



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Otimização matemática da produção de biomassa e lipídios em microalgas

Autor: Eduardo Vicente y Silva dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Farenzena

Porto Alegre, dezembro de 14

Sumário

| | |
|--|-----|
| Sumário | ii |
| Agradecimentos | iii |
| Resumo | iv |
| Lista de Figuras | v |
| Lista de Tabelas | vi |
| Lista de Símbolos | vii |
| Lista de Abreviaturas e Siglas | ix |
| 1 Introdução | 1 |
| 2 Revisão Bibliográfica | 2 |
| 2.1 Microalgas | 2 |
| 2.1.1 Vantagens da Produção de Microalgas | 3 |
| 2.2 Processos Produtivos | 3 |
| 2.2.1 Lagoas Abertas | 4 |
| 2.2.2 Fotobiorreatores (PBR) | 6 |
| 2.2.3 Comparação entre sistemas abertos e fechados de produção | 7 |
| 2.3 Modelagem | 9 |
| 2.4 Otimização do processo produtivo | 9 |
| 2.4.1 Otimização do cultivo | 10 |
| 2.4.2 Otimização da colheita e processamento | 11 |
| 3 Metodologia | 12 |
| 3.1 Modelagem | 12 |
| 3.2 Otimização | 16 |
| 3.2.1 Otimização para um reator | 16 |
| 3.2.2 Otimização pra um número variável de reatores | 16 |
| 3.2.3 Algoritmos de otimização | 18 |
| 3.2.4 Obtenção dos resultados | 19 |
| 4 Resultados | 20 |
| 4.1 Análise do Modelo | 20 |
| 4.2 Otimização do modelo | 22 |
| 4.2.1 Otimização utilizando o algoritmo determinístico | 22 |
| 4.2.2 Otimização utilizando o Algoritmo Genético (GA) | 25 |
| 4.2.3 Otimização para produtividade de lipídios | 27 |
| 5 Conclusões e Trabalhos Futuros | 30 |
| 6 Referências | 31 |
| 7 Anexo | 34 |
| 7.1 Fluxograma detalhado de Produção | 34 |

Agradecimentos

À minha família, agradeço por todo o suporte, carinho e valores transmitidos ao longo dos anos. Mauro, Andréia e Nando, dedico a vocês esta conquista.

À memória do meu avô Rivadávia, que completou 100 bem vividos anos ao nosso lado e sempre foi fonte de inspiração e orgulho.

Ao meu orientador, Marcelo Farenzena, pelo total apoio, amizade e ensinamentos transmitidos durante toda a realização deste trabalho.

Ao meus amigos, pelos momentos de descontração e diversão.

À UFRGS e aos seus professores e funcionários, que possibilitaram a realização dessa graduação.

À minha namorada Patrícia, pela incondicional parceria, cumplicidade e carinho em todos os momentos, que tornaram a realização deste trabalho menos desgastante pelo simples fato de estar ao meu lado.

Resumo

O uso de microalgas como matéria-prima para produção de biocombustíveis tem sido apontado, por muitos pesquisadores, como essencial para reduzir as emissões dos gases que provocam o efeito estufa. O cultivo de microalgas pode atuar no processo de sequestro de CO₂ e a biomassa formada pode ser utilizada na substituição de combustíveis fósseis. Dessa forma, o interesse pela otimização do cultivo de microalga não está somente na fonte de produtos de alto valor agregado, mas na formação de um novo coproduto, o biocombustível. Neste trabalho, foi proposta uma metodologia de otimização da produção de microalgas, tanto visando biomassa quanto lipídios, baseada em múltiplas bateladas sequenciais. O modelo utilizado permite avaliar o acúmulo de carbono orgânico e sua forma de apresentação intracelular (lipídios, funcional ou açúcares). A otimização foi realizada com quatro (4) graus de liberdade: volume dos biorreatores, tempo de cada batelada, fração que é enviado para a próxima batelada e concentração inicial de nutrientes. Na proposta de otimização foi variado no o número de um até seis reatores em série. O ponto ótimo foi com dois reatores em série, tanto para a produtividade máxima de biomassa quanto lipídios.

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 2.1: Esquema proposto para transformação de energia solar em biomassa via fotossíntese (Adaptado de BRENNAN & OWENDE, 2010)..... | 3 |
| Figura 2.2: Diagrama de blocos de uma biorefinaria de microalgas (Adaptado de GONG & YOU, 2014)..... | 4 |
| Figura 2.3: Alternativas tecnológicas no processo produtivo de microalgas (Adaptado de GONG & YOU, 2014)..... | 4 |
| Figura 2.4: Visão aérea de uma lagoa aberta “raceway” (Adaptada de BRENNAN & OWENDE, 2010)..... | 5 |
| Figura 2.5: Modelo de Raceway utilizado pela empresa Earthrise no deserto de Sonoran, no sudeste da Califórnia, Estados Unidos - Imagem do site earthrise.com, acessado em 25/09/2014 | 6 |
| Figura 2.6: Esquema de funcionamento de um fotobiorreator tubular (Adaptado de CRISTI, 2007)..... | 7 |
| Figura 2.7: <i>Scale-up</i> dos parâmetros de otimização para FBR. Adaptado de BARBOSA (2003)..... | 10 |
| Figura 3.1: (a) Representação do fluxo de carbono. (b) Fluxo simplificado assumindo que a cota de AGL é muito baixa e praticamente constante (extraído de Mairet <i>et al.</i> , 2011). .. | 14 |
| Figura 4.1: Variação na concentração de biomassa para diferentes valores de concentração inicial de nitrogênio S_0 no reator | 20 |
| Figura 4.2: Variação na concentração de lipídios para diferentes valores de concentração inicial de nitrogênio S_0 no reator | 21 |
| Figura 4.3: Variação na produtividade de biomassa para diferentes valores de concentração inicial de nitrogênio S_0 no reator. | 21 |
| Figura 4.4: Produtividade de lipídios para diferentes valores de concentração inicial de nitrogênio S_0 no reator. | 22 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1: Parâmetros utilizados no modelo proposto. | 8 |
| Tabela 3.1: Parâmetros utilizados no modelo proposto. | 15 |
| Tabela 4.1: Resultados da otimização para apenas um reator utilizando <i>fmincon</i> | 23 |
| Tabela 4.2: Resultados da otimização para um sistema de reatores utilizando <i>fmincon</i> ... | 24 |
| Tabela 4.3: Resultados da otimização para apenas um reator utilizando <i>GA</i> | 25 |
| Tabela 4.4: Resultados da otimização para um sistema de reatores utilizando <i>GA</i> | 26 |
| Tabela 4.5: Resultados da otimização na produtividade de lipídios utilizando <i>GA</i> | 28 |

Lista de Símbolos

C_s - concentração de nutrientes (g/L)

q_n - cota interna de nitrogênio (g/g)

C_x - concentração de biomassa (g/L)

C_l - concentração de lipídios (g/L)

C_g - concentração de açúcares (g/L)

C_g - concentração de carbono funcional (g/L)

q_l - quantidade de lipídios por unidade de biomassa (g/g)

q_f - quantidade de carbono funcional por unidade de biomassa (g/g)

q_g - quantidade de açúcares por unidade de biomassa (g/g)

D - taxa de diluição (vazão de entrada dividida pelo volume do biorreator) (1/d)

C_{s0} - concentração de nitrato na entrada do biorreator (g/L)

t - tempo da batelada (d)

K_s - constante de saturação (g/L)

$\rho(s)$ - taxa de absorção (1/L)

ρ_m - taxa máxima de absorção (1/L)

$\mu(q_n)$ - taxa específica de crescimento (1/d)

Q_0 - cota interna mínima de nitrogênio (g/g)

Q_m - cota interna máxima de nitrogênio (g/g)

μ_m - taxa máxima de crescimento (1/d)

α - coeficiente de síntese de proteínas (g/g)

β - coeficiente de síntese de lipídios (g/g)

γ - coeficiente de mobilização de lipídios (g/g)

P_x - Produtividade de biomassa (g/Ld)

P_l - Produtividade de lipídios (g/Ld)

P_g - Produtividade de açúcares (g/Ld)

V - volume do reator (L)

S_0 - concentração inicial de nitrogênio (g/L)

N - número de bateladas

fr - fração do meio que é enviado ao próximo reator

Lista de Abreviaturas e Siglas

PBR – *Photobioreactor* (Fotobiorreator)

GA – *Genetic Algorithm* (Algoritmo Genético)

NER – *Net Energy Ratio* (Relação de Energia Líquida)

RSM – Metodologia de Superfície de Resposta

1 Introdução

Devido a preocupações com o meio ambiente e a segurança energética, biocombustíveis têm sido apontado como a próxima geração de combustível para substituir os derivados de petróleo (IPPC, 2007). Segundo FERREL e SARISKY-REED (2010), a produção de biocombustíveis de primeira e segunda geração, como bioetanol a partir de milho, soja ou cana de açúcar já foi otimizada e, atualmente, é considerada rentável. Entretanto, o bioetanol só corresponde por 1% do total da produção de combustível nos Estados Unidos.

Segundo CRISTI (2007), para que 50% de toda a demanda necessária de combustível para transporte dos Estados Unidos fossem oriundos da produção de milho, seria necessária uma aérea oito vezes superior a atual superfície arável do país. Por outro lado, para obter o mesmo resultado a partir da produção de lipídios provenientes de microalgas, seria necessária de 1 a 3% da área de cultivo americana. Portanto, as microalgas estão sendo consideradas como a próxima geração de biocombustíveis, devido à sua alta taxa de crescimento e conteúdo lipídico.

No entanto, apesar de sua alta eficiência fotossintética, o biodiesel proveniente de microalgas ainda é cerca de três vezes mais caro para produzir que o diesel de fonte petrolífera (JONES and MAYFIELD, 2012).

Muitos autores são categóricos na necessidade de mais estudos para tornar a produção da biomassa em biocombustíveis viável economicamente. Sendo necessário, dentro vários processos produtivos, otimizar a produção de modo a alcançar produtividades maiores de biomassa e/ou lipídios (BRENNAN & OWENDE, 2010; CRISTI, 2007; JONES and MAYFIELD, 2012; MAITY et al, 2014; MATA et al, 2010).

O objetivo deste trabalho é estudar através de simulação computacional a produção de biomassa algal em um sistema multiestágio em batelada, com o intuito de encontrar um ponto ótimo de operação, tanto para o arranjo de reatores quanto para variáveis de processo, a fim de se obter a máxima produtividade de biomassa e/o lipídios. Além disso, tem como objetivo propor um modelo ou modificar/melhorar um modelo já existente para produção de microalgas.

O presente trabalho de conclusão é dividido como segue: no Capítulo 2 está a Revisão bibliográfica, no Capítulo 3 a Metodologia, no Capítulo 4 os Resultados e no Capítulo 5 a Conclusão.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Microalgas

As algas são reconhecidas por serem uma das formas de vida mais antigas do planeta. São seres fotossintetizantes primitivos (Talófitos), possuem um único tecido não diferenciado, podendo ser uni ou multicelulares, e têm a clorofila como seu principal pigmento fotossintético (BRENNAN & OWENDE, 2010).

Segundo MAITY et al. (2014), microalgas podem ser seres procariontes ou eucariontes. Organismos procariontes (as cianobactérias) não possuem seu material genético delimitado por uma membrana. Estas células são desprovidas de mitocôndrias, plastídios, complexo de Golgi, retículo endoplasmático e, sobretudo, cariomembrana o que faz com que o DNA fique disperso no citoplasma.

As células eucariontes, que compreendem diferentes tipos de algas comuns, possuem organelas que controlam as funções da célula, permitindo-lhes sobreviverem e reproduzirem-se. As algas eucariontes podem ser categorizadas em uma variedade de classes definidas principalmente por sua pigmentação, ciclo de vida e sua estrutura celular. As classes mais importantes são: algas verdes (Chlorophyta), algas vermelhas (Rhodophyta) e diatomáceas (Bacillariophyta) (BRENNAN & OWENDE, 2010).

As algas podem crescer e se desenvolver rapidamente em um variado número de ambientes, como em água doce, águas residuais, ou ambiente marinho, bem como em ambientes extremos, como por exemplo, sob elevadas temperaturas. As dimensões das células variam de micrometros até milímetros dependendo da espécie, sendo que atualmente existem cerca de 200 mil a 800 mil espécies de algas, das quais apenas 50 mil espécies já foram descritas (MAITY et al., 2014).

Devido à sua elevada diversidade fisiológica, as microalgas têm sido consideradas como "fábricas celulares" vivas, uma vez que produzem uma grande variedade de compostos de possível elevado valor para a indústria química, dieta humana e medicina, tais como lipídios, carotenoides, antioxidantes, ácidos graxos, polímeros, enzima peptídicas, toxinas, e esteróis (TABATABAEI et al., 2011). Segundo WIJFFELS et al. (2013), tanto as cianobactérias quanto as microalgas eucariontes são fontes promissoras para produção de produtos químicos e principalmente biocombustíveis.

A grande maioria das microalgas utiliza a energia da luz para produzir energia química por meio da fotossíntese, com um ciclo de crescimento de apenas alguns dias; um esquema para transformação de energia solar em biomassa encontra-se na Figura 2.1. As microalgas podem crescer em praticamente qualquer lugar em presença de radiação solar e com um mínimo de nutrientes. No entanto, a taxa de crescimento pode ser acelerada com o auxílio de nutrientes e condições ambientais específicas para cada espécie, tais como pH e temperatura (MAITY et al., 2014; MATA et al., 2010).

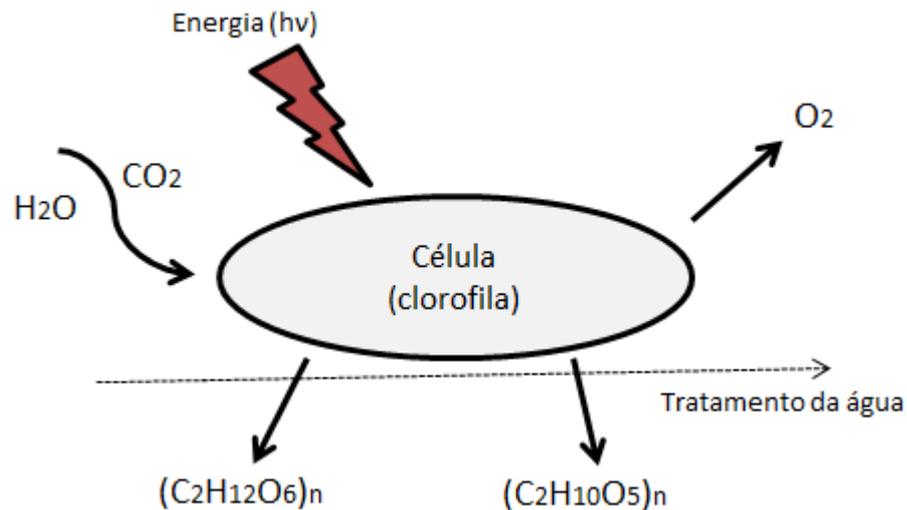


Figura 2.1: Esquema proposto para transformação de energia solar em biomassa via fotossíntese (Adaptado de BRENNAN & OWENDE, 2010).

2.1.1 Vantagens da Produção de Microalgas

Diferentes pesquisadores descrevem as vantagens do cultivo de microalgas. (CHISTI, 2007; ROSENBERG et al., 2008; MATA et al., 2010; TABATABAEI et al., 2011; MAITY et al., 2014). Dentre elas, destacam-se:

- Facilidade de cultivo, podendo se desenvolver sob baixo controle do processo;
- Possibilidade de utilizar água imprópria para consumo humano e facilidade de obter nutrientes vitais para sua sobrevivência, até mesmo de águas residuais. Além disso, microalgas podem ser produzidas até mesmo em água marinha;
- Ciclo de vida completo de poucos dias, podendo produzir o ano inteiro dependendo da espécie;
- Possibilidade de combinar a produção de microalgas com fixação de gás carbônico (CO_2) da atmosfera, sendo que são consideradas as maiores fixadoras de CO_2 no planeta. Para cada 1 kg de biomassa produzido são fixados aproximadamente 1,83 kg de CO_2 .
- Alta taxa de crescimento e produtividade quando comparada às plantas terrestres, exigindo uma área inferior para produção, de até 130 vezes menor quando comparada a produção de soja (para 30% em peso de teor de lipídios na biomassa da alga);

2.2 Processos Produtivos

Segundo GONG & YOU (2014), o processo produtivo de microalgas em uma biorrefinaria engloba sete principais seções, que estão destacadas no diagrama de blocos da Figura 2.2, que são elas: a purificação do gás residual de combustão, o cultivo das microalgas, a colheita e desidratação, a extração dos lipídios, os tratamentos remanescentes do rejeito, a utilização do biogás, e os processos de melhoria e purificação

do óleo. Cada seção/bloco contém várias operações unitárias como misturadores, separadores, bombas, compressores, e colunas de extração. Para as unidades importantes como reatores e extratores, existem várias rotas tecnológicas, conforme ilustrada na Figura 2.3, sendo que cada uma possui suas potencialidades e limitações em termos de economicidade e eficiência.

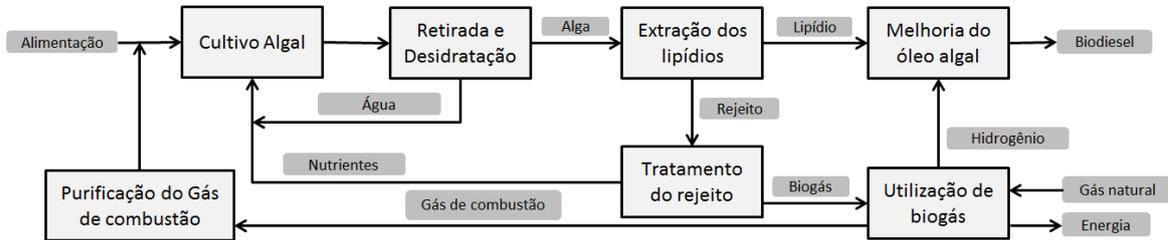


Figura 2.2: Diagrama de blocos de uma biorefinaria de microalgas (Adaptado de GONG & YOU, 2014).

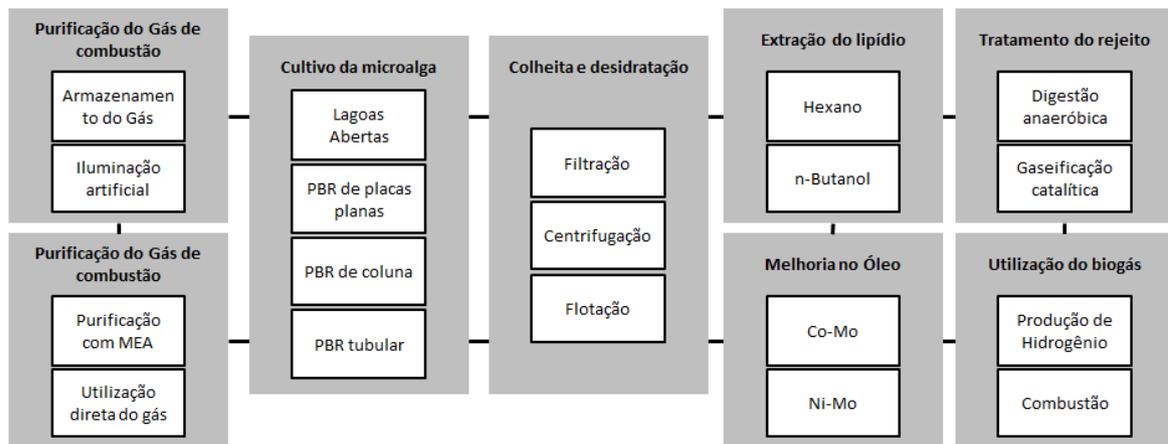


Figura 2.3: Alternativas tecnológicas no processo produtivo de microalgas (Adaptado de GONG & YOU, 2014).

Como o foco deste trabalho será no processo de cultivo, será detalhada tal etapa. O cultivo pode se dar de duas formas: em lagoas abertas ou fotobiorreatores (PBR).

2.2.1 Lagoas Abertas

O cultivo de algas em sistemas de lagoa aberta tem sido utilizado desde a década de 1950 e é considerado um dos métodos mais viáveis para produção de biomassa em larga escala (Cristi, 2007).

Estes sistemas podem ser classificados em lagoas naturais ou lagoas artificiais. Lagoas “Raceway” (ou circuito) são os sistemas artificiais mais comumente utilizados. Elas são normalmente feitas em um circuito fechado, com canais de recirculação ovais, e profundidade entre 0,2 e 0,5 m. O sistema está em constante movimento e recirculação para estabilizar o crescimento das algas e manter sua homogeneidade. As Lagoas Raceway são geralmente construídas em concreto, porém existem casos de lagoas feitas de terra compactada revestida por uma camada plástica (CRISTI, 2007; BRENNAN & OWENDE, 2010).

No ciclo de produção contínuo, as algas e os nutrientes são introduzidos em frente às pás do impelidor e movimentados através do circuito até o ponto de colheita, conforme

ilustrado na Figura 2.4. O impelidor opera de forma contínua para evitar a sedimentação, por mais que a produção de biomassa só ocorra durante a luz do dia. Uma visão superior de uma lagoa do tipo “raceway” para produção industrial de biomassa algal encontra-se na Figura 2.5.

Segundo CRISTI, 2007 aproximadamente 25% da biomassa produzida durante o dia pode ser perdida durante a noite devido à respiração. Essa perda pode variar dependendo do nível de luminosidade segundo o qual a biomassa foi cultivada, a temperatura durante o crescimento e a temperatura à noite.

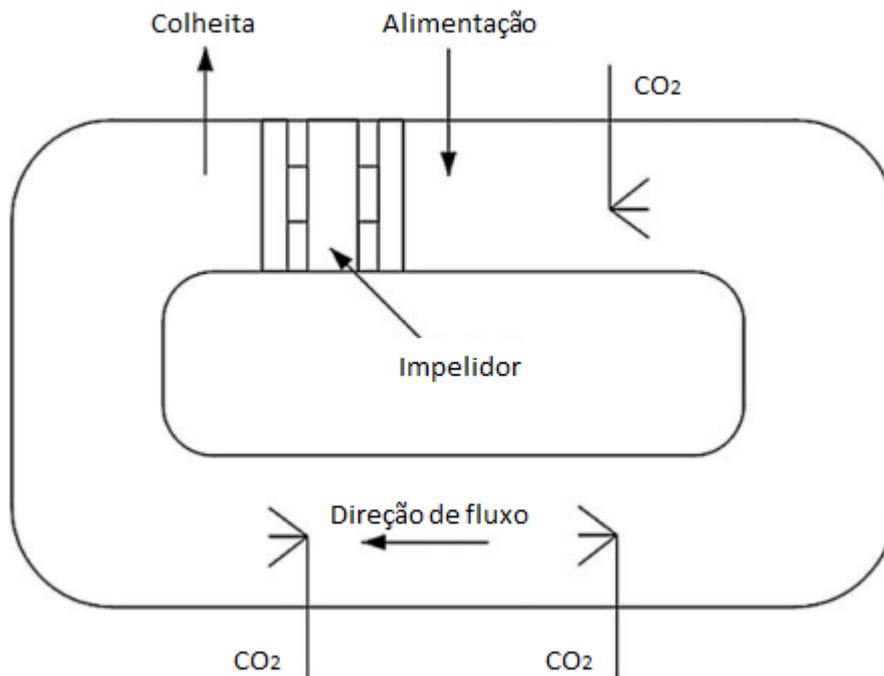


Figura 2.4: Visão área de uma lagoa aberta “raceway” (Adaptada de BRENNAN & OWENDE, 2010).

A demanda necessária de CO₂ das microalgas geralmente pode ser suprida apenas com o ar atmosférico superficial à lagoa, porém aeradores submersos podem ser instalados para melhorar a absorção e fixação de CO₂, aumentando a eficiência e produtividade do processo. (BRENNAN & OWENDE, 2010)



Figura 2.5: Modelo de Raceway utilizado pela empresa Earthrise no deserto de Sonoran, no sudeste da Califórnia, Estados Unidos - Imagem do site earthrise.com, acessado em 25/09/2014

2.2.2 Fotobiorreatores (PBR)

Um fotobiorreator é um reator fechado de paredes transparentes, para propiciar a fotossíntese, no qual é mantido um ambiente controlado no seu interior de acordo com as necessidades da espécie a ser cultivada.

Uma grande variedade de modelos de fotobiorreatores já foi proposta, sendo que as configurações mais usuais são: placas planas, tubulares e cilíndricos (MASSART *et al.*, 2014).

Segundo CRISTI, 2007 os PBRs mais utilizados são de configuração tubular. Estes consistem de uma série de tubos retos transparentes, que são normalmente feitos de plástico ou vidro. É nessa matriz tubular que a luz solar, necessária para que ocorra a fotossíntese, é captada. Os tubos de captação são geralmente de até 0,1 m de diâmetro, essa limitação existe devido à dificuldade da luz penetrar profundamente no meio de cultura, que é bastante denso.

O mecanismo de funcionamento de um PBR tubular é ilustrado na Figura 2.6. As microalgas são abastecidas em um reservatório no qual ocorre a injeção de CO_2 e a troca térmica, necessária para manutenção da temperatura da água. O sistema fica em constante movimento, sendo bombeado para a matriz tubular e retornando para o reservatório. A produção de biomassa depende da intensidade luminosa, portanto para que o sistema continue em operação durante a noite, ou em dias de baixa luminosidade solar, é necessária uma fonte de luz artificial (CRISTI, 2007).

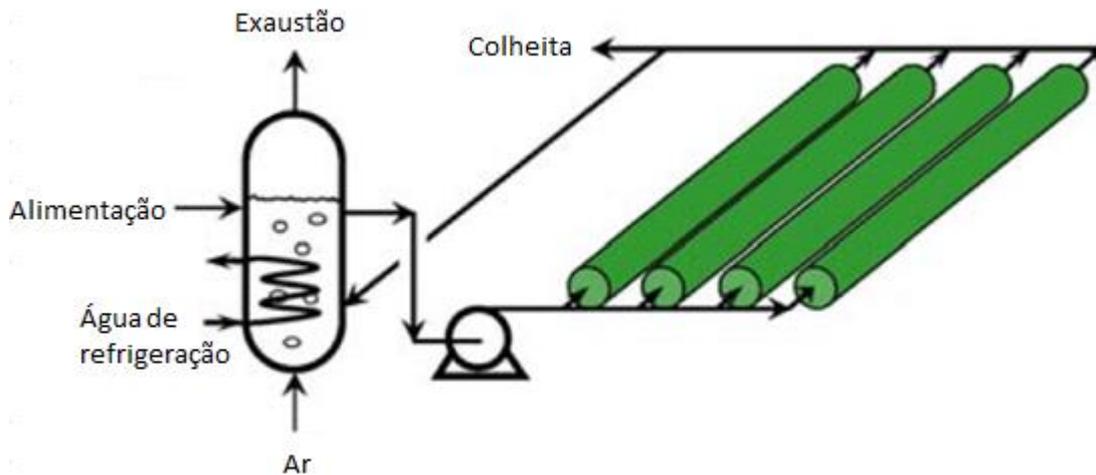


Figura 2.6: Esquema de funcionamento de um fotobiorreator tubular (Adaptado de CRISTI, 2007).

Considerando-se a superfície de troca mássica com a atmosfera reduzida como uma grande vantagem desta configuração, muitos parâmetros podem ser medidos e controlados de acordo com as necessidades específicas da espécie: fornecimento de CO₂, temperatura da água, distribuição uniforme de iluminação, densidade celular, pH, entre outros aspectos (MASSART *et al.*, 2014).

Outras vantagens dos fotobiorreatores em relação aos *raceways* são a alta razão "superfície / volume de cultura" e a sua maior eficiência no que diz respeito à distribuição de iluminação. Estas condições de operação e projeto são capazes de explicar o aumento da produtividade de biomassa e levar a uma intensificação e sustentabilidade do processo. Além disso, a transferência de CO₂ é mais eficiente, as perdas por evaporação são reduzidas, e o risco de contaminação por outros microrganismos também é minimizado devido a ser um reator fechado.

Embora possuam muitas vantagens com relação ao controle, os custos operacionais e de instalação de fotobiorreatores são elevados em comparação com sistemas abertos de produção, o que leva a serem menos utilizados em escala industrial (CRISTI, 2007).

2.2.3 Comparação entre sistemas abertos e fechados de produção

A produção em sistemas abertos ou fechado possui algumas vantagens e limitações. Essas análises comparativas já foram bastante estudadas, e seguem na **Tabela 2.1.** (BRENNAN & OWENDE, 2010; CRISTI, 2007; MASSART *et al.*, 2014)

Tabela 2.1: Parâmetros utilizados no modelo proposto.

| Sistema de Produção | Vantagens | Limitações |
|----------------------------|--|---|
| Lagoas abertas – “Raceway” | Relativamente barata | Baixa produtividade de biomassa |
| | Fácil limpeza e manutenção | Limitada a algumas espécies de algas |
| | Construção em solo não arável | Fácil contaminação do meio de cultura |
| | Baixos custos de instalação e operação | Baixa eficiência na utilização da luz e CO ₂ |
| PBR Tubular | Grande área de iluminação superficial | Crescimento de alga nas paredes dos tubos |
| | Relativamente barato | Incrustação |
| | Boa produtividade de biomassa | Gradiente de pH, oxigênio dissolvido e CO ₂ ao longo dos tubos |
| PBR de Placas Planas | Alta produtividade de biomassa | Dificuldade para “scale-up” |
| | Fácil de esterilizar | Difícil controle da temperatura |
| | Bom caminho de luz | Possível gradiente de tensão hidrodinâmica |
| | Baixo acúmulo de oxigênio | |
| | Grande área de iluminação superficial | |
| PBR de coluna | Compacta | Pouca área de iluminação superficial |
| | Alta transferência de massa | Muito cara comparada com lagoas abertas |
| | Baixo consumo energético | Alto cisalhamento |
| | Fácil de esterilizar | Construção muito sofisticada |
| | Baixa fotoinibição e foto-oxidação | |

Conforme a Tabela 2.2, comparadas com fotobiorreatores fechados, as lagoas abertas são o método de produção de biomassa algal em larga escala mais fácil de operar, e devido a isso, são hoje os meios de cultivos mais utilizados.

2.3 Modelagem

Muitos modelos matemáticos já foram pesquisados e desenvolvidos nos últimos anos para prever diferentes aspectos do processo de crescimento de microalgas, como a produção de biomassa, captação de luz, absorção de nitrogênio, influência da taxa de diluição, dependência da temperatura e taxa de respiração, entre outros aspectos.

O primeiro modelo dinâmico foi o proposto por RILEY (1946) no qual foi estudado o comportamento de fitoplâncton no “Georges Bank”, uma elevada área do fundo marinho que separa o Golfo de Maine do Oceano Atlântico nos Estados Unidos.

Anos após, DROOP (1968), propôs um modelo dinâmico de crescimento de algas, levando em conta a influência da taxa de diluição e a concentração do nitrogênio. O grande advento de tal modelo é a proposição da quota interna de nitrogênio. Muitos pesquisadores vêm desenvolvendo novos modelos baseados nos estudos de DROOP (1968), e, segundo YOO et al. (2014), sua grande utilização se deve em parte pela facilidade de aplicação de estratégias de controle e pela simplicidade do modelo.

GEIDER et al. (1998) propuseram um novo modelo que incluiu no processo de crescimento e absorção de nitrogênio a síntese de clorofila, a influência da temperatura e a respiração celular. CHERIF & LOREAU (2010) propuseram uma utilização mais biologicamente realista das equações de DROOP (1968) para modelar o crescimento sob limitação múltipla de nutrientes, e examinaram o efeito da taxa de diluição sobre as densidades dinâmicas de equilíbrio de duas espécies. No mesmo ano, BOUGARAN et al. (2010) desenvolveram um modelo de cultura contínua de microalgas com crescimento limitado por nitrogênio e fósforo, porém não consideraram o efeito da taxa de diluição, conforme DROOP (1968) havia proposto. QUINN et al. (2011), baseados nos estudos de Geider et al. (1998), propuseram um modelo para sistemas em escala industrial. Naquele ano, PACKER et al. (2011) desenvolveram um modelo dinâmico para prever o crescimento e a síntese de lipídios em algas verdes, tomando em consideração as influências da fotossíntese e da absorção de nitrogênio sobre a taxa de crescimento. No modelo dinâmico de BERNARD (2011), os fatores de limitação de luz e nitrogênio foram considerados, simultaneamente, com influência sobre a taxa de crescimento, algo inédito, pois a influência da luz nunca era considerada com tanta importância.

Naquele mesmo ano, MAIRET et al. (2011) já haviam desenvolvido um modelo baseado nos estudos de DROOP (1968), no qual a grande evolução foi a biomassa ser dividida em três reservatórios internos: açúcares, lipídios e carbono funcional, que poderiam ser transformados mutuamente. Com isso, seria possível avaliar a produção da biomassa por reservatório, auxiliando em processos de otimização para uma determinada forma de biomassa, ou produto específico.

2.4 Otimização do processo produtivo

Há uma variedade de artigos e estudos de otimização de todo o processo produtivo, visando desde o cultivo até a colheita da biomassa.

2.4.1 Otimização do cultivo

A produção em larga escala de biomassa de microalgas é um processo complexo envolvendo um grande número de variáveis e, para que seja alcançado um crescimento satisfatório, as condições ambientais devem ser adequadas de acordo com as necessidades do microrganismo (RAOOF *et al.*, 2006).

Várias estratégias têm sido aplicadas para melhorar o crescimento de microalgas e sua fração lipídica. Estas incluem otimização das composições de meio (tipo de fonte de carbono, nitrogênio, fósforo, vitaminas e sais minerais), parâmetros físicos (pH, temperatura e intensidade da luz), e do tipo de metabolismo (fototrófico, heterotrófico, mixotrófico e crescimento fotoheterotrófico) (HAKALIN *et al.*, 2014; YEH & CHANG, 2012).

Segundo os estudos de HAKALIN *et al.* (2014), são comprovados os efeitos de nitrogênio, fósforo e algumas vitaminas sobre o crescimento e o conteúdo lipídico em microalgas da espécie *Scenedesmus sp.* em sistemas fechados. Um teor máximo de lipídios de 29,3% foi obtido através da otimização desses três parâmetros, o que correspondeu a um aumento de 90% quando comparado aos teores lipídicos obtidos sem otimização. Na pesquisa também é comprovada como sendo a concentração de nitrogênio do meio o parâmetro de otimização mais significativo na obtenção de tal resultado.

Segundo BARBOSA (2003), para ser viável a produção em larga escala de microalgas é importante também otimizar os parâmetros de processo no fotobioreator. Nos seus estudos relata que culturas de alta densidade celular podem ser alcançadas através do projeto do reator adequado e da otimização de seus processos.

Os parâmetros operacionais mais críticos para aumento de escala estão relacionados à transferência de massa e exposição à luz, necessária que para que ocorra a fotossíntese, conforme Figura 2.7. Estes parâmetros estão intimamente relacionados e determinam a produtividade e a eficiência do sistema. Além disso, para se maximizar a produtividade otimiza-se também parâmetros hidrodinâmicos do fotobioreator (BARBOSA, 2003).

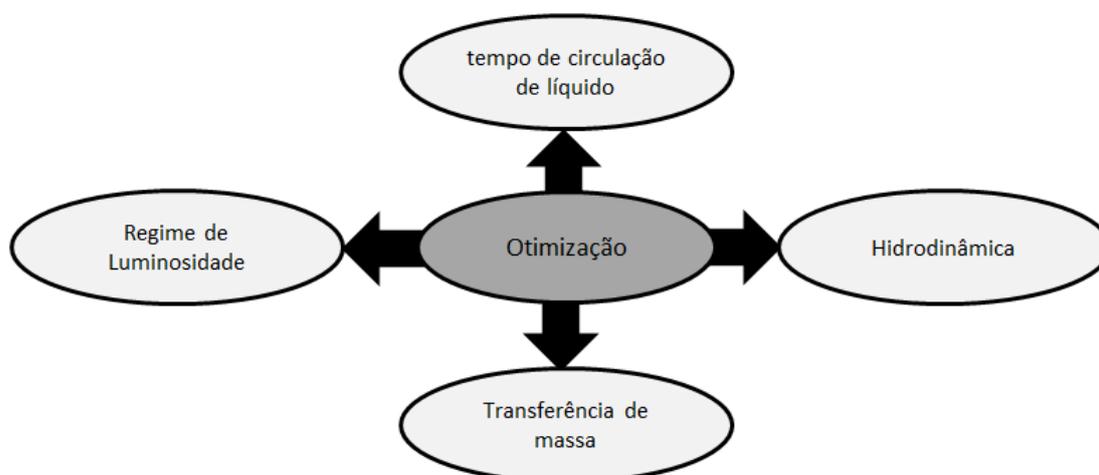


Figura 2.7: *Scale-up* dos parâmetros de otimização para FBR. Adaptado de BARBOSA (2003).

Para tornar a produção de biomassa microalgal economicamente viável, é importante, além de aumentar a produtividade, reduzir o consumo energético (SLEGGERS *et al.*, 2014).

SLEGERS et al. (2014) realizou estudos e análises de desempenho para biorrefinarias, a fim de otimizar sua eficiência produtiva alinhado ao menor consumo energético. A proposta de otimização foi dividida em duas partes, na qual na primeira parte os modelos de processo foram organizados em uma superestrutura para avaliar todas as combinações de roteiros e posteriormente foram otimizados com o intuito de maximizar a relação de energia líquida (NER), com base no consumo de energia e o rendimento de produção do biodiesel. Com esse estudo de otimização, foi possível atingir uma NER de até 30% superior quando comparado com as condições pré-fixadas de processo.

2.4.2 Otimização da colheita e processamento

A maioria dos desafios na extração está associada à escala industrial de sistemas de extração integrados. Embora existam muitas técnicas analíticas, a otimização dos sistemas de extração, resultando em processos que consomem menos energia do que a contida nas algas é um desafio, devido à elevada necessidade energética associada à manipulação e secagem da biomassa algal, como também para separar os produtos desejáveis (FERRELL & SARISKY-REED, 2010).

Segundo FERRELL e SARISKY-REED (2010), já existem alguns estudos nos processos de produção de biomassa algal que estão investigando opções para aprimorar a extração. O grande impasse é que estes métodos ainda estejam sujeitos a uma série de desafios de aumento de escala.

Segundo estudos de KIM et al. (2012), a colheita eficaz de microalgas é um grande obstáculo para a comercialização. Portanto, o desenvolvimento de um método eficaz em termos de custos de colheita é essencial para reduzir o custo de produção.

KIM et al. (2012) estudaram a influência dos principais fatores envolvidos na colheita, tais como a concentração de FeCl_3 , o biofloculante e o tempo de mistura, utilizando a metodologia de superfície de resposta (RSM) para investigar as condições ideais para esses fatores na floculação de *Botryococcus braunii*. Através destes estudos foi possível modelar o comportamento do processo e otimizá-lo, chegando a uma atividade de floculante de 90,6%. Além disso, comprovaram nos estudos que ao usar RSM, as condições ideais para a floculação poderiam ser alcançadas mais rapidamente.

Segundo MENENDEZ et al. (2013), a eficiência dos processos de desidratação e extração podem ser dramaticamente melhorados por meio de técnicas não convencionais, tais como o uso ultrassom e micro-ondas. Em seus estudos, otimizaram a extração de lipídios para a espécie *Nannochloropsis gaditana*, comprovando que o máximo rendimento do processo de extração e o menor consumo energético foi observado sob irradiação de micro-ondas, em elevadas temperaturas e sob pressão. O rendimento utilizando micro-ondas foi, aproximadamente, 40% superior quando comparado com métodos convencionais de extração.

3 Metodologia

3.1 Modelagem

O modelo utilizado como base para otimização será o modelo de DROOP (1968) modificado por MAIRET et al. (2011) para a espécie *Isochrysis galbana*.

O foco do modelo está no crescimento da biomassa microalgal, em termos de carbono orgânico, que é denotado de C_x . Esse crescimento está limitado por uma fonte de nitrogênio inorgânico, denotado C_s .

A modificação proposta por MAIRET et al. (2011) consiste em considerar que o carbono orgânico por ser dividido em reservatórios internos funcionais e de armazenamento. O compartimento funcional (C_f) inclui o aparelho biossintético (proteínas e ácidos nucleicos) e o material estrutural. O compartimento de armazenamento pode ser dividido em reserva de açúcar (C_g) e de lipídios (C_l).

O nitrogênio inorgânico é utilizado pela microalga para produzir nitrogênio celular a uma taxa $\rho(C_s)$. Este fluxo de nitrogênio pode ser representado pela seguinte reação macroscópica, que representa o fluxo de massa entre os compostos inorgânicos e orgânicos:



Onde C_n e C_s são as concentrações de nitrogênio inorgânico e orgânico, respectivamente.

A taxa de absorção $\rho(C_s)$ é tomada como uma função de Michaelis-Menten:

$$\rho(C_s) = \rho_m \frac{C_s}{C_s + K_s} \quad (3.2)$$

Onde K_s é a constante de saturação para o substrato e ρ_m a taxa máxima de absorção.

A taxa específica de crescimento ($\mu(q_n)$) é uma função crescente da quota interna de nutrientes ($q_n = \frac{C_n}{C_x}$). No modelo assume-se que o carbono inorgânico é incorporado pela primeira vez no reservatório de açúcares C_g :



A variável $\mu(q_n)$ corresponde à taxa específica de crescimento da biomassa, conforme a expressão:

$$\mu(q_n) = \bar{\mu} \left(1 - \frac{Q_0}{q_n}\right) \quad (3.4)$$

onde Q_0 é a quota interna mínima para que haja crescimento e $\bar{\mu}$ é dada por

$$\bar{\mu} = \mu_m \frac{Q_m}{Q_m - Q_0} \quad (3.5)$$

em que μ_m é a taxa máxima de crescimento e Q_m representa a quota máxima celular obtida em condições não limitantes de nutriente.

O reservatório g de açúcar é então usado, numa segunda fase, para sintetizar os elementos funcionais da biomassa f :



Esta reação corresponde principalmente à síntese de proteínas e ácidos nucleicos, a qual depende da disponibilidade de nitrogênio. Considera-se, portanto, que a taxa de síntese é proporcional à taxa de assimilação nitrogênio.

O reservatório g de açúcar também é usado em uma via paralela para sintetizar os ácidos graxos livres (AGL):



Assume-se que a taxa de síntese de ácidos graxos depende da taxa de fotossíntese $\mu(q_n)$, que é modelada pela quota interna de nitrogênio q_n .

Estes ácidos graxos (AGL) são então responsáveis pela produção de carbono funcional (principalmente membranas):



A taxa desta reação é proporcional à síntese de proteínas e ácidos nucleicos (equação 3.6).

Finalmente, como os ácidos graxos livres (AGL) não são armazenados na célula, lipídios neutros são usados para armazená-los ou fornecê-los, quando existe um desequilíbrio entre a sua síntese e consumo (equações 3.7 e 3.8, respectivamente).



Supõe-se que esta taxa de reação é rápida o suficiente em comparação com as outras reações, sendo capaz de manter uma quota AGL constante. Além disso, considera-se de um tamanho insignificante o reservatório de AGL, de modo que o modelo não descreva sua dinâmica.

Uma representação dos fluxos de carbono é dada na Figura 3.1. Este esquema pode ser simplificado, assumindo uma quota baixa e constante AGL (na Figura expresso como FFA).

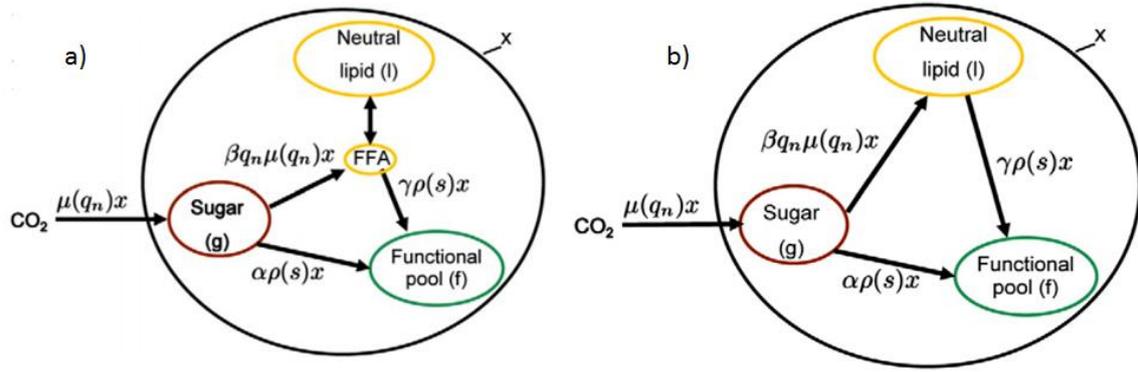


Figura 3.1: (a) Representação do fluxo de carbono. (b) Fluxo simplificado assumindo que a cota de AGL é muito baixa e praticamente constante (extraído de Mairet *et al.*, 2011). No qual $x = g + f + l$.

Assumindo que as principais transferências de massa de carbono e nitrogênio podem ser sintetizadas pelas equações 3.1 a 3.8, chega-se ao sistema de equações diferenciais para um fotobiorreator homogêneo operando continuamente como sendo:

$$\begin{aligned}
 \dot{C}_s &= DC_{s_0} - \rho(s)C_x - DC_s \\
 \dot{C}_n &= \rho(s)C_x - DC_n \\
 \dot{C}_g &= (1 - \beta q_n)\mu(q_n)C_x - \alpha\rho(s)C_x - DC_g \\
 \dot{C}_l &= \beta q_n\mu(q_n)C_x - \gamma\rho(s)C_x - DC_l \\
 \dot{C}_f &= (\alpha + \gamma)\rho(s)C_x - DC_f
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

Para auxiliar o entendimento do modelo, realiza-se simplificações matemáticas, como a divisão do conjunto de equações pela concentração de biomassa C_x (exceto a equação diferencial referente à concentração de nutrientes, primeira equação do sistema), obtém-se:

$$\begin{aligned}
 \dot{C}_s &= DC_{s_0} - \rho(C_s)C_x - DC_s \\
 \dot{q}_n &= \rho(C_s) - \mu(q_n)q_n \\
 \dot{C}_x &= \mu(q_n)C_x - DC_x \\
 \dot{q}_l &= (\beta q_n - q_l)\mu(q_n) - \gamma\rho(C_s) \\
 \dot{q}_f &= -q_f\mu(q_n) + (\alpha + \gamma)\rho(C_s)
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

onde

C_s é a concentração de nutrientes [g_s/L];

q_n é a cota interna de nitrogênio [g_N/g_x];

C_x é a concentração de microalgas (biomassa) no meio [g_x/L];

q_l é a quantidade de lipídios por unidade de biomassa [g_l/g_x];

q_f é a quantidade de carbono funcional por unidade de biomassa [g_C/g_x];

D é a taxa de diluição (vazão de entrada dividida pelo volume do biorreator) [1/d];

C_{s0} é a concentração de nitrato na entrada do biorreator [g_N/L].

De acordo com este modelo, a biomassa é composta por três reservatórios internos – g , l e f (açúcares, lipídios e carbono funcional, respectivamente) – ou seja, $x = g + l + f$, conforme **Figura 3.1**.

O modelo em questão possui duas entradas, D e C_{s0} , cinco estados \dot{C}_s , \dot{q}_n , \dot{C}_x , \dot{q}_l e \dot{q}_f , dos quais dois são saídas do sistema, \dot{C}_x e \dot{q}_l .

Ao propor o modelo, Mairet et al., 2011 utilizou os parâmetros apresentados na Tabela 3.1. para a espécie *Isochrysis galbana*.

Tabela 3.1: Parâmetros utilizados no modelo proposto.

| Parâmetro | Valor |
|---|-------------------------------|
| Quota mínima de nitrogênio (Q_0) | 0,05 g[N]/g[C] |
| Quota máxima de nitrogênio (Q_m) | 0,11 g[N]/g[C] |
| Taxa máxima de crescimento (μ_{max}) | 1 d ⁻¹ |
| Coeficiente de síntese de proteínas (α) | 3,1 g[C]/g[N] |
| Coeficiente de síntese de lipídios (β) | 3,5 g[C]/g[N] |
| Coeficiente de mobilização de lipídios (γ) | 1,7 g[C]/g[N] |
| Constante de meia-saturação (K_s) | 0,018·10 ⁻³ g[N]/L |
| Taxa máxima de crescimento teórica ($\bar{\mu}$) | 1,83 d ⁻¹ |
| Taxa máxima de absorção (ρ_m) | 0,11 g[N]/g[C]/d |

Neste trabalho foram realizadas algumas alterações no modelo proposto por Mairet et al. (2011) a fim de transformá-lo de operação contínua para batelada, alterando a primeira e terceira linha do sistema de equações 3.11, resultando em:

$$\begin{aligned}
 \dot{C}_s &= -\rho(C_s)C_x \\
 \dot{q}_n &= \rho(C_s) - \mu(q_n)q_n \\
 \dot{C}_x &= \mu(q_n)C_x \\
 \dot{q}_l &= (\beta q_n - q_l)\mu(q_n) - \gamma\rho(C_s) \\
 \dot{q}_f &= -q_f\mu(q_n) + (\alpha + \gamma)\rho(C_s)
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

Deste modo, o sistema de equações diferentes não possui mais entrada nem saída de nitrogênio e biomassa.

3.2 Otimização

A otimização será desenvolvida primeiramente para apenas um reator em batelada, e subsequentemente para um número a ser determinado de reatores bateladas em série. O propósito (função objetivo) é atingir um máximo de produtividade de biomassa ou lipídio.

3.2.1 Otimização para um reator

A proposta inicial possui apenas três (3) graus de liberdade: volume do reator (V), tempo da batelada (t) e a concentração inicial de nitrogênio (S_o).

A produtividade de biomassa (P_x) para apenas um reator é dada pela concentração de biomassa (C_x) no tempo:

$$P_x = \frac{C_x}{t} \quad (3.13)$$

Para lipídios, a produtividade (P_l) é definida pela concentração de lipídios (C_l) no tempo:

$$P_l = \frac{C_l}{t} \quad (3.14)$$

E para açúcares (P_g) é dado pela concentração de açúcares (C_g) no tempo:

$$P_g = \frac{C_g}{t} \quad (3.15)$$

3.2.2 Otimização pra um número variável de reatores

A proposta de otimização para um número variável de reatores possui quatro (4) graus de liberdade: volume dos reatores (V), tempo da batelada (t), fração da batelada que é enviada para a próxima batelada (fr) e a concentração inicial de nitrogênio (S_o). O número de reatores (N) é um parâmetro que será variado. O fluxograma do processo é ilustrado na Figura 3.2, no qual a reação ocorre por completo no primeiro reator para então passar uma fração (fr) para o segundo reator, e assim por adiante.

Esta proposta será o foco deste trabalho, e seu propósito é atingir um máximo de produtividade de biomassa ou lipídio.

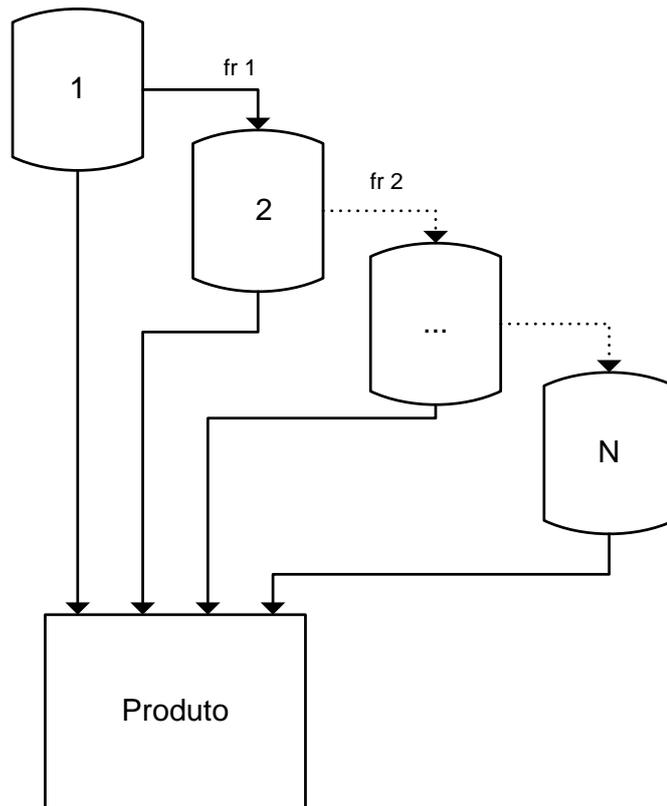


Figura 3.2: Fluxograma do processo a ser otimizado.

Do balanço de massa, obtém-se que:

$$S_j = \frac{v_{j-1}fr_{j-1}S_{j-1} + (v_j - v_{j-1}fr_{j-1})S_o}{v_j} \quad (3.16)$$

$$Cx_j = \frac{Cx_{j-1}fr_{j-1}v_{j-1}}{v_j} \quad (3.17)$$

A produtividade de biomassa (P_x) é dada por

$$P_x = \frac{\sum_j^{N-1} (1 - fr_j) v_j Cx_j - v_o Cx_o + Cx_N v_N}{\sum_j^N t_j \sum_j^N v_j} \quad (3.18)$$

onde

Cx_j é a concentração de microalgas (biomassa) no reator j [g_x/L];

S_j é a concentração de nutrientes no início da batelada do reator j [g_s/L];

fr_j é a fração de meio que é enviada do reator j para o próximo reator;

N é o número total de reatores;

t_j é o tempo da batelada no reator j [d];

V_j é o volume da batelada no reator j [L];

As condições iniciais do modelo foram:

$$\begin{aligned}
 q_n &= 0.099 \text{ [gN/ gx]} \\
 Cx_0 &= 1 \text{ [gx/L]} \\
 q_l &= 0.2 \text{ [g/ gx]} \\
 q_f &= 0.3 \text{ [g/ gx]}
 \end{aligned}
 \tag{3.19}$$

A condição inicial faltante é referente à concentração de nutrientes (C_s), e não é especificada devido a ser é um dos graus de liberdade do sistema (S_o).

A otimização foi realizada utilizando funções do Matlab (versão 7.8.0.347 R2009a) tendo os seguintes limites para as variáveis de decisão:

$$\begin{aligned}
 1 &\leq V \leq 10 \\
 0 &\leq t \leq 10 \\
 0.001 &\leq fr \leq 0.1 \\
 0.1 &\leq S \leq 10
 \end{aligned}
 \tag{3.20}$$

Para se obter a máxima produção de lipídios ou açúcares é necessário apenas efetuar a troca da concentração de biomassa (C_{x_j}) pela concentração de lipídios (C_{l_j}) ou concentração de açúcares (C_{g_j}), definidos como:

$$C_{l_j} = C_{x_j} q_{l_j} \tag{3.21}$$

$$C_{g_j} = C_{x_j} q_{g_j} \tag{3.22}$$

onde q_{l_j} e q_{g_j} são definidas como as cotas lipídicas e de açúcares na saída dos reatores j .

3.2.3 Algoritmos de otimização

As sub-rotinas utilizadas, disponíveis no MATLAB, foram: a *fmincon* que utiliza um método determinístico baseado em gradientes e o método estocástico Algoritmo Genético (*Genetic Algorithm, GA*).

1. Método determinístico

A ferramenta determinística com a característica tipo gradiente do MATLAB é a sub-rotina *fmincon*, pertencente ao *Matlab Optimization Toolbox*, e pode ser classificada como uma ferramenta para a busca local de funções multivariáveis com restrições não lineares. Sua implementação no processo de otimização incrementa um valor numérico, denominado passo, a cada iteração nas variáveis de decisão, partindo-se de um valor pré-determinado de ponto de partida (x_0), em torno do qual o algoritmo irá procurar por um mínimo local. Sua principal desvantagem está em efetuar apenas buscas localmente. BYRD et al., (2000).

2. Método estocástico

O Algoritmo Genético (GA) foi desenvolvido com base nas leis de evolução natural das espécies, seu princípio advém da Teoria de Darwin (1859) que explica a sobrevivência dos indivíduos mais bem adaptados no meio ambiente. Pertence à categoria dos métodos de busca estocástica com uma vantagem de que a busca pode alcançar as regiões do espaço de projeto onde há maior potencial de se encontrar o ótimo global. De maneira análoga ao processo natural no qual a população de uma dada espécie se adapta ao seu habitat natural, uma população de projetos (possíveis candidatos à solução do problema de otimização) criada aleatoriamente é evoluída geração após geração a fim de encontrar a melhor solução. As diversas alternativas de projetos que representam uma população numa determinada geração são submetidas a cruzamentos entre eles, tendo o melhor projeto maior probabilidade de ser utilizado nas próximas gerações. Combinações das melhores características dos membros mais adaptados no processo de cruzamento resultam em uma população de filhos melhor que a dos pais. À medida que a adaptabilidade de uma população aumenta, sucessivas gerações produzirão melhores valores para função objetivo (GOLDBERG, 1989; EBRAHIMI et al., 2013; KUMAR & MUNDA, 2014).

A mutação procura inserir na população um material genético novo durante o processo evolutivo. Sua principal característica permite que, a cada mutação inserida na população, ocorra a presença de pelo menos um indivíduo com cromossomos diferentes. Esse novo indivíduo impede que os novos descendentes sejam iguais aos seus pais, forçando o aparecimento de novas soluções. Este artifício traz uma robustez ao método a fim de provocar a busca por uma solução ótima, possivelmente longe do ponto de partida, resultando assim em um ótimo global e não apenas mínimo local. Como o Algoritmo Genético é baseado em uma população de indivíduos (soluções) não há necessidade de um ponto de partida. O algoritmo pertence ao *Direct Search and Genetic Algorithm Toolbox* do Matlab.

3.2.4 Obtenção dos resultados

A obtenção dos resultados foi através de otimizações no Matlab (versão 2009a), utilizando algoritmos determinísticos e estocásticos.

Os resultados do método determinístico, devido a sempre retornar o mesmo valor de ponto ótimo para um mesmo chute inicial, foi simplesmente o resultado da simulação, não sendo necessário simular mais de um vez para o chute inicial.

Entretanto, ao utilizar um algoritmo estocástico, foi necessário realizar cinco (5) simulações para cada número de bateladas (N), e seu resultado foi obtido pelo melhor valor dentre as corridas, devido ao fato que as soluções finais geradas sejam distintas para cada execução.

4 Resultados

Neste capítulo será primeiramente analisado o modelo de produção de microalgas em batelada, adaptado de MAIRET et al (2011), para posteriormente propor um sistema ótimo de produção, visando a máxima produtividade de biomassa e lipídios.

4.1 Análise do Modelo

Inicialmente, foi implementado o sistema de equações diferenciais 3.12 extraídas do modelo de MAIRET et al. (2011) modificado para operação em batelada. Para análise do modelo foram utilizadas as condições iniciais do sistema (Eq. 3.19).

Uma análise inicial é referente à variação na concentração de biomassa no tempo para valores diferentes de concentração de nutrientes no início da batelada (S_0), conforme a Figura 4.1, na qual S_0 foi variado de 0,1 g/L até 10 g/L.

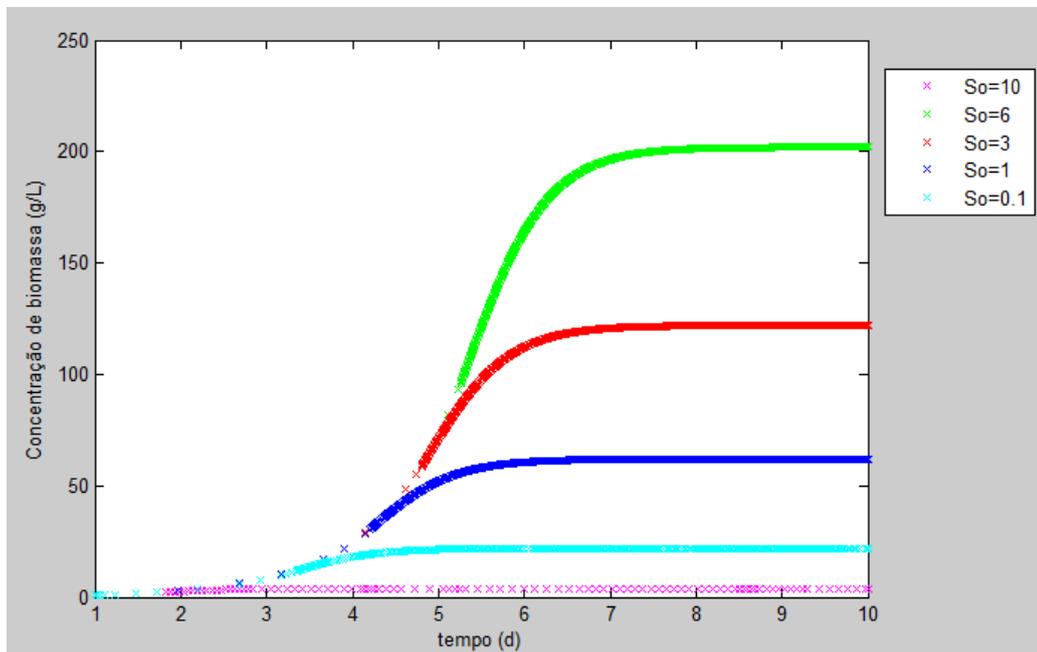


Figura 4.1: Variação na concentração de biomassa para diferentes valores de concentração inicial de nitrogênio S_0 no reator

A mesma análise foi realizada na Figura 4.2 para a produção lipídio no mesmo intervalo.

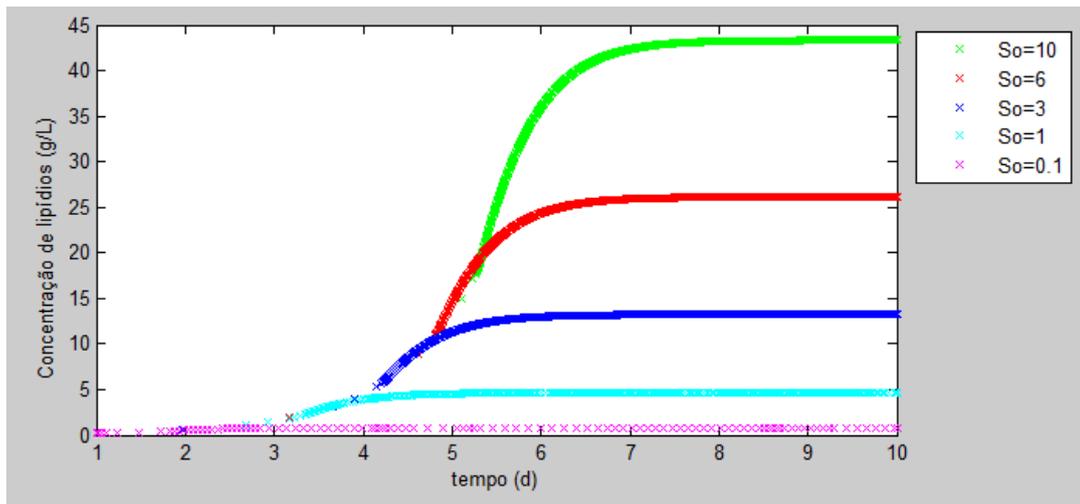


Figura 4.2: Variação na concentração de lipídios para diferentes valores de concentração inicial de nitrogênio S_0 no reator

O foco da otimização será a produtividade de biomassa, portanto na Figura 4.3 foi analisada a produtividade de biomassa para diferentes valores de concentração inicial de nutrientes S_0 no reator.

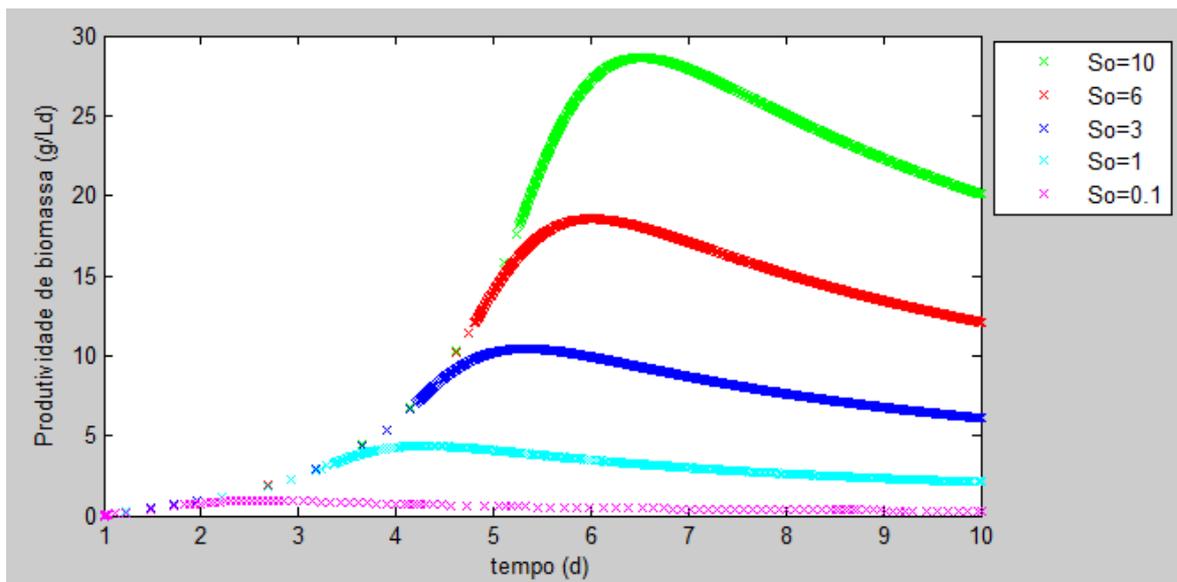


Figura 4.3: Variação na produtividade de biomassa para diferentes valores de concentração inicial de nitrogênio S_0 no reator.

A mesma análise realizada na Figura 4.3 foi feita para a produtividade de lipídios, a qual se encontra na Figura 4.4.

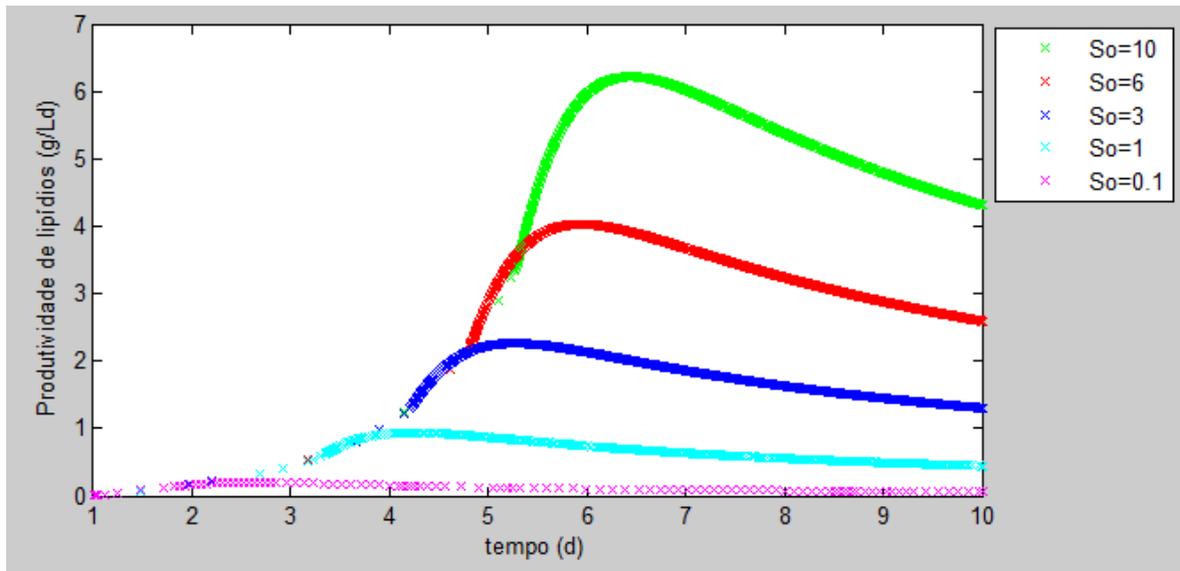


Figura 4.4: Produtividade de lipídios para diferentes valores de concentração inicial de nitrogênio S_0 no reator.

4.2 Otimização do modelo

O modelo em batelada foi otimizado a fim de se obter a máxima produtividade de biomassa ou lipídios.

4.2.1 Otimização utilizando o algoritmo determinístico

A proposta de otimização possui quatro graus de liberdade: volume dos reatores (V), tempo da batelada (t), fração da batelada que é enviada para a próxima batelada (fr) e a concentração inicial de nitrogênio (S_0). O propósito é atingir um máximo de produtividade de biomassa ou lipídio.

Nessa primeira proposta foi utilizada a rotina *fmincon*, pertencente ao *Matlab Optimization Toolbox*.

Devido a ser necessário determinar um chute inicial para esse método convergir, foi escolhido como sendo os valores médios das restrições (3.20):

$$\begin{aligned}
 V &= 50 \text{ L} \\
 t &= 5 \text{ d} \\
 fr &= 0,05 \\
 S &= 10 \text{ g/L}
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

Os processo de otimização foi realizado variando o número de bateladas entre uma e seis ($N=1 \dots 6$).

Primeiramente, foi realizado para apenas um reator, como apenas três graus de liberdade, pois sendo apenas uma batelada, a variável fração da batelada que enviada à

próxima batelada (fr) não faz mais parte do sistema. O resultado encontra-se na Tabela 4.1. A produtividade para esse sistema foi de $10,05 \text{ g}/(L \cdot d)$.

Tabela 4.1: Resultados da otimização para apenas um reator utilizando *fmincon*.

| Variável | Ponto ótimo |
|----------|-------------|
| (V) | 49,99 L |
| (t) | 5,04 d |
| (S_o) | 5,05 g/L |

Os resultados dos pontos ótimos para as variáveis ficaram próximos dos chutes iniciais (x_0), apresentando variação apenas na segunda casa decimal. O resultado a princípio não está coerente, pois analisando o gráfico da produtividade de biomassa (Figura 4.1), percebe-se que um ponto de máximo global encontra-se próximo ao tempo de batelada em $t = 6 \text{ d}$ e concentração de nutrientes máxima com $S_o = 10 \text{ g/L}$. Portanto, possivelmente foi encontrado um ponto de máximo local.

Os resultados utilizando *fmincon* para o sistema de reatores em batelada encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Resultados da otimização para um sistema de reatores utilizando *fmincon*.

| Variável | N=2 | N=3 | N=4 | N=5 | N=6 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| (V_1) | 49,98 | 49,97 | 49,93 | 49,92 | 49,92 |
| (V_2) | 50,13 | 50,06 | 50,01 | 50,04 | 50,01 |
| (V_3) | - | 50,15 | 50,03 | 50,08 | 50,02 |
| (V_4) | - | - | 50,04 | 50,06 | 50,02 |
| (V_5) | - | - | - | 50,11 | 50,02 |
| (V_6) | - | - | - | - | 50,03 |
| (t_1) | 7,34 | 7,80 | 10,00 | 7,38 | 10,00 |
| (t_2) | 6,48 | 7,21 | 6,04 | 7,14 | 6,04 |
| (t_3) | - | 5,35 | 5,59 | 6,34 | 5,59 |
| (t_4) | - | - | 5,31 | 6,30 | 5,59 |
| (t_5) | - | - | - | 5,41 | 5,58 |
| (t_6) | - | - | - | - | 5,32 |
| (fr_1) | 0,02 | 0,01 | 0,03 | 0,01 | 0,03 |
| (fr_2) | - | 0,10 | 0,05 | 0,03 | 0,05 |
| (fr_3) | - | - | 0,10 | 0,03 | 0,05 |
| (fr_4) | - | - | - | 0,10 | 0,05 |
| (fr_5) | - | - | - | - | 0,10 |
| (S_1) | 9,42 | 10,00 | 5,72 | 8,80 | 5,73 |
| (S_2) | 10,00 | 10,00 | 6,81 | 10,00 | 6,82 |
| (S_3) | - | 10,00 | 6,94 | 10,00 | 6,96 |
| (S_4) | - | - | 6,83 | 10,00 | 6,96 |
| (S_5) | - | - | - | 9,80 | 6,95 |
| (S_6) | - | - | - | - | 6,84 |
| (P_x) | 166,4 | 173,7 | 111,2 | 167,2 | 113,2 |

Do mesmo modo que os resultados para apenas um reator, estes também ficaram com alguns valores próximos dos chutes iniciais (x_0), principalmente para o volume da batelada, em que a variação foi em média inferior a 3%. Através dos resultados utilizando um método determinístico para otimizar o sistema de reatores não é possível perceber uma melhoria alterando o número de reatores.

4.2.2 Otimização utilizando o Algoritmo Genético (GA)

Utilizando a mesma proposta de otimização que a já realizada com a ferramenta *fmincon*, composta por graus de liberdade, foi otimizado agora com o algoritmo genético (GA).

Foram utilizadas as mesmas restrições (3.20), e devido ao GA não precisar de chutes iniciais, não foi necessário determinar (x_0).

Os resultados para apenas uma batelada, com três graus de liberdade, encontram-se na Tabela 4.3. Devido ao algoritmo ser estocástico e criar mutações na população gerando soluções finais distintas para cada execução, o resultado apresentado é o melhor de 5 simulações.

Tabela 4.3: Resultados da otimização para apenas um reator utilizando GA.

| Variável | Ponto ótimo |
|-----------|-------------|
| (V) | 70,14 L |
| (t) | 6,6 d |
| (S_0) | 10,0 g/L |

Os resultados dos pontos ótimos para as variáveis utilizando o algoritmo genético ficaram próximos dos valores esperados analisando o gráfico da produtividade de biomassa (Figura 4.3). A produtividade para esse sistema foi de 28,10 g/(L.d), valor conforme já mencionado, coerente com a análise gráfica e bastante superior que o caso anterior.

O mesmo sistema de reatores em batelada também foi otimizado com o algoritmo genético, e seus resultados encontram-se na Tabela 4.4. Do mesmo que para apenas um reator, os resultados apresentados são os melhores de (5) simulações.

Tabela 4.4: Resultados da otimização para um sistema de reatores utilizando GA.

| Variável | N=2 | N=3 | N=4 | N=5 | N=6 |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| (V_1) | 100,00 | 100,00 | 82,49 | 100,00 | 95,59 |
| (V_2) | 73,46 | 92,73 | 92,79 | 100,00 | 99,18 |
| (V_3) | - | 55,42 | 100,00 | 62,05 | 100,00 |
| (V_4) | - | - | 100,00 | 57,51 | 100,00 |
| (V_5) | - | - | - | 100,00 | 94,98 |
| (V_6) | - | - | - | - | 100,00 |
| (t_1) | 8,24 | 8,34 | 8,16 | 8,34 | 8,31 |
| (t_2) | 7,48 | 8,46 | 8,50 | 8,66 | 8,69 |
| (t_3) | - | 4,73 | 8,16 | 6,68 | 8,05 |
| (t_4) | - | - | 5,64 | 6,94 | 8,13 |
| (t_5) | - | - | - | 6,22 | 7,93 |
| (t_6) | - | - | - | - | 5,72 |
| (fr_1) | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,005 | 0,05 |
| (fr_2) | - | 0,10 | 0,01 | 0,015 | 0,01 |
| (fr_3) | - | - | 0,10 | 0,017 | 0,01 |
| (fr_4) | - | - | - | 0,10 | 0,01 |
| (fr_5) | - | - | - | - | 0,01 |
| (S_1) | 10,00 | 10,00 | 10,00 | 10,00 | 10,00 |
| (S_2) | 10,00 | 10,00 | 10,00 | 10,00 | 10,00 |
| (S_3) | - | 10,00 | 10,00 | 10,00 | 10,00 |
| (S_4) | - | - | 10,00 | 10,00 | 10,00 |
| (S_5) | - | - | - | 10,00 | 10,00 |
| (S_6) | - | - | - | - | 10,00 |
| (P_x) | 181,9 | 182,7 | 183,4 | 181,9 | 183,5 |

Conforme esperado os resultados do algoritmo genético são melhores quando comparados à rotina *fmincon*, principalmente devido a esta ser somente determinística e

buscar apenas localmente pelo ponto ótimo, enquanto que o GA, inserindo mutações na população, consegue buscar globalmente, procurando em pontos que o *fmincon* não chega a rastrear. Os resultados apresentaram que, coerentemente, a produtividade é diretamente proporcional à concentração de nutrientes no reator, pois em todos os casos foi otimizado como máximo o seu valor ($S_j = 10 \text{ g/L}$).

Dentro dos limites das restrições, os resultados de produtividade de biomassa para dois ou mais reatores em um sistema de bateladas não possuem diferença significativa, assim assumir que o melhor é utilizar um sistema de dois reatores em série operando em batelada.

4.2.3 Otimização para produtividade de lipídios

De maneira análoga ao processo de otimização utilizado para a produtividade de biomassa foi realizado para lipídios, utilizando as mesmas restrições e modelo matemático.

Uma vez que já ficou comprovada a melhor eficácia de obtenção de ponto ótimo global através de um método estocástico para o modelo deste trabalho, para a otimizar a produtividade de lipídios foi utilizado apenas o algoritmo genético (GA).

O resultado para produtividade de lipídios em um sistema de reatores, variando o número de bateladas de uma até seis ($N=1..6$), encontra-se na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Resultados da otimização na produtividade de lipídios utilizando GA.

| Variável | N=1 | N=2 | N=3 | N=4 | N=5 | N=6 |
|----------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| (V_1) | 77,96 | 87,11 | 100,00 | 86,38 | 100,00 | 96,98 |
| (V_2) | - | 73,12 | 83,98 | 81,79 | 80,30 | 99,31 |
| (V_3) | - | - | 96,81 | 97,81 | 73,36 | 100,00 |
| (V_4) | - | - | - | 100,00 | 82,07 | 94,13 |
| (V_5) | - | - | - | - | 100,00 | 98,91 |
| (V_6) | - | - | - | - | - | 100,00 |
| (t_1) | 6,54 | 8,17 | 8,26 | 8,29 | 8,61 | 8,16 |
| (t_2) | - | 7,49 | 8,18 | 8,45 | 8,29 | 8,51 |
| (t_3) | - | - | 5,22 | 8,13 | 8,01 | 8,97 |
| (t_4) | - | - | - | 6,92 | 7,06 | 8,13 |
| (t_5) | - | - | - | - | 6,27 | 7,94 |
| (t_6) | - | - | - | - | - | 5,69 |
| (fr_1) | - | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,005 | 0,05 |
| (fr_2) | - | - | 0,10 | 0,01 | 0,015 | 0,01 |
| (fr_3) | - | - | - | 0,10 | 0,017 | 0,01 |
| (fr_4) | - | - | - | - | 0,10 | 0,01 |
| (fr_5) | - | - | - | - | - | 0,01 |
| (S_1) | 10,00 | 10,00 | 10,00 | 10,00 | 10,00 | 10,00 |
| (S_2) | - | 10,00 | 10,00 | 10,00 | 10,00 | 10,00 |
| (S_3) | - | - | 10,00 | 10,00 | 10,00 | 10,00 |
| (S_4) | - | - | - | 10,00 | 10,00 | 10,00 |
| (S_5) | - | - | - | - | 10,00 | 10,00 |
| (S_6) | - | - | - | - | - | 10,00 |
| (P_l) | 5,98 | 34,91 | 34,75 | 35,02 | 34,88 | 35,48 |

Os resultados estão conforme o esperado. A produtividade lipídica de apenas uma batelada foi de 5,98 g/(Ld), valor este que ao ser comparado com a análise gráfica da

Figura 4.4 para a curva de concentração de nutrientes máxima ($S_j = 10 \text{ g/L}$) está próximo do valor esperado de aproximadamente 6 g/(L.d) .

Para um sistema de reatores, a produtividade lipídica não obteve uma diferença significativa entre dois e seis reatores, do mesmo modo que os resultados de produtividade de biomassa não obtiveram. Sendo assim, o ótimo de operação seria com dois reatores bateladas em série.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Com a análise dos modelos estudados pode-se construir uma base de conhecimentos quanto ao comportamento das microalgas em reatores batelada expostas a uma limitação de nutrientes, especificamente nitrogênio. Foram realizadas análises do modelo de Droop modificados por MAIRET et al. (2011), com o intuito de transformá-lo em batelada e posteriormente otimizá-lo.

A otimização foi realizada utilizando uma rotina determinística e outra estocástica, *fmincon* e algoritmo genético, respectivamente. Conforme esperado, o resultado para a rotina determinística foi considerado inferior quando comparado ao método estocástico, encontrando pontos ótimos locais, ao redor dos chutes iniciais. Em contrapartida, a rotina estocástica obteve os melhores resultados, devido a esta inserir mutações na população, conseguiu buscar globalmente, em pontos que o algoritmo determinístico nem chegou a rastrear.

Analisando os resultados concluiu-se que o máximo de produtividade, tanto de biomassa quanto de lipídios, ocorre para um sistema de dois reatores em batelada. Sendo estes, respectivamente, $182 \text{ g}/(Ld)$ e $35 \text{ g}/(Ld)$. Os resultados de máxima produtividade para apenas um reator foram de $28 \text{ g}/(Ld)$ para biomassa e $6 \text{ g}/(Ld)$ para lipídios. Sendo assim, a produtividade com dois reatores foi aproximadamente seis vezes superior que para apenas uma batelada.

Como proposta para trabalhos futuros seria a otimização para um sistema de reatores em processo contínuo de operação, utilizando o modelo de Droop modificado por MAIRET et al (2011), a fim de obter a máxima produtividade de biomassa e/ou lipídios, observando se o comportamento seria conforme o de sistema em bateladas.

Outra proposta pra trabalhos futuros seria a comprovação prática dos testes simulados nesse trabalho, através de experimentos em reatores batelada de bancada, a fim de estudar também o comportado de fatores desconsiderados no modelo de Droop modificado por MAIRET et al (2011) como influência da temperatura e pH do meio.

6 Referências

BARBOSA, M. J. G. V. Microalgal photobioreactors: Scale-up and optimization. Ph. D. Thesis, Wageningen University, The Netherlands. 2003.

BERNARD O. Hurdles and challenges for modeling and control of microalgae for CO₂ mitigation and biofuel production. *J Process Control*, 21:1378–89, 2011.

BOUGARAN, G., BERNARD, O., SCIANDRA, A. Modeling continuous cultures of microalgae colimited by nitrogen and phosphorus. *Journal of Theoretical Biology* 265 (3), 443-454, 2010.

BRENNAN, L., OWENDE, P. Biofuels from microalgae – a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and coproducts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, p. 557-577, 2010.

BYRD, R. H., GILBERT, J. C., NOCEDAL, J. A trust region method based on interior point techniques for nonlinear programming. *Mathematical Programming*, v. 89, p. 149-185, 2000.

CHERIF M., LOREAU M. Towards a more biologically realistic use of Droop's equations to model growth under multiple nutrient limitation. *Synth Ecol.*, v. 119, p. 897–907, 2010.

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

DARWIN, C. *On the origin of Species by Means of Natural Selection*, John Murray, Londres, 1859.

DROOP, M.R. Vitamin B12 and marine ecology. IV. The kinetics of uptake, growth and inhibition in *Monochrysis lutheri*. *J. Mar. Biol. Assoc. UK* v. 48, p. 689–733, 1968.

EBRAHIMIA, B., HATAMIB, T., VERAC, J. H. Use of a hybrid optimization method to reduce vapor–liquid equilibrium data of maverick systems: The case of carbon dioxide with 2-methoxyethanol and 2-ethoxyethanol using cubic equations of state, v. 338, p. 46-53, 2013.

FERRELL, J., SARISKY-REED, V. National Algal Biofuels Technology Roadmap. Technical Report DOE/EE-0332, Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Biomass Program, Maryland, Washington DC, 2010.

GEIDER, R. J., MACLINTYRE H. L., KANA T.M. A dynamic regulatory model of phytoplanktonic acclimation to light, nutrients, and temperature. *Limnol Oceanogr.*, v. 43, p. 679-94, 1998.

GOLDBERG, D. E.; *Genetic algorithms for search, optimization, and machine learning*, Addison- Wesley, Reading, MA, 1989.

GONG, J., YOU, F. Optimal Design and Synthesis of Algal Biorefinery Processes for Biological Carbon Sequestration and Utilization with Zero Direct Greenhouse Gas Emissions: MINLP Model and Global Optimization Algorithm. *Industrial and Eng. Chemistry Research*, v. 53, p. 1563–1579, 2014.

HAKALIN, N. L. S., PAZ, A. P., ARANDA, D. A. G., MORAES, L. M. P. Enhancement of Cell Growth and Lipid Content of a Freshwater Microalga *Scenedesmus* sp. by Optimizing Nitrogen, Phosphorus and Vitamin Concentrations for Biodiesel Production. *Natural Science*, v. 6, p. 1044-1054, 2014.

IPCC, Fourth Assessment Report: Climate Change, 2007. Disponível em: <http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/syr/en/main.html>. Acesso em: 15 nov. 2014

JONES, C., MAYFIELD, S. Algae biofuels: versatility for the future of bioenergy. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 23, p. 346–351, 2012

KIM D-G, OH H-M, PARK Y-H, KIM H-S, LEE H-G, AHN C-Y. Optimization of flocculation conditions for *Botryococcus braunii* using response surface methodology. *J Appl Phycol*, v. 25, 875-882, 2013.

KUMAR, A. S., MUNDA, J. L. Optimisation of voltage and frequency regulation in an isolated wind-driven six-phase self-excited induction generator. *Journal of the Energy Institute*, v. 87, p. 235-245, 2014.

MAIRET, F., BERNARD, O., MASCI, P., LACOUR, T., SCIANDRA, A. Modelling neutral lipid production by the microalga *Isochrysis aff. galbana* under nitrogen limitation. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 142-149, 2011.

MAITY, J. P., BUNDSCHUH, J., CHEN, C-Y, BHATTACHARYA, P. Microalgae for third generation biofuel production, mitigation of greenhouse gas emissions and wastewater treatment: Present and future perspectives - A mini review. *Energy*, p. 1-10, 2014

MASSART, A., MIRISOLA, A., LUPANT, D., THOMAS, D., HANTSON, A.-L. Experimental characterization and numerical simulation of the hydrodynamics in an airlift photobioreactor for microalgae cultures. *Algal Research*, v. 0, p. 350-369, 2014.

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

MENENDEZ, J. M. B., ARENILLAS, A., DIAZ, J. A. M., BOFFA, L., MANTEGNA, S., BINELLO, A., CRAVOTTO, G. Optimization of microalgae oil extraction under ultrasound and microwave irradiation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v 89, p. 1779-1984, 2013.

PACKER A., LI Y., ANDERSEN T., HU Q, KUANG Y., SOMMERFELD M. Growth and neutral lipid synthesis in green microalgae: a mathematical model. *Bioresource Technology*, v. 7, p. 102-111, 2011.

QUINN J., WINTER L., BRADLEY T. Microalgae bulk growth model with application to industrial scale systems. *Bioresour Technol.*, v. 102, p. 5083–92, 2011.

RAOOF, B., KAUSHIK, B. D., PRASANNA, R. Formulation of a low-cost medium for mass production of *Spirulina*. *Biomass and Bioenergy*, v. 30, n. 6, p. 537-542, 2006.

RILEY, G. A. Factors controlling phytoplankton populations on Georges Bank. *Journal of Marine Research*, v6, p. 54–73, 1946.

ROSENBERG, J. N.; OYLER, G. A.; WILKINSON, L.; BETENBAUGH, M. J. A Green light for engineered algae: redirecting metabolism to fuel a biotechnology revolution. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 19, p. 430-436, 2008.

ROSS, O., GEIDER, R. New cell-based model of photosynthesis and photo acclimation: accumulation and mobilization of energy reserves in phytoplankton. *Marine Ecology Progress Series* n. 383, p. 53-71, 2009.

SLEGGERS, P. M., KOETZIER, B. J.M FASAEI, F., WIJFFELS, R. H. A model-based combinatorial optimisation approach for energy-efficient processing of microalgae. *Algal Research*, v. 5, p. 140–157, 2014.

SPOLAORE, P., JOANNIS-CASSAN, C., DURAN, E., ISAMBERT, A., Review: commercial applications of microalgae. *Journal of Applied Phycology*, v. 4, p. 281-286, 1992.

TABATABAEI, M., TAHIDFAR, M., JOUZANI, G. S., SAFARNEJAD, M., PAZOUKI, M. Biodiesel production from genetically engineered microalgae: Future of bioenergy in Iran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, p. 1918-1927, 2011.

WIJFFELS, R., KURUSE, O., HELLINGWERF, K. Potential of industrial biotechnology with cyanobacteria and eukaryotic microalgae. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 24, p. 405-413, 2013.

YEH, K.L., CHANG, J.S. Effects of Cultivation Conditions and Media Composition on Cell Growth and Lipid Productivity of Indigenous Microalga *Chlorella vulgaris* ESP-31. *Bioresource Technology*, v. 105, p. 120-127, 2012.

YOO, S. J., KIM, J. H., LEE, J. M. Dynamic modelling of mixotrophic microalgal photobioreactor systems with time-varying yield coefficient for the lipid consumption. *Bioresource Technology* 162 (2014) 228–235

7 Anexo

7.1 Fluxograma detalhado de Produção

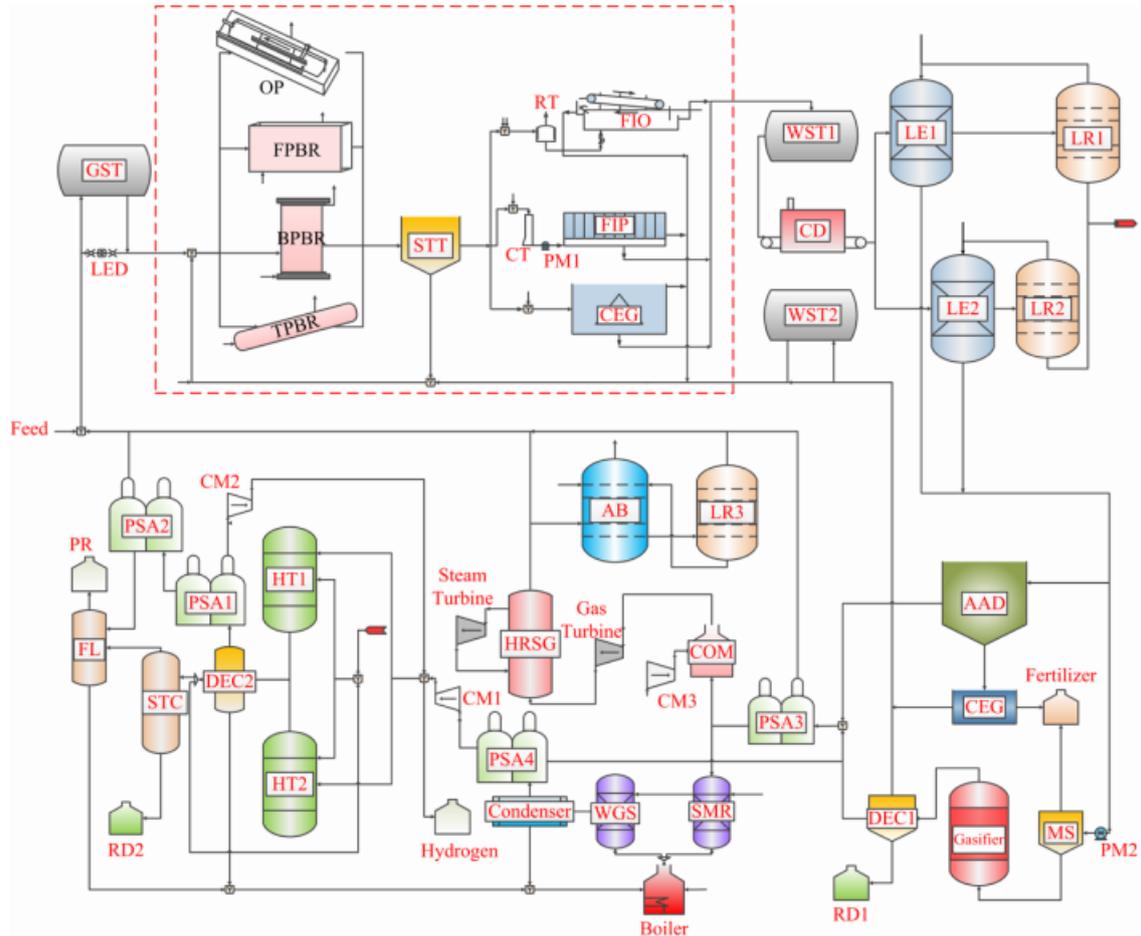


Figura 7.1. – Super estrutura de uma biorefinaria de processamento e produção de microalgas de operação contínua. (GST, gas storage tank; LED, light-emitting diode; OP, open pond; FPBR, flat-plate photobioreactor; BPBR, bubble photobioreactor; TPBR, tubular photobioreactor; STT, sedimentation basin; RT, retention tank; CT, conditioning tank; PM, pump; FIO, flotation thickening; FIP, filtration; CEG, centrifugation; WST, liquid storage tank; CD, cell disruption; LE, lipid extractor; LR, extractant recovery; AAD, anaerobic digestion; MS, mineral separator; DEC, decanter; PSA, pressure swing adsorption; COM, combustor; CM, compressor; HRSG, heat recovery steam generation; AB, monoethanolamine adsorption; SMR, steam reforming; WGS, water gas shift; HT, hydrotreating; STC, distillation column; FL, flash drum; RD, renewable diesel; PR, propane) (GONG & YOU, 2014)