque apresenta volume superior à área exposta e tempo de retenção de 182,10 s. Portanto, os estímulos ao crescimento não ocorrem de forma semelhante nestes dois subsistemas, embora conjugados, o crescimento no tanque deve apresentar menor eficiência do que no subsistema rampa.

Para a determinação da eficiência do tanque perante a rampa, fezse um estudo para determinar a melhor condição de ajuste do modelo enquanto variava-se o parâmetro β . Considerar a eficiência como sendo 0, é como admitir que não ocorre geração de células e/ou consumo de nutrientes no tanque, ou seja, todas as reações ocorrem somente na rampa. Quando considera-se a eficiência como sendo 1,00, considera-se que as reações ocorrem igualmente nos subsistemas.

Foram testados valores entre 0 e 1,00 para o β , até se estabelecer o melhor ajuste para cada caso, independente do valor aplicado às constantes cinéticas. Na Figura 31 é apresentado o coeficiente de ajuste em função da eficiência do tanque para cada cultivo.

Figura 31 - Coeficiente de ajuste do modelo aos dados experimentais (R^2) em função da eficiência do tanque (β). (a) Cultivos sem aporte de CO₂. (b) Cultivos com aporte de CO₂.



Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

Pode-se perceber que a relação entre o β e R² depende principalmente do conjunto de dados experimentais. Para os cultivos 1 e 2, valores de β até 0,80 apresentaram bom ajuste, valores abaixo deste, apresentaram R² inferiores até o ponto onde houve a saturação do modelo e o mesmo não pode mais ser ajustado. Para os cultivos 3, 4 e 5 o ajuste apresentou-se melhor, conseguindo um valor de aproximadamente 0,50 para todos os casos quando a eficiência do tanque foi considerada 0.

Os dados experimentais sem aporte de CO_2 apresentam uma forma distinta, enquanto os dados com aporte apresentaram aumento na concentração gradativo e constante, os outros atingem a concentração final mais rapidamente. O modelo se ajusta melhor para os casos com aporte de CO₂. No entanto valores de β entre 0,80 e 1,00 podem representar bem as duas situações.

Assumir um valor unitário para eficiência no tanque faz com que se admita que a velocidade específica de crescimento no tanque e na rampa sejam a mesma. Esta premissa perante a modelagem não foi bem sucedida, pois, a alteração dos parâmetros operacionais da rampa não gerava nenhuma mudança na concentração do meio, fato este que não faz sentido quando os balanços são elaborados separadamente. Sendo assim, estabeleceu-se um valor para eficiência diferente de 1,00. Optou-se por $\beta = 0,80$ considerando-se o limite inferior que se ajusta para ambos os casos.

A próxima sessão apresenta os resultados obtidos para o modelo, as condições iniciais e finais, a obtenção das constantes cinéticas, e o melhor ajuste para cada situação explorada.

4.2.2 Ajuste do modelo aos dados experimentais de cultivo

Considerando tal eficiência no tanque, os ajustes do modelo foram feitos de maneira que contemple ou se aproxime do maior número de dados experimentais para cada caso: modelo de crescimento sem fatores de redução, modelo de crescimento com efeito de temperatura e modelo de crescimento com efeito de temperatura e irradiância simultaneamente.

O modelo foi construído de forma que o aumento da biomassa acontece em função do componente limitante (fósforo total ou CO_2). Quando CO_2 estiver limitando o crescimento, a curva do modelo será *plotada* no gráfico na cor verde, quando o limitante tratar-se do fósforo a cor da curva será vermelha.

Para um bom entendimento do modelo, serão apresentadas as condições iniciais e finais utilizadas no aplicativo, juntamente com o tempo reacional de cada cultivo.

Após a discussão de cada um destes casos, serão apresentadas as constantes cinéticas e por fim, gráficos da integral da irradiância, viscosidade da água, difusividade do CO_2 na água, comportamento do k_L , concentração de CO_2 na entrada e saída do sistema juntamente com a concentração de equilíbrio do dióxido de carbono com o meio líquido e massa de CO_2 transferida para o sistema em função da irradiância média para o melhor entendimento do modelo.
4.2.2.1 Cultivo 1

As condições iniciais e finais utilizadas no modelo para o cultivo 1 estão apresentadas na Tabela 6.

Concentração [g L⁻¹] Condições iniciais e finais 0,0250 Concentração inicial de fósforo (S₀) Concentração inicial de biomassa (X₀) 0,0094 0.00001* Concentração final de fósforo (S_F) Concentração final de biomassa (X_F) 0.1700 Tempo de cultivo [h] 168

Tabela 6- Condições iniciais e finais referentes ao cultivo 1

*Valor residual utilizado como concentração final de nutriente. Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

Ao preparar o meio de cultura, havia condição de estipular a concentração inicial de fósforo através da composição dos reagentes da Tabela 2, por outro lado, no inóculo não existia uma forma de contabilizar que não fosse por meio de análise de fósforo total, ou seja, não se tinha conhecimento desta concentração ao preparar o sistema para a operação.

Os cultivos 1 e 2 foram submetidos à análises de fósforo total. para os demais partiu-se do valor inicial destes, pois partiram da mesma condição. Na Figura 32 é apresentado o melhor ajuste do modelo de crescimento aos dados experimentais.



Figura 32- Ajuste do modelo de crescimento - cultivo 1

Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

O modelo ajustou-se bem aos dados experimentais, sendo que pode-se observar uma fase exponencial de crescimento (1), onde μ é constante e máximo. O número 2 apresenta a fase de desaceleração, onde μ vai sendo reduzido até chegar ao estado estacionário, representado pelo número 3.

Na Figura 33 é apresentado o ajuste do modelo de crescimento com efeito de temperatura.

Figura 33 – Ajuste do modelo de crescimento com efeito de temperatura – cultivo 1



Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

O modelo ajustou-se bem aos dados, embora não seja perceptível visualmente, o efeito que a temperatura causa ao modelo. Assim como anteriormente mencionado, as fases de crescimento são bem definidas. A Tabela 6 apresenta as constantes cinéticas para cada caso.

Na Figura 34 é apresentado o ajuste do modelo com os efeitos de temperatura e irradiância.

Figura 34 – Ajuste do modelo de crescimento com efeitos de temperatura e irradiância – cultivo 1

Concentração biomassa/fósforo (g.L⁻¹)



Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

O efeito de irradiância é mais aparente que o efeito de temperatura, onde é possível perceber pelo número 4 indicado na Figura 34, que trata-se de um período onde a irradiância recebida pelo sistema é zero. Desta forma, o efeito sobre a taxa específica de crescimento tende a fazer com que a mesma se anule, tornando-se zero em todo o período noturno.

Uma situação que faz com que o efeito de temperatura seja mais brando ao modelo, está relacionada ao fato de que embora ocorram variações, estas acontecem em uma faixa aceitável pelo microorganismo, enquanto as variações de irradiância acontecem em grande escala. Para este cultivo, a produtividade por área de biomassa foi de $0,8500 \text{ g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$.

As constantes cinéticas foram obtidas a partir do ajuste para cada caso com a finalidade de conseguir elevado coeficiente de ajuste (R²). Para os três ajustes do cultivo 1, CO₂ e fósforo limitaram a reação e contribuíram para a formação da curva de crescimento. Para o valor de k_C, utilizou-se o apresentado por Cerco e Cole (1995) em todos os ajustes, variando apenas o μ_{maxC} . Na Tabela 7 são apresentadas as constantes cinéticas para cada um dos casos apresentados acima.

		Parâmetros cinéticos					
Condição de ajuste	μ _{max8} [h ⁻¹]	μ _{maxC} [h ⁻¹]	k _s [g L ⁻¹]	$k_{\rm C} \ [g L^{-1}]$	β	R ²	
Modelo de crescimento	1,5000	10,0000	0,070	0,000028	0,80	0,9114	
Modelo + Temp.	1,5500	10,0000	0,0780	0,000028	0,80	0,9316	
Modelo + Temp.+ Irrad.	1,7000	10,0000	0,0350	0,000028	0,80	0,9408	
D 1 1 1		215					

Tabela 7 - Constantes cinéticas referentes ao cultivo 1

Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

A partir do momento em que as opções de efeitos de irradiância e temperatura são marcados como verdadeiros estes efeitos assumirão o valor de 1,00 somente quando I assumir valor igual ao I_{ot} e T estiver próximo de T_{opt} . Caso contrário, estes valores irão reduzir a taxa específica de crescimento, de forma que um novo valor deve ser ajustado para cada caso, geralmente resultando no aumento das taxas para manter um mesmo ajuste.

De acordo com o modelo, nos três casos acima, o nutriente atua como limitante na maior parte do tempo, mas, devido ao consumo instantâneo de CO_2 , a concentração reduz bruscamente e faz com que este passe a limitar o processo conforme demonstrados na Figura 34. Enquanto isto, o fósforo continua a ser consumido e então volta a dominar o processo até o seu encerramento.

Na Figura 35 são apresentados a integral da irradiância que está sendo inserida ao modelo e o comportamento do cultivo de acordo com a temperatura. As propriedades da água foram consideradas para fins de caracterização do meio de cultivo em função da temperatura.

Figura 35- Comportamento do sistema. (a) Integral da irradiância. (b) Viscosidade. (c) Difusividade do CO_2 em água. (d) Coeficiente convectivo de transferência de massa. (e) Concentração de CO_2 na entrada/saída do sistema e concentração de equilíbrio do CO_2 com o meio líquido. (f) Massa de CO_2 transferida para o sistema durante o período reacional.



Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

A integral da irradiância como pode ser observada, apresenta a mesma tendência da irradiância incidente no cultivo (Figura 25(a)), porém com picos suavizados.

A viscosidade é uma propriedade física da água e apresenta a sua variação em função da temperatura.

A difusividade é afetada pela viscosidade e pela temperatura do meio. Quanto maior a temperatura se apresentar, maior será a difusividade do soluto no solvente.

De acordo com a teoria da penetração, $K_L \propto D_{AB}^{(1/2)}$, portanto, como o coeficiente de difusão apresentou-se baixo, o k_L apresenta-se ainda menor. A magnitude da sua ordem de grandeza pode ser observada na Figura 35(e), onde o k_L é responsável pela reposição do CO₂ no meio até a concentração de equilíbrio, porém como o mesmo é muito pequeno e o consumo elevado, este não consegue suprir a demanda de reposição, fazendo com que a concentração atinja baixos valores.

Para o cálculo da massa de dióxido de carbono transferida para o sistema durante o cultivo, foi considerada uma irradiância média de 569,2994 μ mol m⁻² s⁻¹, gerando um fator de 0,4660, pois a utilização de todos os pontos experimentais não permitiu a convergência da integral do fluxo.

A massa de CO_2 transferida foi de aproximadamente 0,0180 g, que representa 0,07 %. A massa transferida está associada ao baixo valor de coeficiente de transferência de massa, que não consegue suprir a demanda de CO_2 no meio. Isto evidencia que o crescimento acontece em escassez de CO_2 , o que acaba comprometendo o crescimento dos micro-organismos.

O parâmetro μ_{maxC} além de determinar a curva de crescimento quando limitante, também regula o consumo de CO₂. O valor obtido pelo ajuste apresentou-se baixo, isto se deve a baixa concentração de dióxido no meio, e elevá-lo não geraria consumo, pois o mesmo estava deficiente no meio, portanto definiu-se este valor que garante o consumo total disponível do componente.

4.2.2.2 Cultivo 2

Na Tabela 8 são apresentadas as condições iniciais e finais utilizadas para o funcionamento do aplicativo.

rubbla o Condições iniciais e iniciais ferenciado do cultivo 2						
Condições iniciais e finais	Concentração [g L ⁻¹]					
Concentração inicial de fósforo (S ₀)	0,0250					
Concentração inicial de biomassa (X ₀)	0,1500					
Concentração final de fósforo (S _F)	0,00001*					
Concentração final de biomassa (X _F)	0,3300					
Tempo de cultivo [h]	65					

Tabela 8 - Condições iniciais e finais referentes ao cultivo 2

*Valor residual definido para a concentração final de nutrientes no meio. Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

Na Figura 36 é apresentado o melhor ajuste para o modelo de crescimento com as condições iniciais apresentadas.

Figura 36 - Ajuste do modelo de crescimento – cultivo 2 Concentração biomassa/fósforo (g,L^{-1})



Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

O melhor ajuste para este caso apresentou aproximadamente $R^2=0,8391$. Somente fósforo participou como limitante desta reação. As fases características de crescimento não foram tão bem definidas quanto ao caso anterior.

Na Figura 37 é apresentado o melhor ajuste para o modelo de crescimento com efeito de temperatura.



Figura 37 - Ajuste do modelo crescimento com efeito de temperatura – cultivo 2 Concentração biomassa/fósforo $(g.L^{-1})$

Fonte: Desenvolvido pelo autor (2015).

A utilização do efeito de temperatura ao modelo faz com que as constantes sejam alteradas para um valor maior que o primeiro caso, mas o ajuste apresentou-se satisfatório com $R^2 = 0,8391$, sendo o fósforo o único limitante do crescimento.

Na Figura 38 é apresentado o melhor ajuste para o modelo de crescimento com os efeitos de temperatura e irradiância.





Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

O efeito de irradiância altera bruscamente a forma do modelo. Este efeito torna perceptível a presença dos períodos noturnos, onde a velocidade específica de crescimento, torna-se nula. A produtividade por área de biomassa calculada para o cultivo 2 utilizando os dados experimentais até o último dia de cultivo foi de 0,7750 g m⁻² dia⁻¹.

Assim como citado anteriormente o valor de k_C utilizado foi proveniente dos estudos de Cerco e Cole, (1995). As constantes cinéticas dos casos acima referentes ao cultivo 2 estão apresentadas na Tabela 9.

		Parâmetros cinéticos					
Condição de ajuste	μ_{maxS} [h ⁻¹]	$\mu_{maxC}[h^{-1}]$	k _s [g L ⁻¹]	k _c [g L ⁻¹]	β	R²	
Modelo de crescimento	0,9000	54,0000	0,2500	0,000028	0,80	0,8392	
Modelo + Temp.	1,0000	54,0000	0,1800	0,000028	0,80	0,8391	
Modelo + Temp.+ Lumi.	1,0000	54,0000	0,0100	0,000028	0,80	0,8288	

Tabela 9- Constantes cinéticas referentes ao cultivo 2

Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

Conforme mencionado anteriormente, o valor da constante μ_{maxS} tende a aumentar do primeiro para o terceiro caso devido ao efeito multiplicativo de temperatura e irradiância. Isto ocorre, pois a cultura está exposta à condição ambiente, sem nenhum tipo de controle, exposto a amplitude térmica e variação de irradiância, que está distante da condição ótima.

Do primeiro para o segundo ajuste foi necessário aumentar o μ_{maxS} e reduzir o k_S , uma vez que este parâmetro é responsável pela saturação do modelo, tornando a curva uma sigmoide, embora os dados não permitam a visualização desta característica, este parâmetro regula tal inclinação.

Neste caso, para os três ajustes do cultivo 2, o componente limitante da reação foi o fósforo, sendo assim, o valor de μ_{maxC} não foi solicitado para a geração da curva de crescimento, porém, seu valor foi determinado pelo ajuste do consumo de CO₂ no meio.

Na Figura 39 é apresentado o comportamento do cultivo de acordo com a variação de temperatura.

Figura 39- Comportamento do sistema. (a) Integral da irradiância. (b) Viscosidade. (c) Difusividade do CO_2 em água. (d) Coeficiente convectivo de transferência de massa. (e) Concentração de entrada/saída de CO_2 do sistema e concentração de equilíbrio do CO_2 com o meio líquido. (f) Massa de CO_2 transferida para o sistema durante o período reacional.



Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

A Figura 39 apresenta a integral da irradiância (a) o comportamento da viscosidade (b) em função da variação de temperatura.

A difusividade (c) do soluto (CO_2) no solvente. O coeficiente convectivo de transferência de massa (d), calculado em função da difusividade do meio, que por sua vez resulta em (e) quando o consumo de CO_2 acontece e é reposto através de um baixo k_L .

A irradiância média utilizada para o cálculo da massa de CO_2 acumulada no sistema foi de 580,1798 µmol m⁻² s⁻¹, que gerou um fator de redução de aproximadamente 0,4502.

Partindo da concentração de equilíbrio, assim como anteriormente, pode-se perceber que a massa transferida do ar para o meio foi de 0,00075 g, que representa aproximadamente 0,0011 % valor este muito pequeno, porém é o que foi capaz de ser transferido com o coeficiente de transferência de massa convectivo calculado e o tempo de reação do cultivo 2.

De acordo com Lam et al. (2012), Jiang et al. (2013) apud Cheah et al. (2014) 50 % da biomassa seca é carbono proveniente do CO_2 . Ou seja, para cada 1 g de biomassa é necessário à fixação de 1,83 g CO_2 .

Sabe-se que o carbono está presente em outras fontes como no meio de cultura e inóculo, além do CO_2 presente na atmosfera disponível para transferência. Pode-se concluir que a cultura se desenvolveu utilizando o CO_2 presente, além da pequena parcela fornecida pela transferência de massa. Se nas mesmas condições houvesse fornecimento de CO_2 , a cultura poderia ter atingido concentrações finais mais elevadas devido a maior disponibilidade deste componente no meio, proporcionando maior taxa de fixação.

A cultura se desenvolveu utilizando os recursos disponíveis, da melhor forma, porém em escassez de CO_2 .

4.2.2.3 Cultivo 3

Para o caso de aporte de CO_2 no meio, considerou-se o k_L como um valor fixo igual a 10 m s⁻¹. Deste modo, quando a opção de **Aporte de CO₂** estiver marcada como verdadeira, automaticamente o valor de 10 m s⁻¹ passa a compor o cálculo de geração de CO₂ no balanço, substituindo o valor calculado pela teoria da penetração. Assim, garantese a saturação do meio para avaliar o comportamento do crescimento dos micro-organismos.

As condições iniciais e finais para o cultivo 3 estão apresentadas na Tabela 10.

Condições iniciais e finais	Concentração [g L ⁻¹]					
Concentração inicial de fósforo (S ₀)	0,0250					
Concentração inicial de biomassa (X ₀)	0,1700					
Concentração final de fósforo (S _F)	0,00001*					
Concentração final de biomassa (X _F)	1,3000					
Tempo de cultivo [h]	126					

Tabela 10 - Condições iniciais e finais referentes ao cultivo 3

*Valor residual definido para a concentração final de nutrientes no meio. Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

Na Figura 40 é apresentado o melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo de crescimento.





Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

Concentrações mais elevadas foram atingidas, e isto se deve ao fato de maiores concentrações de CO_2 estarem disponíveis no meio que juntamente com a atividade fotossintética, faz com que o carbono seja fixado às microalgas causando aumento da biomassa.

O ajuste do modelo aos dados experimentais foi satisfatório, apresentando um coeficiente de ajuste $R^2 = 0,8606$, porém não contemplou as particularidades dos dados experimentais. Na Figura 41 é apresentado o ajuste do modelo de crescimento com efeito de temperatura aos dados experimentais.





O ajuste do modelo não variou significativamente quando comparado ao anterior, sendo o fósforo o único limitante da reação, pois o CO_2 está na concentração de saturação do meio. Na Figura 42 é apresentado o ajuste do modelo de crescimento com efeito de irradiância e temperatura para os dados experimentais.



Concentração biomassa/fósforo (g.L⁻¹) 1.2 1.0 0.8 $R^2 = 0.831561$ 0.6 Legenda: 1 - Período noturno; X [Ptot] limitante; 0.4 S Biomassa 0.2 - t (h) 40 60 80 100 120

Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

O ajuste mostrou-se adequado, seguindo bem a tendência dos primeiros pontos, e consequentemente acompanhando o desenvolvimento dos outros. Os períodos noturnos apresentam-se bem definidos conforme destacados no próprio gráfico.

Uma tendência percebida nos dados experimentais e no modelo, é que o crescimento ocorre de forma gradual e contínua. Dessa forma, durante o período tratado, tanto os dados experimentais quanto o modelo não apresentaram estado estacionário. Devido ao aumento gradual da concentração, o consumo de fósforo previsto pelo modelo também é mais lento. A produtividade por área de biomassa obtida neste cultivo foi de 8,6667 g m⁻² dia⁻¹.

Na Tabela 11 são apresentadas as constantes cinéticas obtidas para os três ajustes.

Parâmetros cinéticos							
Condição de ajuste	µ _{maxS} [h⁻¹]	µ _{maxC} [h ⁻¹]	k _s [g L ⁻¹]	k _c [g L ⁻¹]	β	R²	
Modelo de crescimento	0,2500	95,0000	0,2500	0,000028	0,80	0,8607	
Modelo + Temp.	0,2500	95,0000	0,2000	0,000028	0,80	0,8569	
Modelo + Temp.+ Lumi.	0,3000	95,0000	0,0300	0,000028	0,80	0,8316	
	1.0	0.1.5					

Tabela 11 - Constantes cinéticas referentes ao cultivo 3

Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

A Tabela 11 apresenta as constantes cinéticas que tiveram que ser atualizadas para cada condição. Como nos casos anteriores, conforme os fatores foram sendo inseridos ao modelo o μ_{maxS} foi aumentado para garantir um ajuste mais adequado.

Na Figura 43 é apresentado o comportamento da cultura em função da temperatura.

Figura 43 – Comportamento da cultura. (a) Integral da irradiância. (b) Viscosidade. (c) Difusividade do soluto CO_2 no solvente água em função da temperatura e viscosidade. (d) Coeficiente de convecção mássica. (e) Concentração de CO_2 na entrada/saída da rampa e concentração de CO_2 em equilíbrio com o meio líquido. (f) Massa de CO_2 transferida para o sistema durante o período reacional.



Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

Propriedades como a viscosidade variaram em função da temperatura, assim como a difusividade e o coeficiente convectivo de transferência de massa. Fornecendo um valor elevado de k_L , o meio se manteve durante todo o período experimental na saturação, o que contribuiu para o aumento da biomassa.

Para o cálculo da massa de CO_2 transferida para a cultura, utilizou-se a irradiância média de 581,8941 µmol m⁻² s⁻¹, que gerou fator de correção igual 0,4478.

A biomassa formada durante o cultivo representa aproximadamente 198,4185 g, levando em consideração a citação de Cheah et al. (2014), que 1 g de biomassa é capaz de fixar 1,83 g de CO₂, tem-se uma massa de CO₂ fixada de 363,1058 g, como sistema está saturado, toda a massa de CO₂ que for consumida será imediatamente resposta, pois o coeficiente de transferência de massa elevado garante que o sistema estará sempre na saturação.

O sistema estando na concentração de saturação para o CO_2 , faz com que o limitante seja o fósforo. Desta forma, o μ_{maxC} foi determinado pelo consumo de CO_2 , admitindo-se que toda a massa de carbono necessária é proveniente da transferência de massa. Para que a massa requerida de CO_2 fosse transferida, o valor de μ_{maxC} ajustado foi de 95 h⁻¹. Este valor garante elevado consumo e consequentemente a fixação de carbono prevista.

4.2.2.4 Cultivo 4

Na Tabela 12 estão apresentadas as condições iniciais e finais de cultivo juntamente com o tempo de reação.

Tabela 12- Condições iniciais e finais feferences ao cultivo 4						
Condições iniciais e finais	Concentração [g L ⁻¹]					
Concentração inicial de fósforo (S ₀)	0,0250					
Concentração inicial de biomassa (X ₀)	0,0900					
Concentração final de fósforo (S _F)	0,00001*					
Concentração final de biomassa (X _F)	1,4000					
Tempo de cultivo [h]	126					

Tabela 12- Condições iniciais e finais referentes ao cultivo 4

*Valor residual definido para a concentração final de nutrientes no meio. Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

Em função das condições iniciais e finais apresentadas, na Figura 44 é apresentado o melhor ajuste para o modelo de crescimento.



Figura 44 - Ajuste do modelo de crescimento - cultivo 4



Este ajuste do modelo de crescimento aos dados experimentais apresentou coeficiente de ajuste aproximado de $R^2 = 0,9469$, porém não contemplou em sua maioria a tendência dos pontos experimentais.

Na Figura 45 é apresentado o ajuste do modelo de crescimento com efeito de temperatura.

Figura 45 - Ajuste do modelo de crescimento com efeito de temperatura cultivo 4



Com o efeito de temperatura atuando no modelo, como observado anteriormente, as mudanças são brandas apesar do coeficiente de ajuste ter se mantido elevado, ainda assim o modelo não conseguiu representar as particularidades dos dados experimentais.

Na Figura 46 é apresentado o melhor ajuste para o modelo de crescimento com efeito de irradiância e temperatura.

Figura 46 - Ajuste do modelo de crescimento com efeitos de temperatura e irradiância – cultivo 4 Concentração biomassa/fósforo $(g.L^{-1})$



Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

O modelo manteve um bom coeficiente de ajuste e os parâmetros cinéticos tiveram que ser atualizados para melhor representar cada situação. A produtividade por área de biomassa para este cultivo foi de $9,3333 \text{ g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$.

Na Tabela 13 são apresentadas as constantes cinéticas utilizadas para os ajustes.

Tabela 13- Constantes	s cinéticas	referentes	ao cultivo	4
-----------------------	-------------	------------	------------	---

		Parâmetros cinéticos					
Condição de ajuste	µ _{maxS} [h ⁻¹]	µ _{maxC} [h ⁻¹]	k _s [g L ^{−1}]	k _c [g L ⁻¹]	β	R ²	
Modelo de crescimento	0,5000	114,0000	0,2500	0,000028	0,80	0,9469	
Modelo + Temp.	0,5000	114,0000	0,2000	0,000028	0,80	0,9626	
Modelo + Temp.+ Lumi.	0,9000	114,0000	0,0400	0,000028	0,80	0,9463	

Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

Estes foram os dados experimentais que apresentaram melhor ajuste ao modelo nos três casos. As constantes cinéticas mantiveram suas variações seguindo o mesmo padrão apresentado pelos ajustes anteriores. Na Figura 47 é apresentado o comportamento da cultura em função da temperatura.

Figura 47- Comportamento da cultura para o cultivo 4. (a) Integral da irradiância. (b) Viscosidade. (c) Difusividade do CO_2 na água em função da temperatura e viscosidade. (d) Coeficiente convectivo de difusividade mássica. (e) Concentração de CO_2 na entrada/saída do sistema e concentração de equilíbrio do dióxido de carbono com o meio líquido. (f) Massa de CO_2 transferida para o sistema durante o período reacional.



Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

A integral da irradiância apresentou picos mais brandos como era de se esperar. As Figuras 47b, 47c e 47d, variaram em função da temperatura do sistema, assim como a concentração de equilíbrio do CO_2 no meio líquido (e).

A irradiância média utilizada para obtenção da massa de CO₂ transferida para o sistema foi 575,7842 µmol m⁻² s⁻¹, que gerou um fator de redução de 0,4565. A biomassa gerada pelo cultivo foi de 229,2500 g que representa a fixação de 419,5275 g CO₂. Para que este valor fosse obtido, o valor ajustado de µ_{maxC} foi de 114 h⁻¹. Este valor garantiu o consumo necessário para que mais dióxido de carbono fosse transferido para o sistema e voltasse à saturação de forma a resultar na fixação da massa estabelecida.

4.2.2.5 Cultivo 5

Na Tabela 14 são apresentadas as condições iniciais e finais utilizada para o funcionamento do modelo.

rubela 11 Condições iniciais e iniciais feferences do cultivo 5						
Condições iniciais e finais	Concentração [g L⁻¹]					
Concentração inicial de fósforo (S ₀)	0,0250					
Concentração inicial de biomassa (X ₀)	0,04956					
Concentração final de fósforo (S _F)	0,00001*					
Concentração final de biomassa (X _F)	1,0100					
Tempo de cultivo [h]	126					

Tabela 14 - Condições finais e iniciais referentes ao cultivo 5

*Valor residual definido para a concentração final de nutrientes no meio. Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

Na Figura 48 é apresentado o melhor ajuste para o modelo de crescimento em relação aos dados do cultivo 5.



Figura 48 - Ajuste do modelo de crescimento - cultivo 5

Concentração biomassa/fósforo (g.L⁻¹)



O coeficiente R² apresentou-se satisfatório, porém o modelo não representou de maneira eficiente às particularidades dos dados experimentais. Na Figura 49 é apresentado o melhor ajuste para o modelo com efeito de temperatura.

Figura 49- Ajuste do modelo de crescimento com efeito de temperatura cultivo 5



Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

Alterando os valores dos parâmetros cinéticos, o modelo ainda apresentou elevado coeficiente de ajuste, porém, manteve as mesmas limitações. Na Figura 50 é apresentado o melhor ajuste do modelo de crescimento com efeitos de temperatura e irradiância.





Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

Como nos casos anteriores, o modelo conseguiu representar os dados experimentais, evidenciando períodos noturnos e tendo o fósforo como nutriente limitante. A produtividade por área de biomassa atingida foi de $5,8917 \text{ g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$.

Na Tabela 15 são apresentadas as constantes cinéticas para cada caso.

Tabela 15 - Constantes	s cinéticas	referentes a	o cultivo 5
------------------------	-------------	--------------	-------------

	Parâmetros cinéticos					
Condição de ajuste	μ _{maxS} [h ⁻¹]	µ _{maxC} [h ⁻¹]	k _s [g L ⁻¹]	k _c [g L ⁻¹]	β	R²
Modelo de crescimento	0,3600	200,0000	0,2500	0,0900	0,80	0,9100
Modelo + Temp.	0,5000	200,0000	0,1600	0,0900	0,80	0,9171
Modelo + Temp.+ Lumi.	0,6500	200,0000	0,0600	0,0100	0,80	0,9214
Fonte: Desenvolvido pela	autora (20)15)				

Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

As constantes cinéticas assim como nos casos anteriores foram alteradas mantendo a mesma tendência. Na Figura 51 são apresentados o comportamento da cultura em função da temperatura para o cultivo 5.

Figura 51 – Comportamento da cultura. (a) Integral da irradiância. (b) Viscosidade. (c) Difusividade do CO_2 na água. (d) Coeficiente convectivo de transferência de massa. (e) Concentração de CO_2 na entrada/saída da rampa e concentração de CO_2 em equilíbrio com o meio líquido. (f) Massa de CO_2 transferida para o sistema durante o período reacional.



Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

A irradiância média utilizada para o cálculo da massa transferida foi 228,5060 µmol m⁻² s⁻¹, que gerou fator de redução de 0,9934. Durante o cultivo, houve a geração de 148,7500 g de biomassa, considerando a relação apresentada por Cheah et al. (2014) a massa de CO₂ fixada é igual 272,2120 g. Conforme visto, o µ_{maxC} não apresentouse como mínimo, portanto foi desprezado seu ajuste para a determinação da curva de crescimento. No entanto seu valor foi estabelecido como sendo 29,5 h⁻¹, desta forma, a taxa de consumo manteve-se elevada, garantindo a taxa de transferência e a fixação da massa de CO₂ estabelecida.

As produtividades atingidas durante os experimentos sem aporte de CO_2 apresentaram-se mais baixas, enquanto para os cultivos com aporte de CO_2 apresentaram-se mais elevadas. Isto deve-se presumivelmente a maior quantidade de dióxido disponível e a maior eficiência de incorporação devido à saturação do meio que propicia o aumento de biomassa.

A próxima sessão apresenta a variação paramétrica e suas prováveis implicações perante o modelo utilizando os dados e propriedades físicas de LCA/LAFIC – UFSC.

4.2.3 Variação paramétrica e relação com a concentração de biomassa

Para avaliar a relação entre a variação paramétrica das propriedades físicas da rampa e a produção de biomassa, fez–se um estudo teórico variando a largura da mesa de 1,0 a 2,0 m para avaliar o aumento de biomassa em cada alteração.

Para isto, mantiveram-se todas as variáveis constantes, alterandose somente a largura da rampa. Deve-se levar em consideração que o aumento da largura resulta no aumento proporcional de volume no sistema. Vale ressaltar que o fenômeno de sombreamento não foi previsto no modelo.

Os resultados obtidos nesta sessão valem apenas como um estudo preliminar para avaliar o modelo. Para que correspondessem à realidade, cultivos em semelhantes condições deveriam ser executados, um estudo estatístico sob cada condição deveria ser elaborado para que as variações de temperatura e irradiância não alterassem o resultado a ser previsto pelo estudo.

Em função de todas estas premissas, optou-se por avaliar o efeito da variação de largura da rampa, considerando os resultados obtidos do

cultivo 2, sem aporte de CO_2 e do cultivo 4, com aporte de CO_2 . Considerou-se que as condições iniciais e finais juntamente com as constantes cinéticas são mantidas constantes. Os resultados obtidos para estes cultivos apresentam uma relação direta com as condições ambientais presentes durante os dias de ocorrência do cultivo e que a sua replicação em diferentes condições está sujeita a não obter resultados semelhantes. Portanto esta é apenas uma estimativa, caso todas as condições fossem mantidas idênticas.

Na Tabela 16 são apresentados os resultados da avaliação de parâmetros para os cultivos em questão.

	Variação paramétrica cultivo 2					
Largura da rampa [m]	1,00	1,20	1,40	1,60	1,80	2,00
Biomassa [g L ⁻¹]	0,3031	0,3054	0,3071	0,3087	0,3104	0,3112
%		0,76	1,32	1,85	2,41	2,67
Volume sistema [L]	180	195	210	225	240	255
Massa de biomassa [g]	54,5580	59,5530	64,4910	69,4575	74,4960	79,3560

Tabela 16 - Variação paramétrica cultivo 2

Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

Conforme a Tabela 16 pode-se concluir que se a largura da rampa tivesse o dobro do atual tamanho e todos os outros parâmetros e condições se mantivessem constantes, o aumento da biomassa seria de 2,67 %. Desta forma obteria-se 54,5580 g, para largura de 1,00 m e 79,3560 g para largura de 2,00 m resultando em um aumento de biomassa na ordem de 45,45 %.

Utilizando- se de uma extrapolação com relação às dimensões da rampa, obtêm-se as características físicas apresentadas na Tabela 17.

obtenção de biomassa para o cutivo 2					
Características do sistema	Real	Extrapolação			
Altura da lâmina de água [m]	0,015	0,015			
Largura da lâmina de água [m]	1,00	2,00			
Comprimento da lâmina de água [m]	5,00	10,00			
Volume [L]	75,00	300,00			
Volume tanque [L]	100,00	100,00			
Volume total [L]	175,00	400,00			
Biomassa [g L ⁻¹]	0,3031	0,3178			
Massa total do cultivol [g]	53,0425	127,1200			
Massa total do cultivol [g]	53,0425	127,1200			

Tabela 17 - Extrapolação das propriedades físicas do sistema para estimativa de obtenção de biomassa para o cultivo 2

Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

Alterando-se as propriedades físicas da rampa e mantendo todas as outras propriedades ou características constantes inclusive as condições climáticas, pode-se concluir que haveria um aumento de 139,67 % no conteúdo de biomassa.

As mesmas premissas e considerações utilizadas para o cultivo 2 valem para o cultivo 4. Na Tabela 18 são apresentados os resultados da avaliação de parâmetros para o cultivo 4.

3	1					
	Variação paramétrica cultivo 4					
Largura da rampa [m]	1,00	1,20	1,40	1,60	1,80	2,00
Biomassa [g L ⁻¹]	1,2160	1,2270	1,2400	1,2510	1,2580	1,2640
%	-	0,90	1,97	2,88	3,45	3,95
Volume do sistema [L]	180	195	210	225	240	255
Massa de biomassa [g]	218,8800	239,2650	260,4000	281,4750	301,9200	322,3200

Tabela 18 - Variação paramétrica cultivo 4

Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

Aumentando-se a largura da rampa de 1,00 para 2,00 m o aumento de biomassa seca seria de 3,95 %. Assim, seriam obtidos 218,8800 g para uma rampa com largura de 1,00 m, enquanto para largura de 2,00 m obteria- se 322,3200 g, resultando em um aumento de 47,26 % de biomassa seca.

Na Tabela 19 são apresentados os resultados da extrapolação para este caso.

Tabela 19 - Extrapolação das propriedades físicas do sistema para estimativa de obtenção de biomassa para o cultivo 4

Características do sistema	Real	Extrapolação
Altura da lâmina de água [m]	0,015	0,015
Largura da lâmina de água [m]	1,00	2,00
Comprimento da lâmina de água [m]	5,00	10,00
Volume [L]	75,00	300,00
Volume tanque [L]	100,00	100,00
Volume total [L]	175,00	400,00
Biomassa [g L ⁻¹]	1,2160	1,3090
Massa total do cultivol [g]	212,8000	523,6000

Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

O aumento será da ordem de 146,05 %. Aumento atribuído considerando-se as mesmas taxas de reação do cultivo 4 e também as condições do clima.

4.2.4 Ajuste do modelo com dados da literatura

Com o objetivo de testar o modelo frente a dados experimentais da literatura, foram utilizados os dados experimentais e propriedades físicas do sistema proveniente dos estudos de Masojídek et al. (2010), onde estes buscaram correlacionar a atividade fotoquímica e a produtividade para *Chlorella* spp., em água doce, sendo cultivadas ao ar livre em sistema *thin-layer cascade*.

Os micro-organismos utilizados no estudo citado foram obtidos do Laboratório de Biotecnologia de algas do Instituto de microbiologia de Třeboň, República Tcheca. Os autores relatam que as amostras foram retiradas entre as 7:00 e 19:00 h. O cultivo ocorreu entre junho e julho em dias claros e ensolarados com irradiância estável. Durante o período noturno, onde as condições são desfavoráveis ao crescimento, a cultura foi mantida no tanque de retenção com borbulhamento de ar. A reposição de nutrientes foi feita 2 vezes ao dia. A injeção de CO_2 foi mantida para controle do pH entre 7,4 e 7,9.

Para efeitos de modelagem, a retenção noturna no tanque não foi considerada. No artigo, os autores não mencionam a concentração inicial de nutrientes, desta forma, considerou-se como sendo 0,0250 g L¹. Para que o efeito de reposição de nutriente fosse adaptado ao modelo elaborado, na Equação 18, considerou-se um termo de geração, onde a concentração inicial de nutriente é dividida em 24 parcelas e é liberado continuamente durante o decorrer do dia. Para o modelo, o aporte de CO_2 garante a saturação do meio durante todo o cultivo. Na Figura 52 são apresentados os dados de temperatura e irradiância para os cultivos.

Figura 52 - Irradiância e temperatura para o cultivo. (a) irradiância ambiente (medida horizontalmente com um sensor e corrigidos pelo cosseno do ângulo) e temperatura da cultura de *Chlorella* (densidade de biomassa de cerca de 10 g L⁻¹). (b) Irradiância e temperatura considerada para o modelo no cultivo de 58 horas. (c) Irradiância e temperatura considerada para o modelo no cultivo de 408 horas.



Fonte: Adaptado de Masojídek et al. (2010). Desenvolvido pela autora (2015).

O artigo apresentou dados de irradiância e temperatura para o cultivo em questão. O primeiro dado foi coletado antes das 8:00, o último as 19:00 h, são dados para apenas o primeiro dia de cultivo. Os dados de biomassa apresentados pelo próprio autor são para 58 h e 408 h. Devido a isto, repetiram-se os dados de temperatura e irradiância de forma cíclica conforme a Figura 52(b) e 52(c), sendo estes utilizados no aplicativo.

Na Figura 53 é apresentada a unidade de produção em estudo.

Figura 53 - Unidade de produção



Fonte: Masojídek et al. (2010).

A unidade de produção consiste em duas metades simétricas, cada uma destas metades é constituída por 4 pistas que funcionam em paralelo em uma direção enquanto as outras quatro paralelas tem fluxo na direção oposta. Resultando em um total de 16 pistas, considerando 1,00 m de largura e 14,00 m de comprimento, sendo assim, a unidade conta com área de 224,00 m², volume de trabalho de 2,20 m³ e razão superfície volume S/V de 102,00 m⁻¹. Na Tabela 20 são apresentadas as condições iniciais e finais do cultivo juntamente com as propriedades físicas do sistema.

Tabela 20 - Condições iniciais e finais de cultivo e propriedades físicas do sistema

Condições iniciais e finais do cultivo	Concentração. [g L ⁻¹] cultivo 58 h	Concentração. [g L ⁻¹] cultivo 408 h
Concentração inicial de microalga (X ₀)	1,2000	9,0000
Concentração inicial de nutriente (S ₀)	0,0250	0,0250
Concentração final de microalga (X _F)	12,3000	32,0000
Concentração final de nutriente (S _F)	0,00001	0,00001
Propriedades físicas do sistema	Dimensões da unida	de de produção
Altura da lâmina [m]	0,006	i
Largura da rampa [m]	1,00	
Comprimento da rampa [m]	224,00)
Volume do tanque [L]	852,08	3
Velocidade média [m s ⁻¹]	0,50	

Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

As propriedades físicas do sistema foram interpretadas a partir do texto fornecido pelo próprio autor.

Os parâmetros ambientais utilizados no aplicativo para *Chlorella* foram obtidos a partir de Sanchez et al. (1996). Os autores utilizaram

frascos cilíndricos com 1,00 L de cultura, com camisa externa, permitindo o controle da temperatura através da circulação de água, para a cultura de alga. Os cultivos foram mantidos com borbulhamento de ar e vazão de 2 L min⁻¹ contendo 1 % de CO₂. O estudo consistiu em uma análise fatorial completa de três níveis, avaliando a influência de irradiância e temperatura da cultura sobre a taxa de crescimento específica da microalga *Chlorella* sp., mesmo gênero da microalga utilizada por Masojídek et al. (2010).

Cabe ressaltar que o valor de I_{ot} apresentado por Sanchez et al. (1996) apresenta-se elevado, porém, trata-se de um estudo onde é avaliado a taxa de crescimento e os tempos de exposição para a determinação do I_{ot} não é mencionado. Mesmo assim optou-se pela utilização deste valor na alimentação dos dados para construção do modelo. Na Tabela 21 são apresentados os parâmetros ambientais para este micro-organismo.

Tabela 21 - Parametros ambientais relativos a C <i>nioretta</i> sp.				
Parâmetros ambientais	Valor de referência			
Irradiância ótima [µmol m ⁻² s ⁻¹]	2395,0000			
Temperatura mínima de crescimento [°C]	5,0			
Temperatura máxima de crescimento [°C]	42,0			
Temperatura ótima de crescimento [°C]	38,0			

Tabela 21 - Parâmetros ambientais relativos à Chlorella sp.

Fonte: Adaptado de Sanchez et al. (1996).

Na Figura 54 são apresentados os dados de concentração de biomassa para os cultivos de 58 h e 408 h de Masojidek et al. (2010).

Figura 54 - Concentração de biomassa. (a) Cultivo de 58 horas. (b) Cultivo de 408 horas



Fonte: Adaptado de Masojídek et al. (2010).

Considerando os dados experimentais de biomassa, irradiância, temperatura, as propriedades físicas do sistema, as condições iniciais e finais de cultivo juntamente com os parâmetros ambientais para o micro-organismo Chlorella, fez-se a alimentação dos dados no aplicativo e ajustou-o para $\beta = 0.80$. Na Figura 55 é apresentado o modelo ajustado aos dados experimentais de Masojídek e seus colaboradores (2010).

Figura 55- Modelo ajustado aos dados de Masojídek et al. (2010)



Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

O modelo ajustou-se de maneira satisfatória aos dados experimentais. Pode-se perceber nitidamente os períodos noturnos. Analisando os dados experimentais do cultivo de 58 h, houve uma pequena redução entre o último dado do dia no cultivo e o primeiro do dia seguinte. Este processo é característico da redução de massa que ocorre durante a respiração no período noturno (BUEHNER et al., 2009). O modelo não representou esta redução, mantendo-se constante durante o período. Na Tabela 22 são apresentadas as constantes cinéticas para o ajuste do modelo.

5						
	Parâmetros cinéticos					
Condição de ajuste	µ _{maxS} [h⁻¹]	μ_{maxC} [h ⁻¹]	k _s [g L ⁻¹]	k _c [g L ⁻¹]	β	R ²
Monod + Temp.+ Lumi.						
Cultivo 58 h	1,7000	75000,0000	0,4400	0,000028	0,80	0,8828
Monod + Temp.+ Lumi.						
Cultivo 408 h	0,1600	2300,0000	1,8000	0,000028	0,80	0,9268
Easter Daramaterials and	L	015)				

Tabela 22- Aiuste do modelo considerando $\beta = 0.80$

Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

Assim como nos casos anteriores, utilizou-se a eficiência no tanque $\beta = 0.80$. Comparando as constantes cinéticas dos dois exemplos, pode-se observar que o μ_{maxs} no cultivo de 58 h é maior, isto, deve-se ao fato de que em pouco tempo de cultivo conseguiu-se chegar a elevada concentração, enquanto no segundo caso, em 408 h obteve-se o dobro da concentração do primeiro caso, porém em um tempo maior. Devido à isto, μ_{maxS} no segundo caso é menor.

A fim de verificar a eficiência no tanque para estes casos, fez-se o ajuste do modelo variando o parâmetro β entre 0 e 1,00. Na Figura 56 é apresentado o resultado dos ajustes.



Figura 56 - Determinação da eficiência do tanque

Fonte: Desenvolvido pela autora (2015).

Ao contrário do que aconteceu com a determinação da eficiência do tanque com os dados experimentais do LCA/LAFIC-UFSC, independente do valor da eficiência o modelo ajustou-se bem aos dados experimentais.

É possível perceber que se considerar a eficiência no tanque como 0, ou seja, desconsiderar o crescimento no mesmo, a partir de um novo ajuste com as velocidades específicas maiores o modelo é capaz de se ajustar de maneira satisfatória.

Isto está atrelado à razão S/V, onde na unidade de produção de Masojídek et al. (2010) este parâmetro está estabelecido em torno de 102,00 m⁻¹, enquanto no cultivo LCA/LAFIC-UFSC este é igual 28,60 m⁻¹. Devido a esta baixa razão, o tanque participa do processo de forma efetiva de modo que ao reduzir a sua eficiência, a rampa não é capaz de produzir a concentração dos dados experimentais independente do ajuste das constantes cinéticas.

Considerar a eficiência 0 ou a um valor próximo no caso da geometria do sistema e dos dados experimentais LCA/LAFIC-UFSC força o modelo ao estado estacionário antes de atingir a concentração referente aos dados experimentais. Enquanto nos dados do artigo, quanto mais próximo de zero a eficiência do tanque nos dois casos melhor foi o ajuste, isto comprova que a sua participação neste caso é mínima, pois aproximadamente 2/3 da cultura ficam sobre a rampa enquanto 1/3 esta no tanque, e é a cultura sobre a rampa que domina o processo de crescimento.

A razão S/V é muito importante neste tipo de sistema, pois desta forma grande parte do cultivo fica exposto na rampa enquanto pequena quantidade fica no tanque, isto garante o recebimento de elevada irradiância média por célula, além de boa troca gasosa com o meio externo (MASOJIDEK et al., 2010).

Como forma de otimização do sistema, deve-se pensar em aumentar a área da rampa, de forma a manter a mesma espessura de cultura, para que o autossombreamento não torne-se um problema.

5. CONCLUSÕES

O desenvolvimento de balanços diferenciais individualizados para os subsistema foi importante para a caracterização dos mesmos, de forma que permitiu a aplicação de fatores de redução atuantes na eficiência da rampa e contribuição do tanque, bem como definir aspectos de transferência de CO₂ atmosférico para a cultura, preservando o caráter conjugado do sistema de produção de microalgas estudado.

O modelo desenvolvido com base nos balanços diferenciais se mostrou eficiente para representar os dados experimentais com bom coeficiente de ajuste ($R^2 > 0.82$) para todos os casos.

O modelo foi capaz de descrever o comportamento do crescimento de microalgas e consumo de fósforo em função dos fatores de redução relacionados à temperatura do meio e irradiância. A temperatura se mostrou um fator de menor influência, pois durante os experimentos os seus valores oscilaram próximos da temperatura ótima. De outro lado, as variações na irradiância são grandes, atingindo valor zero com velocidade específica de crescimento nula durante a noite. No decorrer do dia, a presença de nuvens pode levar a irradiância a valores sensivelmente menores do que o considerado ótimo, produzindo-se facilmente fatores de redução de 50 %.

Alguns cultivos apresentaram uma fase exponencial de crescimento bem definida com o CO_2 atuando como limitante durante esse período. Outros cultivos mostraram características distintas, mostrando um crescimento lento e contínuo ao longo do tempo.

Tendo em vista a área de superfície exposta da rampa, o volume de cultura que permanece no tanque e sua exposição à luz no trajeto de recirculação através de tubos de acrílico transparentes, determinou-se que a eficiência do tanque é de aproximadamente 80% daquela observada para a rampa, o que significa que o tanque apresenta grande contribuição para o crescimento dos micro-organismos. Para que a rampa torne-se dominante no processo, faz-se necessário aumentar a relação (S/V), que deve ser maior que 100 m⁻¹.

Comparando os cultivos com e sem aporte de CO₂, foi possível constatar que quando o aporte foi utilizado, as produtividades atingiram valores > 5,8917 g m⁻² dia⁻¹, enquanto que os casos sem aporte atingiram produtividade < 0,8500 g m⁻² dia⁻¹. Esta diferença se justifica pelo fato de que o CO₂ é um componente limitante e a sua maior disponibilidade no meio possibilita o aumento na produção da biomassa

devido ao maior índice de incorporação de carbono durante o processo fotossintético.

Como hipótese simplificativa do modelo, para os casos de cultivo com aporte de CO_2 , considerou-se que o sistema se manteve saturado durante todo o período experimental. Para um melhor tratamento desta questão, um estudo do crescimento de biomassa em função do fornecimento pulsado de CO_2 seria desejável; para isto seria necessária a utilização de uma sonda para acompanhamento em tempo real da concentração deste gás no meio de cultura. Desta forma seria possível detectar possíveis variações na concentração de CO_2 no meio e até determinar se o mesmo está sendo efetivamente utilizado para o crescimento ou desperdiçado.

Um estudo teórico de alterações das características geométricas da rampa mostrou que, mantendo-se todas as demais condições constantes, o incremento na produção de biomassa se dá de forma linear com o aumento da área da rampa. Esta é uma informação importante para o projeto e otimização desse tipo de sistema de produção.

A utilização do modelo para representação dos dados experimentais provenientes de um trabalho independente, encontrado na literatura afim, mostrou-se satisfatório, evidenciando neste caso que a rampa domina o processo de crescimento das microalgas.

A técnica de cultivo em rampa oferece melhores condições para o controle da operação de produção de biomassa, praticamente eliminando o problema de autossombreamento, proporcionando às células maior uniformidade no recebimento de iluminação em função da maior área superficial exposta. Embora o sistema do LCA/LAFIC-UFSC tenha respondido adequadamente às condições a que foi submetido, a relação S/V precisa ser incrementada, de forma que possa alcançar os valores de produtividade muitas vezes encontrados na literatura.
6 SUGESTÕES PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA

Através do estudo do modelo, apresentam-se como sugestões para aumentar a produtividade do sistema os seguintes itens:

- Aumentar a razão S/V da unidade experimental. Para isto, sugere-se fazer um estudo de adequação da geometria, de forma a atender às particularidades do sistema, tornando a rampa parte dominante do processo;
- Avaliar a concentração residual de CO₂ no meio de cultura correspondente a um crescimento otimizado de biomassa, sem que haja perdas excessivas de CO₂ para o meio ambiente devido à supersaturação, além de determinar intervalos de tempo convenientes de injeção desse gás no sistema;
- Para os cultivos sem aporte de CO₂, sugere-se fazer um processo tipo batelada alimentada ou batelada com menor tempo de cultivo, pois as concentrações máximas foram obtidas em aproximadamente 50 h; isto possibilitaria a obtenção de maior quantidade de biomassa;
- Para os cultivos com aporte de CO₂, poderia se adotar tempos de cultivo superiores a 126 h, pois para os casos testados, ao final desse tempo, o crescimento de biomassa ainda não havia cessado. A determinação desse tempo deve se constituir em importante item de projeto desse tipo de sistema;
- Como o sistema é montado a céu aberto, está exposto a grandes variações climáticas em um único dia. Dentre esses fatores, cita-se a irradiância que pode atingir picos elevados, com valores maiores que 3.000,0000 µmol m⁻² s⁻¹. Devido a isto, seria útil selecionar um micro-organismo mais resistente, pois o I_{ot} determinado experimentalmente para o caso em estudo foi de 204,1000 µmol m⁻² s⁻¹. Por isso, ao se utilizar um micro-organismo mais resistente, que apresenta I_{ot} igual 2395,0000 µmol m⁻² s⁻¹, ficaria-se menos suscetível aos efeitos de inibição do excesso de luz sobre a cultura.
- Fazer estudos mais detalhados sobre a perda de massa noturna, que ocorre devido à interrupção do processo fotossintético e ininterrupto processo respiratório;
- Avaliar o custo benefício da injeção de CO₂ no meio de cultura e as suas possíveis perdas para o meio ambiente;

• Avaliar a transferência de calor que ocorre no sistema e o possível superaquecimento devido ao aumento de escala da rampa.

7. REFERÊNCIAS

ACIÉN, F.G. et al.. Production cost of a real microalgae production plant and strategies to reduce it. **Biotechnology Advances**, Almería, v. 30, p.1344-1353, 14 fev. 2012.

ALCÁNTARA, C.; GARCÍA-ENCINA, P. A.; MUÑOZ, R. Evaluation of mass and energy balances in the integrated microalgae growthanaerobic digestion process. **Chemical Engineering Journal**, Paseo del Prado de La Magdalena, v. 221, p.238-246, 1 abr. 2013.

AMIN, S.. Review on biofuel oil and gas production processes from microalgae. **Energy Conversion And Management,** Jakarta, v. 50, p.1834-1840, 19 abr. 2009.

ANDRADE, M. da R.; COSTA, J. A. V. Cultivo da microalga *spirulina platensis* em fontes alternativas de nutrientes. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 32, n. 5, p.1551-1556, 7 abr. 2008.

BABBIT, H. E.; DOLAND, J. J.; CLEASBY, J. L.. Abastecimento de água. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1973. 592 p.

BEARDALL, J.; STOJKOVIC, S. Microalgae under Global Environmental Change: Implications for Growth and Productivity, Populations and Trophic Flow. **Science Asia**, Clayton, v. 32, p.1-10, maio 2006.

BERNARD, O.; RÉMOND, B.. Validation of a simple model accounting for light and temperature effect on microalgal growth. **Bioresource Technology**, Sophia Antipolis Cedex, v. 123, p.520-527, 16 jul. 2012.

BHOWMICK, G. de; KODURU, L. SEN, R.. Metabolic pathway engineering towards enhancing microalgal lipid biosynthesis for biofuel application—A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews,** West Bengal, v. 50, p.1239-1253, out. 2015.

BILANOVIC, D. et al.. Freshwater and marine microalgae sequestering of CO_2 at different C and N concentrations – Response surface methodology analysis. **Energy Conversion And Management,** Bemidji, v. 50, p.262-267, 7 nov. 2008. BILANOVIC, D.; HOLLAND, M.; ARMON, R. Microalgal CO₂ sequestering – Modeling microalgae production costs. **Energy Conversion And Management**, Bemidji, v. 58, p.104-109, 15 fev. 2012.

BONOMI, A.; SCHIMIDELL, W.. Modelagem matemática e simulação de processos fermentativos. In: SCHIMIDELL, Willibaldo et al. (Org.). **Biotecnologia industrial.** São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2001. Cap. 7. p. 123-178.

BORGES, C. B. Modelagem da produção de lipídios em microalgas. 2010. 45 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

BOSMA, R. et al.. **Exploring scale-up challenges in microalgae mass production.** -: Sonoro-vídeo, 2012. 21 slides, color. Disponível em: http://www.umb.no/statisk/forsiden/algeworkshop_nov12/bosma.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2015.

BRENNAN, L.; OWENDE, P.. Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. **Renewable And Sustainable Energy Reviews,** Dublin, v. 14, n. 2, p.557-577, fev. 2010.

BRUNE, D. E.; LUNDQUIST, T. J.; BENEMANN, J. R.. Microalgal Biomass for Greenhouse Gas Reductions: Potential for Replacement of Fossil Fuels and Animal Feeds. **Journal Of Environmental Engineering,** California, v. 135, p.1136-1144, 1 nov. 2009.

BUEHNER, M. R. et al.. Microalgae growth modeling and control for a vertical *flat panel* photobioreactor. **American Control Conference**, Colorado, p.2301-2306, 2009.

CAMACHO, R. F. et al.. Prediction of Dissolved Oxygen and Carbon Dioxide Concentration Profiles in Tubular Photobioreactors for Microalgal Culture. **Biotechnology And Bioengineering,** Almería, v. 62, n. 1, p.71-86, 5 jan. 1999. CARROL, J. J.; SLUPSKY, J. D.; MATHER, A. E.. The solubility of Carbon Dioxide in water at low pressure. **J. Phys. Chem. Ref.**, Alberta, v. 20, n. 6, p.1201-1209, 13 jun. 1991.

CASSIDY, K. O. Evaluating algal growth at different temperatures. 2011. 59 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Science In Biosystems And Agricultural Engineering, University Of Kentucky, Kentucky, 2011.

CERCO, C. F.; COLE, T. User's Guide to the CE-QUAL-ICM Three-Dimensional Eutrophication Model. Vicksburg,: -, 1995. 320 p.

CHAGAS, A. L. das. **Modelagem e simulação do fotobiorreator airlift para o cultivo de microalga** *Dunaliella tertiolecta*. 2011. 50 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

CHEAH, W. Y. et al. Biosequestration of atmospheric CO_2 and flue gascontaining CO_2 by microalgae. **Bioresource Technology,** Kuala Lumpur, v. 184, p.190-201, maio 2015.

CHENG, L. et al. Carbon dioxide removal from air by microalgae cultured in a membrane-photobioreactor. **Separation And Purification Technology**, Hangzhou, v. 50, n. 3, p.324-329, jul. 2006.

CHISTI, Y.. Biodiesel from microalgae. **Biotechnology Advances**, Palmerston North, v. 25, p.294-306, 13 fev. 2007.

CHIU, S. et al. Lipid accumulation and CO_2 utilization of Nannochloropsis oculata in response to CO_2 aeration. **Bioresource Technology**, Hsinchu, v. 100, n. 2, p.833-838, jan. 2009.

CHOJNACKA, K.; MARQUEZ-ROCHA, F. J. Kinetic and Stoichiometric relationships of the energy and carbon metabolism in the culture of microalgae. **Biotechnology**, Ensenada, v. 3, n. 1, p.21-34, abr. 2004.

COMSOL. Material library. Software COMSOL Multiphysics 2015.

CONCAS, A.; PISU, M.; CAO, G. Novel simulation model of BIOCOIL photobioreactors for CO_2 sequestration. -, Cagliari, p.1-6, jan. 2010.

CONVERTI, A. et al.. Biogas production and valorization by means of a two-step biological process. **Bioresource Technology**, Genoa, v. 100, p.5771-5776, 25 jun. 2009.

DEL CAMPO, J. A.; GARCÍA-GONZÁLEZ, M.; GUERRERO, M. G.. Outdoor cultivation of microalgae for carotenoid production: current state and perspectives. **Applied Microbiology And Biotechnology**, Sevilla, v. 74, p.1163-1174, 03 fev. 2007.

DI TORO, D. M.; O'CONNOR, Donald I.; THOMANN, Robert V.. A dynamic model of the phytoplancton population in the Sacramento-San Joaquin Delta. Advanced em Chemistry Series, Bronx, v. 106, p.131-180, 27 maio 1970.

DROOP, M. R.. 25 years of algal growth kinetics. **Botanica** Marina, Argyll, v. XXVI, p.99-112, 17 ago. 1982.

EMAMI-TABA, L. et al.. Fuel blending effects on the co-gasification of coal and biomass - A review. **Biomass And Bioenergy**, Kuala Lumpur, v. 57, p.249-263, 20 ago. 2013.

EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Conductivity.** 2015. Disponível em: http://water.epa.gov/type/rsl/monitoring/vms59.cfm. Acesso em: 12 mar. 2015.

ESTEVES, F. de A. **Fundamentos de limnologia.** Rio de Janeiro: Interciência Ltda., 1950. 575 p.

FORGET, M. H. et al.. Extraction of photosynthesis-irradiance parameters from phytoplankton production data: demonstration in various aquatic systems. **Journal Of Plankton Research**, Nova Scotia, v. 29, n. 3, p.249-262, 19 jan. 2007. Oxford University Press (OUP).

GHARAGOZLOO, P. E. et al.. Analysis and modeling of Nannochloropsis growth in lab, greenhouse, and raceway experiments. **J Appl Phycol**, Livermore, v. 26, p.2303-2314, 15 fev. 2014.

GODOS, I. de et al.. Evaluation of carbon dioxide mass transfer in raceway reactors for microalgae culture using flue gases. **Bioresource Technology: Bioresource Technology,** Madrid, v. 153, p.307-314, 8 dez. 2013.

GROBBELAAR, J. U.. Algal nutrition - Mineral nutrition. In: RICHMOND, A. (Ed.). **Handbook of microalgal culture biotechnology and applied phycology.** Oxford: Blackwell, 2004. Cap. 6. p. 97-115.

HARUN, R. et al.. Bioprocess engineering of microalgae to produce a variety of consumer products. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, Victoria, v. 14, p.1037-1047, 21 out. 2009.

HENRARD, A. S. A. CULTIVO SEMICONTÍNUO DAS MICROALGAS *Cyanobium* sp. *e Chlorella* sp. 2009. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e CiÊncia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2009.

HISS, H.. Cinética de processos fermentativos. In: SCHIMIDELL, Willibaldo et al. (Org.). **Biotecnologia industrial.** São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2001. Cap. 6. p. 93-122.

HU, Q.. Environmental effects on cell composition. In: RICHMOND, Amos (Ed.). Handbook of microalgal culture - biotechnology and applied phycology. Oxford: Blackwell, 2004. Cap. 5. p. 83-84.

JAMES, S. C.; BORIAH, V.. Modeling Algae Growth in an Open-Channel Raceway. Journal Of Computational Biology, Livermore, v. 17, p.895-906, jan. 2010.

KENNEDY, Clinton A. The Biocoil Project - 1994-95. 1995. Disponível em: http://advbio.cascadeschools.org/94-95/biocoil.html. Acesso em: 03 fev. 2015.

KETHEESAN, B.; NIRMALAKHANDAN, N.. Modeling microalgal growth in an airlift-driven raceway reactor. **Bioresource Technology**, Las Cruces, v. 136, p.689-696, maio 2013.

KUMAR, K. S. et al. Microalgae – A promising tool for heavy metal remediation. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, Ansan, v. 113, p.329-352, mar. 2015.

LEE, Y. K.. Microalgal mass culture systems and methods: Their limitation and potential. **Journal Of Applied Phycology**, Singapore, v. 13, p.307-315, 3 mar. 2001.

LEE, K.; LEE, C. G.. Effect of Light/dark Cycles on Wastewater Treatments by Microalgae. **Biotechnology And Bioprocess Engineering**, Incheon, v. 6, p.194-199, 12 jun. 2001.

LI, S.; LUO, S.; GUO, R.. Efficiency of CO₂ fixation by microalgae in a closed raceway pond. **Bioresource Technology**, Qingdao, v. 136, p.267-272, 13 mar. 2013.

LI, Y. et al.. Effects of nitrogen sources on cell growth and lipid accumulation of green alga *Neochloris oleoabundans*. **Biotechnological Products And Process Engineering,** Ontario, v. 81, p.629-636, 16 set. 2008.

LIU, J. Z. et al.. A mathematical model for gluconic acid fermentation by *Aspergillus niger*. **Biochemical Engineering Journal**, Guangzhou, v. 14, p.137-141, 25 set. 2002.

LIU, B. H.; LEE, Y. K.. Secondary carotenoids formation by the green alga *Chlorococcum* sp. **Journal Of Applied Phycology**, Singapore, v. 12, p.301-307, 26 fev. 2000.

LOBRY, J. R.; ROSSO, L.; FLANDROIS, J. P. A FORTRAN subroutine for the determination of parameter confidence limits in Non-linear models. **Binary**, Villeurbanne, v. 3, p. 86-93, 13 mar. 1991.

MACÊDO, J. A. B. de. Águas & águas. 2. ed. Belo Horizonte: CRQ-MG, 2004. 975 p.

MACEDO, M. F.; FERREIRA, J. G.; DUARTE, P.. Dynamic behaviour of photosynthesis-irradiance curves determined from oxygen production

during variable incubation periods. **Marine Ecology Progress** Series, Monte de Caparica, v. 165, p.31-43, 07 maio 1998.

MAITY, J. P. et al. Microalgae for third generation biofuel production, mitigation of greenhouse gas emissions and wastewater treatment: Present and future perspectives – A mini review. **Energy**, Chiayi County, v. 78, p.104-113, dez. 2014.

MALAPASCUA, J. R. F. et al.. Photosynthesis monitoring to optimize growth of microalgal mass cultures: application of chlorophyll fluorescence techniques. **Aquatic Biology**, Třeboň, v. 22, p.123-140, 20 nov. 2014.

MANN, G. et al.. Biogas-conditioning with microalgae. Agronomy Research, Rostock, v. 1, n. 7, p.33-38, dez. 2009.

MASOJÍDEK, J.; KOBLÍZEK, M.; TORZILLO, G. Photosyntesis in microalgae. In: RICHMOND, A. (Ed.). Handbook of microalgal culture - biotechnology and applied phycology. Oxford: Blackwell, 2004. Cap. 2. p. 20-39.

MASOJÍDEK, J. et al.. A two-stage solar photobioreactor for cultivation of microalgae based on solar concentrators. **Journal Of Applied Phycology**, Nové Hrady, v. 21, p.55-63, 26 abr. 2009.

MASOJÍDEK, J. et al.. Productivity correlated to photobiochemical performance of Chlorella mass cultures grown outdoors in thin-layer cascades. Journal Of Industrial Microbiology And Biotechnology, Třeboň, v. -, p.1-11, 21 jul. 2010.

MASOJÍDEK, J.; PRASIL, O.. The development of microalgal biotechnology in the Czech Republic. Journal Of Industrial Microbiology And Biotechnology, Třeboň, v. 37, p.1307-1317, 30 jul. 2010.

MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S.. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews,** Porto, v. 14, p.217-232, 13 jul. 2010.

McKENDRY, P.. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresource Technology**, Colchester, v. 83, p.47-54, 6 jul. 2001.

MEIER, L. et al.. Photosynthetic CO_2 uptake by microalgae: An attractive tool for biogas upgrading. **Biomass And Bioenergy**, Temuco, v. 73, p.102-109, 02 jan. 2015.

MESECK, S. L.; ALIX, J. H.; WIKFORS, G. H.. Photoperiod and light intensity effects on growth and utilization of nutrients by the aquaculture feed microalga, *Tetraselmis chui* (PLY429). **Aquaculture**, Milford, v. 246, p.393-404, 10 fev. 2005.

MIAO, X.; WU, Q.; YANG, C.. Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels. Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis, Beijing, v. 71, p.855-863, 26 nov. 2003.

MIRÓN, A. S. et al. Growth and biochemical characterization of microalgal biomass produced in bubble column and airlift photobioreactors: studies in fed-batch culture. **Enzyme And Microbial Technology**, Almería, v. 31, n. 7, p.1015-1023, dez. 2002.

MOHEIMANI, N. R.. **The culture of** *coccolithophorid* **algae for carbon dioxide bioremediation.** 2005. 266 f. Tese (Doutorado) - Curso de Chemical Engeneering, Murdoch University, Perth, 2005.

MONOD, J.. The growth of bacterial cultures. **Annual Review Of Microbiology**, Paris, v. 3, p.371-394, jan. 1949.

MORAIS, M. G. de; COSTA, J. A. V.. Carbon dioxide fixation by *Chlorella kessleri, C. vulgaris, Scenedesmus obliquus* and *Spirulina* sp. cultivated in flasks and vertical tubular photobioreactors. **Biotechnology** Letters, Rio Grande, v. 29, p.1349-1352, 15 maio 2007.

NOUREDDINI, H.; HARKEY, D.; MEDIKONDURU, V.. A Continuous Process for the Conversion of Vegetable Oils into Methyl Esters of Fatty Acids. Journal Of The American Oil Chemists' Society, Lincoln, v. 75, n. 12, p.1775-1783, 23 jul. 1998.

OJAMAE, K.. Growth physiology and photosynthetic performance of green microalgae mass culture grow in a thin-layer cascade. 2011.

47 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Botany, Department Of Botany, University Of Tartu, Tartu, 2011.

OKPOKWASILI, G.C.; NWEKE, C.O.. Microbial growth and substrate utilization kinetics. African Journal Of Biotechnology, Port Harcourt, v. 5, p.305-317, 16 fev. 2005.

OLIVEIRA, A. C. de. Produção de biomassa de microalgas *scenedesmus* sp. em efluente de bovinocultura biodigerido produção de biomassa de microalgas *Scenedesmus* sp. em efluente de bovinocultura biodigerido. 2013. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

ONCEL, S. S.; AKPOLAT, O.. An integrated photobioreactor system for the production of Spirulina platensis. **Biotechnology**, Izmir, v. 5, n. 3, p.365-372, jan. 2006.

PATIL, V.; TRAN, K. Q.; GISELRØD, H. R.. Towards Sustainable Production of Biofuels from Microalgae. **International Journal Of Molecular Sciences**, Norway, v. 9, p.1188-1198, 9 jul. 2008.

PAUW, N. de; MORALES, J.; PERSOON, G. Mass culture of microalgae in aquaculture systems: Progress and constraints. **Hidrobiology**, Ghent, v. -, p.121-134, 1984.

PEREIRA, D. A.. Controle da temperatura e irradiância em fotobiorreatores de placas planas para o cultivo de microalgas. 2014. 113 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Industrial, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

POSTEN, C.. Design principles of photo-bioreactors for cultivation of microalgae. **Engineering In Life Sciences,** Karlsruhe, v. 9, n. 3, p.165-177, 29 maio 2009.

PULZ, O.; GROSS, W.. Valuable products from biotechnology of microalgae. Applied Microbiology And Biotechnology, Nuthetal, v. 65, p.635-648, 6 ago. 2004.

PULZ, O.; SCHEIBENBOGEN, K.. Photobioreactors: Design and Performance with Respect to Light Energy Inpu. Advances In

Biochemical Engineering/ Biotechnology, Heidelberg, v. 59, p.123-152, 1998.

QUINN, J.; WINTER, L. de; BRADLEY, T.. Microalgae bulk growth model with application to industrial scale systems. **Bioresource Technology**, Fort Collins, v. 102, n. 8, p.5083-5092, abr. 2011.

RAMARAJ, R.; TSAI, D. D.W.; CHEN, P. H.. Carbon dioxide fixation of freshwater microalgae growth on natural water medium. **Ecological Engineering**, Chiang Mai, v. 75, p.86-92, fev. 2015.

RICHMOND, A.. Biological principles of mass cultivation. In: RICHMOND, A. (Ed.). Handbook of microalgal culture biotechnology and applied phycology.Oxford: Blackwell, 2004. Cap. 8. p. 125-176.

RICHMOND, A.. Principles for attaining maximal microalgal productivity in photobioreactors: an overview. **Hidrobiologia**, Sedeboker Campus, v. 512, p.33-37, 2004.

RICHTER, C. A.; NETTO, J. M. de A. **Tratamento de água:** Tecnologia atualizada. 4. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1991. 332 p.

RÍOS, S. D. et al.. Microalgae-based biodiesel: Economic analysis of downstream process realistic scenarios. **Bioresource Technology**, Tarragona, v. 136, p.617-625, 16 mar. 2013.

ROSENBERG, J. N. et al.. A green light for engineered algae: redirecting metabolism to fuel a biotechnology revolution. **Current Opinion In Biotechnology**, Baltimore, v. 19, p.430-436, mar. 2008.

SÁNCHEZ, J. F. et al.. Biomass and lutein productivity of *Scenedesmus almeriensis*: influence of irradiance, dilution rate and temperature. **Biotechnological Products And Process Engineering**, Almería, v. 79, p.719-729, 05 maio 2008.

SANCHEZ, J. L. G. et al. Optimization of light and temperature for growing *Chlorella* sp. using response surface methodology. **Biotechnology Techniques,** Almería, v. 10, n. 5, p.329-334, 1 maio 1996.

SCHMITZ, R.; MAGRO, C. dal; COLLA, L. M.. Aplicações ambientais de microalgas. **Revista Ciatec - Upf**, Passo Fundo, v. 4, n. 1, p.48-60, fev. 2012.

SHEEHAN, et al.. A look back at the U.S. department of Energy's aquatic species program-biodiesel from algae, National Renewable Energy Laboratory, Golden, p.1-294, 1998.

SILVA JÚNIOR, R. S. da et al. Estudo da concentração do CO₂ atmosférico em área de pastagem na região amazônica. **Revista Brasileira de Geofísica**, Rio Largo, v. 22, n. 3, p.259-270, 14 jan. 2005.

SLEGERS, P. M. et al.. Scenario analysis of large scale algae production in tubular photobioreactors. **Applied Energy**, Wageningen, v. 105, p.395-406, 9 fev. 2013.

SOARES, D.: Avaliação do crescimento celular e da produtividade de lipídeos de microalgas marinhas em diferentes regimes de cultivo. 2010. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Bioquímica, Departamento de bioquímica e biologia molecular, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

SPOLAORE, P. et al.. Commercial Applications of Microalgae. Journal Of Bioscience And Bioengineering, Châtenaymalabry Cedex, v. 101, n. 2, p.87-96, 28 out. 2005.

STEELE, J. H.. Environmental control of photosynthesis in the sea. Limnology And Oceanography, Aberdeen, v. 7, p.137-150, jan. 1962.

TESUKAHARA, K.; SAWAYAMA, S.. Liquid fuel production using microialgae. Journal Of The Japan Petroleum Institute, Ibaraki, v. 48, n. 5, p.251-259, 7 mar. 2005.

TOMASELLI, L.. The microalgal cell. In: RICHMOND, A. (Ed.). Handbook of microalgal culture - biotechnology and applied phycology. Oxford: Blackwell, 2004. Cap. 1. p. 3-19.

ORELLANA-TORRES, A.. Modelación de la tasa de crecimiento de organismos filtradores en cultivo bajo limitación de alimento. **Revista**

de Biología Marina y Oceanografía, Quillota, v. 49, n. 1, p.43-54, 2014.

TREDICI, M. R.. Mass production of microalgae: Photobioreactors. In: RICHMOND, A. (Ed.). **Handbook of microalgal culture biotechnology and applied phycology.** Oxford: Blackwell, 2004. Cap. 9. p. 178-213.

UGWU, C.U.; AOYAGI, H.; UCHIYAMA, H. Photobioreactors for mass cultivation of algae. **Bioresource Technology**, Ibaraki, v. 99, p.4021-4028, 26 mar. 2007.

VIDOTTI, A. D. S.. **Cultivo heterotrófico axênico de** *chlorella vulgaris*: inibição por substrato. 2012. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

XU, L. et al.. Microalgal bioreactors: Challenges and opportunities. **Engineering In Life Sciences,** Beijing, v. 9, n. 3, p.178-189, 29 maio 2009.

WELTY, J. R. et al.. Fundamentals of momentum, heat and mass transfer. 5th ed. New York: John Wiley, 2008. xxii, 803p.

WOLFRAM MATHEMATICA. Wolfram Mathematica. Disponível em: < http://www.wolfram.com/?source=nav>. Data de acesso: 10.jan.2015.

ZAIAT, Marcelo. **Desenvolvimento e análise de biorreatores anaeróbios contendo células imobilizadas para tratamento de águas residuárias.** São Carlos, 2003. 135 p.

ZHEKISHEVA, M. et al.. Accumulation of oleic acid in *hematococcus pluvialis* (Chlorophyceae) under nitrogen starvation or high light is correlated with that of astaxanthin esters. **Journal Of Phycology**, Sedeboker Campus, v. 38, p.325-331, 08 jan. 2002.