LUCE HELENA KOCHEM

CARACTERIZAÇÃO DE FOTOBIOREATOR AIR-LIFT PARA CULTIVO DE MICROALGAS

ORIENTADOR: PROF^a DR^a ROSANE RECH

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL PORTO ALEGRE – 2010

LUCE HELENA KOCHEM

CARACTERIZAÇÃO DE FOTOBIOREATOR AIR-LIFT PARA CULTIVO DE MICROALGAS

Monografía de Conclusão de Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof^a Dr^a Rosane Rech

PORTO ALEGRE - 2010

LUCE HELENA KOCHEM

CARACTERIZAÇÃO DE FOTOBIOREATOR AIR-LIFT PARA CULTIVO DE MICROALGAS

Monografia de Conclusão de Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

BANCA EXAMINADORA Data: / /

Orientador: Prof^a Dr^a Rosane Rech

PORTO ALEGRE - 2010

DEDICATÓRIA

A todos aqueles que se preocupam com o futuro e buscam na Pesquisa Científica soluções sustentáveis para um futuro melhor.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade de realizações,

A minha mãe pela dedicação e carinho ao longo de minha vida.

Ao meu pai pela compreensão e apoio de minhas escolhas.

Ao meu querido irmão, pela amizade compartilhada desde pequenos.

Ao meu namorado pela motivação e parceria que me presenteia todos os dias.

A professora Rosane pela imensa presteza dedicada ao longo da elaboração desta.

Aos meus colegas de trabalho que me possibilitaram a troca de idéias e experiências ao longo desta.

RESUMO

Neste trabalho foram realizados experimentos para a obtenção de parâmetros de transferência de calor (*coeficientes globais de transferência de calor*), de quantidade de movimento (*tempo de mistura* e *tempo de circulação*) e de massa (k_La) de um *fotobioreator air-lift de placas verticais de circulação externa dotado de camisa interna de arrefecimento*.

Para a transferência de calor foram obtidos os coeficientes globais de transferência de calor: U_e , coeficiente de troca térmica entre o reator e o meio externo, e U_i , coeficiente de troca térmica entre a camisa interna e o meio reacional. Nessa análise, de transferência de calor, observou-se a variação da temperatura interna do reator assim que a temperatura da camisa de arrefecimento atingiu 40°C. Os resultados foram simulados no software EMSO - *Environment for Modeling, Simulation and Optimization*, de forma a estimar os parâmetros mencionados. Esses tiveram aproximações a resistências: condutiva do acrílico da parede da camisa de arrefecimento, para U_i , e convectiva natural do ar externamente ao bioreator, para U_e . O valor de U_e ficou em torno de 7 W m⁻² °C⁻¹ e de U_i , em torno de 47 W m⁻² °C⁻¹.

Coeficientes de transferência de massa foram obtidos para diferentes vazões de ar (0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 L min⁻¹) a 30°C e correlacionados através de equações da literatura. Os resultados foram promissores, pois apresentaram valores superiores de $k_L a$ àqueles que as correlações publicadas na literatura (Chisti, 1989; Popovic, 1989; Merchuk, 1999) estimaram. O tempo de mistura e o tempo de circulação foram obtidos através do método ácido-traço (Chisti, 1989). Para os resultados de tempo de circulação observaram-se valores que variaram entre 5 e 6 segundos para as mesmas vazões de ar dos experimentos de transferência de massa. Já os resultados de tempo de mistura mostraram-se diferentes entre as vazões analisadas, contudo, apresentaram comportamento crescente com o aumento da vazão de ar. Para efetivar o objetivo da caracterização do fotobioreator foram realizados cultivos em duplicata da microalga: *Dunaliella tertiolecta*.

ABSTRACT

In this work were performed experiments in order to obtain heat transfer parameters (*global* heat transfer coefficients), movement transfer parameters (*mixing time and cycling time*) and mass transfer parameter (*volumetric mass transfer coefficient*) from a *flat-panel external-loop* air-lift photobioreactor with internal refrigerated jacket. For heat transfer were obtained the global heat transfer coefficients: U_e , heat exchange coefficient between the reactor and the external ambient, and U_i , heat exchange coefficient between the internal jacket and the reactional medium. In this heat transfer analysis was observed the fluctuation of internal temperature in reactor, since the temperature of the refrigerated jacket reached 40 °C. The results were simulated at EMSO software - Environment for Modeling, Simulation and Optimization, in order to estimate the mentioned parameters. These were closed estimated to: conductive resistance of the refrigerated jacket's wall, for U_i , and air's natural convective resistance, for U_e . The value of U_e was around 7 W m⁻² °C⁻¹ and of U_i , around 47 W m⁻² °C⁻¹. Volumetric mass transfer coefficients were obtained for different air flows (0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e

2,5 L min⁻¹) at 30°C and were correlated through equations from literature. The results were promising, because they presented superior $k_L a$ values from the published correlations estimated in literature (Chisti, 1989; Popovic, 1989; Merchuk, 1999).

The mixing time and the cycling time were obtained by acid trace method (Chisti, 1989). For cycling time the results fluctuated between 5 and 6 seconds for the same air flows cited for mass transfer experiments. For mixing time, results were different for each analyzed flow, although they showed up an increasing behaviour with increasing air flows.

Putting into effect the objective of photobioreactor's characterization were performed duplicate cultures of microalgae: *Dunaliella tertiolecta*.

SUMÁRIO

| 1 | INTRODUÇÃO | .1 |
|------------|---|-----------|
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRAFICA | 3 |
| 2.1 | MICROALGAS | 3 |
| 2.2 | ESTUDO E COLEÇÕES DE CEPAS | 5 |
| 2.3 | APLICAÇÕES COMERCIAIS | 6 |
| 2.4 | CULTIVOS DE MICROALGAS | 8 |
| 2 | $A = \frac{1}{2} SISTEMAS FECHADOS$ | 10 |
| 2 | 2421 EOTORIODEATORES DE DIACAS | 10 |
| | 2.4.2.1 FOTOBIOREATORES DE L'ACAS | 11 |
| | 2.4.2.2 FOTOBIOREATORES DE TANOUES AGITADOS | 12 |
| | 2.4.2.5 FOTOBIOREATORES DE L'ARQUES AGLIADOS | 12 |
| | 2.4.2.4 FOTOBIOREATORES AIKEIT I 2.4.2.5 FOTOBIOREATORES HÍBRIDOS | .66 |
| 3 | METODOLOGIA | 17 |
| 3.1 | FOTOBIOREATOR | 17 |
| 3.2 | TRANSFERÊNCIA DE CALOR | 18 |
| 3.3 | TRANSFERÊNCIA DE MASSA | 21 |
| 3.4 MIS | TRANSFERÊNCIA DE MOVIMENTO - TEMPO DE CIRCULAÇÃO E TEMPO DE STURA | 22 |
| 3.5 | CULTIVO DE Dunaliella tertiolecta | 23 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 25 |
| 4.1 | CARACTERIZAÇÃO DO FOTOBIOREATOR QUANTO À TRANSFERÊNCIA DE CALOR | .25 |
| 4.2 | CARACTERIZAÇÃO DO FOTOBIOREATOR QUANTO AO COEFICIENTE GLOBAL DE | 27 |
| IKA | ANSFERENCIA DE MASSA DA FASE LIQUIDA | 21 |
| 4.3 QU | CARACTERIZAÇÃO DO FOTOBIOREATOR QUANTO AO TEMPO DE CIRCULAÇÃO E ANTO AO TEMPO DE MISTURA | 29 |
| 4.4 | CULTIVO DE Dunaliella tertiolecta | 31 |
| 5 | CONCLUSÕES | 33 |
| 6 | PERSPECTIVAS | 34 |
| 7 | BIBLIOGRAFIA | 35 |

LISTA DE FIGURAS

| Figura 2.1. Desenho esquemático de uma piscina Raceway (Chisti, 2007). | . 9 |
|---|---------|
| Figura 2.2. Piscina <i>Raceway</i> para produção de <i>Spirulina</i> . Earthrise Nutritionals. LLC. | • |
| Califórnea. (http://earthrise.com/. Acesso em 03/11/2010). | . 9 |
| Figura 2.3. Esquema de fotobioreatores de placas (PFP) quanto à orientação solar. (Kurano | & |
| Miyachi 2004) | 10 |
| Figura 2.4. Sistema tubular (Chisti 2007) | 11 |
| Figura 2.5. Fotobioreator tubular de 1000L. Universidade da Austrália. (Chisti 2007) | 11 |
| Figura 2.6. Desenho de um fotobioreator de tanque agitado | 12 |
| Figura 2.7. Fotobioreator de tanque agitado iluminado internamente e expansão em série | 10 |
| (Ogbonna et al, 1996). | 12 |
| Figura 2.8. Coluna de bolhas. | 13 |
| Figura 2.9. a) reator airlift com septo (chicana), de looping interno, b) reator airlift com tub | 0 |
| concentrico, de looping interno, c) reator airlift de tubos concenctricos, de looping externo, (| a) |
| reator airlift de looping externo. (Chisti & Moo-Young, 1987) | 13 |
| Figura 2.10. (a) Concentração do pulso-traço em <i>ARL</i> com circulação externa ao longo do | |
| tempo. (b) Concentração do pulso-traço em coluna de bolhas ao longo do tempo. (Chisti & | 1 / |
| Moo-Young, 1987) | 14 |
| Figura 2.11. Destaque para a regiao (comprimento minimo) do separador de gases de <i>air-lij</i> | 15 |
| de circulação externa que favorecem o movimento do fluido no reator. | 15 |
| Figura 2.12. Utilização de reator <i>air-lift</i> para homogeneização da alimentação (meio e gas: | |
| CO_2) para o cultivo, e a utilização de reator tubular também exposto a luz solar para o cultiv | 0 |
| propriamente dito (Molina et al, 2001). | 16 |
| Figura 3.1. Projeto da lateral do fotobioreator. | 17 |
| Figura 3.2. Indicação das diferentes seções de transferência de movimento do fluido no | 10 |
| totobioreator projetado. | 18 |
| Figura 3.3. Desenho esquemático do sistema utilizado para determinar os coeficientes de | 10 |
| transferência de calor. | 19 |
| Figura 3.4. Esquema das Resistências a transferência de calor. | 20 |
| Figura 3.5. Banco de Culturas de microalgas do laboratório de bioengenharia- Prof ^a Rosane Rech – ICTA- UFRGS. | ; 23 |
| Figura 3.6. (a) Cultivo com barra agitadora magnética em baixa rotação e temperatura | |
| ambiente de 25 °C (na média). (b) Cultivo em shaker a 10 rpm e 30 °C. | 24 |
| Figura 4.1. Resultados dos dados experimentais e da simulação do parâmetro temperatura | |
| (°C) versus tempo (s). Dados experimentais em pontos, curva simulada como linha contínua | ·• |
| | 25 |
| Figura 4.2. Quadro de parâmetros estimados fornecidos pelo software EMSO de acordo con | n |
| a simulação realizada. | 25 |
| Figura 4.3. k _L a versus velocidade de gás (m s ⁻¹) com régua de desvios padrão para dados | |
| experimentais e simulações em linha pontilhada e linha tracejada para diferentes correlaçõe | s. |
| | 29 |
| Figura 4.4. k _L a (h ⁻¹) versus energia por metro cúbico (W/m ³) e Comparação entre resultados | S |
| obtidos experimentalmente com a correlação de Chisti (1989). | 29 |
| Figura 4.5. Variação do pH versus tempo (s) para vazão hipotética. Obtenção dos tempos de | ; |
| circulação (tc) e de mistura (tm) | 29 |
| Figura 4.6. Variação do tempo de mistura (s) com a vazão de gás (m/s) | 30 |
| Figura 4.7. Variação do tempo de circulação (s) com a vazão de gás (m/s) | 30 |
| Figura 4.8. Variação da concentração de biomassa dos cultivos do reator 1 e do reator 2 ao | |
| longo do tempo (h). | 32 |

LISTA DE TABELAS

| Tabela 2.1. Espécies e gêneros de microalgas | 3 |
|--|----|
| Tabela 2.2. Conteúdo oléico de algumas microalgas. | 7 |
| Tabela 2.3. Comparação entre sistema aberto e fechado para cultivo de microalgas | 8 |
| Tabela 4.1. Resultados da análise do critério de mistura completa: k _L a multiplicado por t _c | |
| para diferentes vazões de ar (L min ⁻¹). | 31 |
| Tabela 4.2. Densidade Ótica (D.O.) dos inóculos para os reatores | 31 |

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com a preservação do planeta e de suas fontes naturais torna-se cada vez mais importante nos dias atuais, tendo em vista os resultados decorrentes do desenvolvimento industrial desenfreado a partir de fontes não-renováveis de energia. A necessidade de tornar processos produtivos cada vez mais limpos, faz com que haja incentivos em pesquisas que busquem matérias-primas e processos sustentáveis. Assim sendo, a aplicação de microalgas surge como um promissor sistema de regeneração da atmosfera no combate ao efeito estufa provocado devido aos altos índices de emissão de gás carbônico. Além disso, esses microrganismos fotossintetizantes produzem matéria-prima de alto valor agregado como proteínas, lipídeos, vitaminas, minerais e pigmentos.

Outra necessidade de se estudar fontes de energia menos poluidoras é a de atender, por exemplo, a tratados internacionais como o protocolo de Kyoto, assinado em 1997. Esse protocolo constitui-se de compromissos e metas, que estabelece a redução de 5% das emissões de gases que causam o efeito estufa até 2012, tendo como comparação os níveis de 1990 (Compêndio de Sustentabilidade, 2007). De acordo com grande parte das pesquisas científicas, o efeito estufa é uma das causas do aquecimento global e por isso, deve ser controlado (Compêndio de Sustentabilidade, 2007). Um dos gases mais abundantes que causam o efeito estufa é o dióxido de carbono. Existem duas possibilidades para a redução da concentração de dióxido de carbono atmosférico: a redução das emissões ou o seqüestro/fixação de carbono. O seqüestro consiste em aprisionar o CO₂ em fendas geológicas ou minas desativadas, por exemplo. A fixação pode ser feita através do plantio de árvores (florestamento/reflorestamento), que possuem a capacidade de absorver o dióxido de carbono através do processo de fotossíntese e incorporá-lo a biomassa vegetal (http://www.arvoresbrasil.com.br. Acesso 22/11/10). O cultivo de microalgas surge como alternativa ao reflorestamento pelo fato de que são organismos que crescem rapidamente e tem grande capacidade fotossintética, além de produzirem produtos como óleos e pigmentos, de alto valor agregado, servindo como outra fonte de matéria-prima.

Assim sendo, o presente trabalho de conclusão de curso auxilia na pesquisa de novas e sustentáveis tecnologias. O trabalho surgiu a partir de um projeto de pesquisa de iniciação científica incentivado pelo CNPq (Centro Nacional de Pesquisa) e realizado no Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos (ICTA) da UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul). O objetivo do trabalho é caracterizar o sistema fechado de cultivo de microalgas projetado pela professora orientadora desta monografia, a fim de analisar as melhores condições de cultivo para a espécie *Dunaliella tertiolecta*. Este gênero de microalgas produz grandes níveis de carotenóides, muito utilizados na indústria farmacêutica e cosmética.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 MICROALGAS

As microalgas são organismos microscópicos fotossintetizantes que crescem rapidamente e em diferentes condições ambientais devido a sua estrutura celular simples, unicelular ou multicelular (Mata et al, 2009). Esses organismos têm de 2 a 200 µm de tamanho e podem ser eucariotos ou procariotos, o que significa que podem ter um núcleo bem definido no interior da célula separado do citoplasma ou sem núcleo respectivamente. Segundo Richmond (2004) apud Lourenço (2006), exemplos de procariotas são as cianobactérias e de eucariotas são as chamadas algas verdes: as clorófitas e diatomáceas. Na Tabela 2.1 se encontram alistadas espécies e gêneros de microalgas como exemplificação da biodiversidade desses seres.

| ESPÉCIE | GÊNERO |
|-----------------------------|---|
| Bacillariophyceae (Diatoms) | Skeletonema, Thalassiosira, Phaeodactylum, Chaetoceros |
| Chlorophyceae (Green algae) | Chlorella, Dunaliella, Scenedesmus, Haematococcus, Nannochloris |
| Rhodophyceans (Red algae) | Porphyridium cruentum, Galdieria |
| Haptophyceae | Isochrysis, Pavlova |
| Prasinophyceae | Tetraselmis (Fig.1), Pyramimonas |
| Cryptophyceae | Chlamydomonas, Rhodomonas, Chroomonas |
| Xanthophyceae | Olistodiscus |
| Eustigmatophyceae | Nannochloropsis (Fig. 2) |
| Dinophyceans | Crypthecodinium, Alexandrium, Gymnodinium, Chattonella, Karenia |
| Euglenopyhceans | Euglena |
| Cyanophyceae | Spirulina, Synechococcus, Synechocystis, Cyanidium |
| (blue-green algae) | |

Tabela 2.1. Espécies e gêneros de microalgas.

Fonte: Wageningen University, disponível em http://www.algae.wur.nl/UK/factsonalgae/species/. Acesso:03/11/2010

Outros tipos de algas, até mesmo mais conhecidas, são as macroalgas. São comercializadas há quase quatro séculos e os primeiros registros comerciais foram os da macroalga rodófita *Porphyra* no Japão em 1640 (Pulz & Gross, 2004). As macroalgas têm estrutura celular mais aprimorada e são também chamadas de plantas aquáticas.

Já as microalgas podem viver tanto em ambientes aquáticos quanto terrestres e estima-se que apenas 30.000 espécies foram estudadas e analisadas de um total de

aproximadamente 50.000 espécies existentes no mundo (Richmond 2004 apud Lourenço 2006).

As microalgas são um dos seres mais primitivos da Terra e existem relatos antigos de sua utilização como alimento por algumas populações. Na China, há 2.000 anos, a cianobactéria *Nostoc* era utilizada como alimento (Spolaore et al, 2006), massas flutuantes de filamentosas de espécies de *Arthrospira* também serviram de alimento para indígenas nativos do México e para populações do noroeste da África. Entretanto, somente no século XIX iniciaram-se os estudos sobre microalgas e a partir do século XX que estudos mostraram efetivamente a viabilidade destes organismos de serem utilizados tanto como ração animal (Allen e Nelson, 1910 apud Lourenço 2006) quanto para alimentação humana (Burlew, 1953 apud Lourenço 2006) devido aos seus ricos constituintes, como vitaminas, pigmentos e gordura. Atualmente, estudos sobre a aplicação de microalgas em diferentes áreas, a capacidade produtiva em larga escala e o cultivo mais eficiente estão cada vez mais importantes.

Um aspecto atualmente estudado sobre as microalgas é sua capacidade de biofixação de CO_2 (gás carbônico) no processo de fotossíntese, acumulando-o como biomassa. O gás carbônico é um dos gases mais estudados hoje em dia por ser um dos gases poluentes mais produzidos pelo homem na atmosfera e mais significantes quanto ao aquecimento terrestre devido ao efeito estufa. O cultivo de microalgas surge como uma alternativa promissora de assimilar essas emissões, pois a fotossíntese absorve esse gás transformando-o em glicose, conforme a equação (1):

$$6 H_2O + 6 CO_2 \rightarrow 6 O_2 + C_6H_{12}O_6 = eq(1)$$

As rotas metabólicas da glicose são inúmeras e a partir da quebra da glicose (glicólise) surgem diversas matérias-primas importantes, tais como aminoácidos, gorduras e a própria energia em forma de ATP para o desenvolvimento celular (Lieberman & Marks, 2009).

O cultivo de microalgas pode ser associado a instalações de indústrias que geram gás carbônico. Gases de exaustão industrial contêm até 15% de CO₂ e sabe-se também que mais de 7% das emissões totais de gás carbônico no mundo são a partir de usinas de geração de energia (Mata et al, 2009). Esse gás poderia ser concentrado e canalizado até uma estação de produção de biomassa algácea, ajudando na redução dos excedentes desse gás na atmosfera e oportunizando a produção de produtos como bioóleos, biocombustíveis, fármacos ou produtos nutracêuticos e a geração de renda para a região de localização dessa indústria. Há

iniciativas nesse campo, como por exemplo, na empresa *Cyanotech*, no Havaí (EUA), especializada na produção de nutracêuticos a partir do cultivo em tanques da microalga *Arthrospira* (Lourenço, 2006).

Existem estudos que avaliam o efeito da concentração de CO_2 no crescimento de microalgas. Sabe-se que a remoção massiva de CO_2 do sistema de cultivo durante períodos de intensa atividade fotossintética tende a deslocar o equilíbrio $CO_2 -H_2CO_3$, fazendo com que o pH do meio torne-se alcalino. Entretanto, a absorção ineficiente desse gás pode resultar na acidificação, já que há a formação do ácido carbônico seguindo a reação abaixo (Xu et al, 2009).

$$CO_2(aquoso) + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 = eq(2)$$

Além disso, na reação fotossintética há a formação de hidroxilas, que se não metabolizadas ou eficientemente dissolvidas e agregadas a outras moléculas do meio de cultura podem, em excesso, aumentar o pH e a concentração de oxigênio dissolvido no meio e possivelmente inibir a fotossíntese. Sabe-se que concentrações de oxigênio acima de 35 mg/L podem ser tóxicas para a maioria das microalgas (Carvalho P. A., Meireles A. L., Malcata X. F., 2006). Por isso, é necessário que o sistema de cultivo de microalgas seja bem projetado para evitar a poluição do meio com excessos de oxigênio ou de dióxido de carbono e ao mesmo tempo admitir a concentração ideal desse gás e o equilíbrio de condições (inclusive de pH) do meio para um eficiente cultivo e correto metabolismo das microalgas. Assim, um bom sistema de cultivo deve manter equilibradas as taxas de aumento do íon hidroxila produzido pela fotossíntese, bem como o aumento da produção de ácido carbônico devido à aeração de CO_2 no meio (Xu et al, 2009).

2.2 ESTUDO E COLEÇÕES DE CEPAS

Atualmente a utilização comercial de microalgas vem sendo aplicável devido aos primeiros esforços de seu estudo depois da Segunda Guerra Mundial e em especial depois da crise do petróleo na década de 70 do século XX.

O Brasil possui cerca de 45 laboratórios e coleções de médio e pequeno porte situados desde o norte ao sul do país há 40 anos atrás. Esse recente progresso foi iniciado na Universidade de São Paulo (USP) e na Universidade de São Carlos (UFSCar) na década de 1970, quando iniciaram suas primeiras pesquisas e coleções de algumas cepas. Hoje em dia, essas instituições formam o grupo de nossas maiores coleções atuais juntamente com o Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira (IEAPM, localizado em Arraial do

Cabo, RJ), que surgiu na década de 1980 sob coordenação do Ministério da Marinha do Brasil, com o objetivo de apoiar atividades emergentes de maricultura na região e colecionar cepas. A criação da instituição estimulou a ampliação das instalações da USP e de outros bancos. Contudo, no Brasil, não existem coleções de serviço e apenas essas instituições citadas e mais três têm coleções de cepas de mais de 150 gêneros (Lourenço, 2006).

Uma das maiores coleções de microalgas do mundo encontra-se em Portugal, na Universidade de Coimbra, contando com 1.000 espécies e 4.000 linhagens de microalgas. Outra coleção importante é a da universidade de *Göttingen* na Alemanha (SAG, *Sammlung von Algenkulturen Göttingen*, acesso em 02/11/2010) com 2.400 linhagens de 1.273 espécies, 77% compondo-se de algas verdes .

2.3 APLICAÇÕES COMERCIAIS

Atualmente são conhecidas numerosas aplicações comerciais de microalgas e o avanço de sua produção comercial nos últimos 60 anos é notável, porém ainda existem obstáculos relativos aos sistemas de produção.

Segundo Lourenço (2006), três categorias básicas de aplicações comerciais já são conhecidas:

- Uso de microalgas para aumentar o valor nutricional de alguns alimentos para animais e para o homem.
- Uso de microalgas como ração para aqüicultura in natura ou parcialmente processadas.
- Utilização de moléculas de alto valor agregado provinda das microalgas, como vitaminas, pigmentos e ácidos graxos, em alimentos industrializados, produtos farmacêuticos e cosméticos.

Além destas, outras aplicações potenciais podem ser citadas, como a produção de biogás proveniente da biomassa microalgácea ou a produção de biodiesel proveniente da extração de ácidos graxos a partir das microalgas. A Tabela 2.2 mostra o conteúdo lipídico médio de algumas espécies de microalgas.

Pulz e Gross (2004) estimam que o mercado atual envolva 5.000 t ano⁻¹ de biomassa microalgácea somando 1,25 bilhão ano⁻¹ de dólares em receitas, excluindo os produtos processados.

| Microalga | Conteúdo oleico (% peso seco) |
|---------------------------|-------------------------------|
| Botryococcus braunii | 25-75 |
| Chlorella sp. | 28-32 |
| Crypthecodinium cohnii | 20 |
| Cylindrotheca sp. | 16-37 |
| Dunaliella primolecta | 23 |
| Isochrysis sp. | 25-33 |
| Monallanthus salina | >20 |
| Nannochloris sp. | 20-35 |
| Nannochloropsis sp. | 31-68 |
| Neochloris oleoabundans | 35-54 |
| Nitzschia sp. | 45-47 |
| Phaeodactylum tricornutum | 20-30 |
| Schizochytrium sp. | 50-77 |
| Tetraselmis sueica | 15-23 |

Tabela 2.2. Conteúdo oléico de algumas microalgas.

Fonte: (Chisti, 2007)

Como já foi citado anteriormente, um exemplo de aplicação de microalgas pode ser o seguinte: aplicar essa tecnologia associada a uma central térmica, onde as microalgas absorvem o CO₂ gerado e em fase de morte celular servem como biomassa para a produção de biogás nos queimadores da central. Também é possível que uma etapa intermediária à utilização de biomassa como biogás aconteça: produção de biodiesel a partir da extração de ácidos graxos (Chisti, 2007). Assim, depois da produção de biodiesel, a biomassa excedente pode ser destinada a queima como biogás (Sialve, Bernet, Bernard, 2009).

Outra possibilidade pode ser associar o cultivo de microalgas a estações de tratamento de esgoto, onde as microalgas depuram nutrientes como o nitrogênio e o fósforo utilizando-os para seu crescimento.

Além de biodiesel, também pode ser produzido hidrogênio (Benemann, 2000) a partir de microalgas. Pesquisadores do laboratório de bioenergética e biotecnologia de bactérias e microalgas do CEA (Comissão Francesa de Energias Alternativas e Energia Atômica), na França, estudam a possibilidade de obter até 10% de hidrogênio proveniente da energia luminosa absorvida pelas algas através de mutações genéticas. Atualmente, quando sob condições de estresse de falta de enxofre ou oxigênio, as algas transformam cerca de 3% dessa energia em gás hidrogênio (http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_news. Acesso em 11/09/2010).

2.4 CULTIVOS DE MICROALGAS

Os cultivos de microalgas podem ser feitos em sistemas abertos ou fechados. Os sistemas mais antigos são os abertos, onde as microalgas são produzidas em lagoas, grandes tanques ou piscinas ao ar livre. Apesar de esses sistemas serem de fácil e barata instalação e operação, são sistemas que estão sujeitos a contaminantes, variações quanto aos parâmetros de cultivo, como por exemplo, intensidade solar, temperatura, homogeneidade de nutrientes em decorrência de evaporação da água ou diluição do meio de cultivo quando em dias de chuvas. Por isso, as microalgas ficam sujeitas a variações de rotas metabólicas, quando cultivadas dessa forma. Já, cultivos fechados possibilitam maior controle do funcionamento do sistema, porém um dos maiores desafios dos pesquisadores encontra-se na manutenção de parâmetros para manter eficiência do cultivo para sistemas em larga escala (*scale up*). Assim, sistemas fechados têm custos maiores de instalação, operação e controle, apesar de fornecerem as maiores eficiências fotossintéticas (Xu et al, 2009). A Tabela 2.3 relaciona propriedades dos diferentes sistemas de produção, abertos e fechados.

| | Sistemas aberto | Sistemas fechados |
|---------------------------|-----------------|---------------------|
| Riscos de contaminação | Alta | Baixo |
| Perdas de CO ₂ | Alta | Baixo |
| Perdas evaporativas | Alta | Baixo |
| Eficiência do uso da luz | Pobre | Excelente |
| Razão Área/Volume | Baixo | Alto |
| Área requerida | Alto | Baixo |
| Controle de processo | Difícil | Fácil |
| Produtividade de biomassa | Baixo | Alto |
| Custos de investimento | Baixo | Alto |
| Custos de operação | Baixo | Alto |
| Custos de manutenção | Alto | Relativamente baixo |
| Scale up (escalonamento) | Fácil | Difícil |

Tabela 2.3. Comparação entre sistema aberto e fechado para cultivo de microalgas.

Fonte: Xu et al, 2009

2.4.1 SISTEMAS ABERTOS

Sistemas abertos podem ser de lagoas naturais ou artificiais, como por exemplo, tanques, piscinas circulares ou piscinas *raceways*. Essas últimas são utilizadas principalmente nos Estados Unidos e em Israel e consistem em piscinas de grandes áreas e com recirculação por chicanas (Figura 2.1 e Figura 2.2).



Figura 2.1: Desenho esquemático de uma piscina Raceway (Chisti, 2007).



Figura 2.2. Piscina *Raceway* para produção de *Spirulina*, Earthrise Nutritionals, LLC, Califórnea. (http://earthrise.com/. Acesso em 03/11/2010).

Para que o dióxido de carbono da atmosfera penetre no meio de cultivo e para que boa parte da biomassa seja iluminada é necessário que as piscinas não tenham mais que 35 cm de profundidade (Xu et at, 2009). Em contra partida, Su et al (2008) mostraram que para aumentar em 78% a absorção de CO₂ pelas algas seria necessária a instalação de um sistema de aeração desse gás dentro das piscinas.

2.4.2 SISTEMAS FECHADOS

Diferentes projetos de fotobioreatores fechados já foram estudados e implantados em grande escala. As diferentes configurações oferecem vantagens e desvantagens, que associadas ao tipo de alga a ser cultivada, oferece maior ou menor eficiência frente a parâmetros de estudos. Exemplos de sistemas fechados são: fotobioreatores de placas horizontal ou vertical (*flat plate*), tubulares, cilíndricos, coluna de bolhas (*bubble column*), tanques agitados e *airlift* (Xu et al, 2009).

2.4.2.1 FOTOBIOREATORES DE PLACAS

Os fotobioreatores de placas oferecem a vantagem de ocuparem pouco espaço em sua instalação, pois consistem de placas finas que podem ser colocadas verticalmente ou inclinadas em relação à fonte de iluminação. Entretanto, em se tratando de iluminação solar, estudos quanto à maior produtividade das algas de acordo com a orientação norte/sul ou leste/oeste das placas (Figura 3), ainda estão sendo avaliados, já que resultados mostram-se diferentes (Xu et al, 2009).

As grandes vantagens que esses reatores oferecem são quanto à grande superfície de iluminação, ao baixo acúmulo de oxigênio dissolvido comparado a reatores tubulares e à facilidade de escalonamento, visto que são módulos independentes de placas. Contudo, algumas espécies de microalgas aderem-se às paredes do reator impossibilitando uma boa absorção de luz. Além disso, o controle de temperatura desses sistemas, a fim de evitar a evaporação, torna-se difícil, mesmo que algumas soluções, como acoplar trocadores de calor dentro das placas, já tenham sido criadas.



Figura 2.3. Esquema de fotobioreatores de placas (PFP) quanto à orientação solar. (Kurano & Miyachi, 2004).

2.4.2.2 FOTOBIOREATORES TUBULARES

Reatores tubulares consistem de tubos transparentes uns ao lado dos outros ou mesmo em forma espiral com limite de diâmetro de 10 cm. As Figuras 2.4 e 2.5 mostram alguns exemplos de configurações tubulares já implementados em larga escala.



Figura 2.4. Sistema tubular (Chisti, 2007).



Figura 2.5. Fotobioreator tubular de 1000L, Universidade da Austrália. (Chisti, 2007).

O movimento das algas através dos tubos pode ser feito com auxílio de uma bomba ou de sistemas tipo *airlift*, que oferecem menor cisalhamento devido à ausência de bombeamento mecânico e possibilitam que os gases, CO₂ e O₂, fiquem em concentrações equilibradas devido à aeração no meio.

Entretanto, no escalonamento desses reatores existe a preocupação em relação ao acúmulo de oxigênio e à insuficiência de CO_2 para a fotossíntese ao longo dos tubos, por isso o escalonamento é realizado pelo aumento de módulos e não pelo aumento de comprimento e de diâmetro dos tubos (Xu et al, 2009).

2.4.2.3 FOTOBIOREATORES DE TANQUES AGITADOS

Os reatores de tanques agitados (*STR*) não têm sido muito estudados, pois não apresentam área superficial luminosa considerável (Figura 2.6). Além disso, conferem gastos de energia e operação ao sistema para manter a homogeneidade das concentrações do meio, a fim de garantir que todas as algas do cultivo estejam sobre as mesmas condições de crescimento e rotas metabólicas. Geralmente, esses reatores são estudados para determinar modelos de produtividade de algas, a fim de estabelecer aplicabilidade a tais algas em larga escala (Xu et al, 2009).



Figura 2.6. Desenho de um fotobioreator de tanque agitado.

Um modo de implantação desses reatores é quando postos em série *CFSTRs* (*Continuous flow stirred-tank reactors*), reatores contínuos de tanque agitado. Essa idéia foi sugerida por James C. Ogbonna et al (1996), mas não encontra muita adesão da literatura ao sistema, visto a provável ineficiência energética para agitar e iluminar os reatores (Figura 2.7).



Figura 2.7. Fotobioreator de tanque agitado iluminado internamente e expansão em série (Ogbonna et al, 1996).

2.4.2.4 FOTOBIOREATORES AIRLIFT

Os reatores *air-lift (ARL)* são aqueles que melhor conferem homogeneidade de nutrientes e de iluminação ao sistema. Esses reatores consistem de duas zonas distintas, preenchidas por um líquido, na qual uma delas é de dispersão gasosa. É devido à diferença de densidade do fluido, em razão das bolhas de gás que se dispersam pela zona chamada de *riser*, em comparação com a zona de *downcomer*, que se dá a movimentação do fluido no reator. Nas Figuras 2.8 e 2.9 se encontram as diferentes configurações desses reatores, bem como da configuração primária, a coluna de bolhas.



Figura 2.8. Coluna de bolhas



Figura 2.9. a) reator airlift com septo (chicana), de circulação interna, b) reator airlift com tubo concêntrico, de circulação interna, c) reator airlift de tubos concêntricos, de circulação interna, d) reator airlift de circulação externa. (Chisti & Moo-Young, 1987)

A diferença entre as colunas de bolhas e os *ARLs* é visível e se difere quanto à configuração. A coluna de bolhas não é dotada de zonas que difiram o movimento do fluido dentro do reator. Além disso, a configuração *air-lift* proporciona maior homogeneidade do sistema ao longo do tempo como pode ser visto na Figura 2.10. Nessa Figura, fica clara a

variação de concentração ao longo do tempo, a partir de um pulso-traço de fluido num volume de trabalho, diferenciando *ARLs* de colunas de bolhas.



Figura 2.10. (a) Concentração do pulso-traço em *ARL* com circulação externa ao longo do tempo. (b) Concentração do pulso-traço em coluna de bolhas ao longo do tempo. (Chisti & Moo-Young, 1987)

O principal objetivo dos *ALRs* é facilitar o intercâmbio de matéria entre as fases líquida e gasosa, como por exemplo, possibilitando a dissolução do CO_2 da fase gasosa para a líquida, bem como a remoção do O_2 produzido da fotossíntese da fase líquida para a gasosa. O movimento do fluido no reator dependerá, além da geometria do vaso, também da região de topo do reator, chamada de *gas separator* ou separador de gás (Merchuk & Gluz, 1999). Essa região é contida de líquido e facilita a recirculação desse devido à dissolução de boa parte do gás através do separador de gases até o *headspace* (parte de topo sem líquido). Assim, a diferença entre as zonas com bolhas e quase sem bolhas se mantém, e a movimentação do fluido opera-se.

A vantagem principal dos *ARLs*, segundo Merchuk e Gluz (1999), se observa quanto à dinâmica do fluido. Para reatores de tanques agitados e coluna de bolhas a energia requerida para o movimento do fluido é localizadamente introduzida num ponto, por exemplo, através das pás agitadoras nos *STRs* ou dos dispersores de ar nas colunas de bolhas. Consequentemente, a energia de dissipação do movimento do fluido, bem como o cisalhamento, é muito maior quanto mais próximo das pás ou dos dispersores; enquanto para zonas mais afastadas, próximas às paredes do vaso, essa energia diminui e há a diferenciação dessas zonas devido à diferença de movimento. As variações de forças cisalhantes no vaso farão com que as células de cultivo estejam expostas a diferentes situações associadas a

grandes gradientes dessas forças cisalhantes que poderão causar dano a integridade celular ou mesmo a morfologia e metabolismo das células.

Legrys (1978) citado por Merchuk e Gluz (1999), demonstra em seu trabalho, que em termos de transferência de massa para uma determinada entrada de energia ao sistema, os *ARLs* são muito superiores a sistemas agitados mecanicamente. O que significa que, ao comparar a eficiência da absorção de massa de oxigênio por unidade de energia requerida em um tempo unitário, os *ARLs* mostraram-se muito superiores, com eficiências maiores, do que sistemas agitados. Contudo, existe a desvantagem da necessidade de se trabalhar sempre com um volume de trabalho fixo, que cubra o separador das zonas *riser* e *downcomer*, ou seja, um volume que sirva como separador de gases, possibilitando a eficiente transferência de movimento e a não estagnação do fluido nessas zonas. Há de se pensar ainda na evaporação de fluido durante a operação e no conseqüente abaixamento do volume de trabalho. Outra conseqüência do abaixamento do nível de volume de trabalho é a adesão de células às paredes devido ao movimento ineficiente do cultivo.

Outra comparação que se pode fazer é em relação ao sistema de circulação interna e de circulação externa (Figura 2.10 (a) e (d), respectivamente). A principal diferença é a maior eficiência da separação de gases que acontece no separador de gases de *ARLs* de circulação externa. Isso ocorre, pois maior é o tempo que o fluido permanece em movimento na zona de separação de gases do que na de circulação interna, já que para *ARLs* de circulação externa existe um comprimento mínimo "horizontal" (Figura 2.11) que o fluido deve percorrer antes de atingir o *downcomer* (Merchuck & Gluz, 1999).



Figura 2.11. Destaque para a região (comprimento mínimo) do separador de gases de *air-lifts* de circulação externa que favorecem o movimento do fluido no reator.

2.4.2.5 FOTOBIOREATORES HÍBRIDOS

Alguns estudos sugerem a utilização de sistemas híbridos, ou seja, sistemas utilizados conjuntamente como se pode ver na Figura 2.12. O reator tubular foi utilizado com o objetivo de recepcionar a luz solar para o cultivo de microalgas, enquanto o reator *air-lift* serve para a homogeneização do meio de cultura.



Figura 2.12. Utilização de reator *air-lift* para homogeneização da alimentação (meio e gás: CO₂) para o cultivo, e a utilização de reator tubular também exposto a luz solar para o cultivo propriamente dito (Molina et al, 2001).

3 METODOLOGIA

3.1 FOTOBIOREATOR

O fotobioreator utilizado foi projetado em material de acrílico para possibilitar transparência, a fim de iluminar os cultivos, e resistência para facilitar a manipulação e limpeza. No interior do reator, na região vazada que permite a circulação externa (Figura 3.1), foi dimensionada uma camisa de arrefecimento. Essa camisa funciona como um trocador de calor permitindo a homogeneidade de temperatura.

As dimensões úteis externas do reator são as seguintes: altura, 450 mm; largura, 108 mm; profundidade, 80 mm; contudo, o desenho detalhado de projeto encontra-se na Figura 3.1. As áreas superficiais externas do reator (1306,3 cm²) e da camisa (635 cm²) também foram medidas e serão utilizadas para os cálculos de transferência de calor. As regiões do reator já mencionadas na seção 2.4.2.4 são melhor visualizadas para o reator utilizado na Figura 3.2.



Figura 3.1. Projeto da lateral do fotobioreator.



Figura 3.2. Indicação das diferentes seções de transferência de movimento do fluido no fotobioreator utilizado.

3.2 TRANSFERÊNCIA DE CALOR

Para caracterizar o fotobioreator quanto à transferência de calor calculou-se os coeficientes globais de transferência de calor da camisa interna para o meio reacional, U_i , e do meio reacional para o meio externo, U_e . O fotobioreator foi preenchido com 2,2 L de água, correspondente ao futuro volume de trabalho nas condições de cultivo de microalgas. A vazão de ar foi ajustada em 0,5 L/min. A temperatura dentro do fotobioreator foi medida com um termômetro imerso no *downcomer* e outro termômetro mediu a temperatura ambiente a 30 cm de distância do fotobioreator. A temperatura da camisa interna foi mantida constante a 40°C através da circulação de água de um banho termostatizado. A vazão de água através da camisa foi alta o suficiente para não existir variação significativa da temperatura entre a entrada e a saída de água da camisa. A Figura 3.3 mostra o esquema montado para a realização do experimento. Após o início do experimento a temperatura da água no fotobiorreator foi medida em intervalos de 30 segundos durante 2 horas.



Figura 3.3. Desenho esquemático do sistema utilizado para determinar os coeficientes de transferência de calor.

O balanço de energia do sistema do fotobiorreator é:

Energia acumulada = Energia que entra – Energia que sai e tem a seguinte forma:

$$\frac{d(\rho V c_p T)}{dt} = U_i A_i (T_c - T) - U_e A_e (T - T_a) \qquad \text{eq (3)}$$

Onde ρ é a massa específica da água (kg/m³), V é o volume de trabalho (m³), c_p é o calor específico da água (kJ/kg°C), T é a temperatura do reator (°C), T_c é a temperatura da camisa (°C), T_a é a temperatura do ambiente externo (°C), A_i é a área superficial da camisa (m²), A_e é a área superficial do reator (m²), U_e é o coeficiente global de transferência de calor externo (W m⁻² °C⁻¹) e U_i é o coeficiente global de transferência de calor interno (W m⁻² °C⁻¹).

Considerou-se que tanto a massa específica como o calor específico da água são constantes na faixa de temperatura de trabalho. Da mesma forma, o volume de trabalho não varia, pois não existe alguma reação química, nem retirada ou adição de água ao longo desse experimento. Assim, esses termos, ρ , c_p , V, são retirados da diferencial e a equação (3) fica:

$$\left(\rho V_{C_P}\right)\frac{dT}{dt} = U_i A_i \left(T_c - T\right) - U_e A_e \left(T - T_a\right) \qquad \text{eq (4)}$$

A estimação dos parâmetros U_e e U_i a partir dos dados experimentais foi realizada utilizando o software *EMSO – Environment for Modeling, Simulation and Optimization*. (http://www.enq.ufrgs.br/trac/alsoc) e a equação utilizada foi a equação 4. Fisicamente, percebem-se duas resistências maiores ao fluxo de calor nesta ordem: a resistência da parede de acrílico interna, correspondendo à parede da camisa e a resistência da parede de acrílico externa do fotobioreator. Contudo, os fluidos, tanto o ar ambiente, o fluido interno da camisa (água de arrefecimento) ou aquele externo a ela (volume de trabalho) movimentam-se e por isso, é necessário que não sejam desprezadas as resistências convectivas internas e externas, conforme explicita as equações 5 e 6.

$$U_{e} = \frac{1}{R_{ar} + R_{acr} + R_{f}} = \frac{1}{\frac{1}{h_{c}} + \frac{e}{k_{acr}} + \frac{1}{h_{f}}} \quad \text{eq (5)}$$
$$U_{i} = \frac{1}{R_{f} + R_{acr} + R_{fc}} = \frac{1}{\frac{1}{h_{f}} + \frac{e}{k_{acr}} + \frac{1}{h_{fc}}} \quad \text{eq (6)}$$

Onde R_{ar} é a resistência à transferência de calor do ar, R_{acr} é a resistência condutiva da parede de acrílico, R_f é a resistência convectiva do fluido dentro do reator, R_{fc} é a resistência convectiva do fluido de arrefecimento dentro da camisa, h_c é o coeficiente convectivo natural do ar, k_{acr} é a condutividade térmica do acrílico, h_f é o coeficiente de convecção do fluido dentro do reator, h_{fc} é o coeficiente convectivo do fluido de dentro da camisa de arrefecimento. Na Figura 3.4 estão mostradas as resistências térmicas envolvidas.



Figura 3.4. Esquema das resistências a transferência de calor.

20

3.3 TRANSFERÊNCIA DE MASSA

A medida do coeficiente global de transferência de massa da fase líquida, k_La , foi determinada através do monitoramento da concentração de oxigênio dissolvido no reator, pO_2 . A medida de oxigênio dissolvido foi realizada através de um eletrodo polarográfico (Mettler Toledo). A temperatura do fotobiorreator foi mantida a 30 °C e a aeração variou entre 0,5 e 2,5 L min⁻¹.

Para a realização do teste, primeiramente o eletrodo foi calibrado nos pontos 0% e 100% de oxigênio dissolvido através da injeção de gás nitrogênio e ar no meio, respectivamente. Depois de concluída a etapa de calibração, os experimentos foram iniciados borbulhando-se gás nitrogênio para expulsar o oxigênio presente, pois é o aumento de pO_2 , através do borbulhamento de ar, que será monitorado. Assim, a partir do momento em que o eletrodo detectou uma baixa concentração de oxigênio, em torno de 1,5 %, devido ao borbulhamento com nitrogênio, retirou-se a mangueira de conexão desse gás ao reator e esperou-se 2 minutos para a estabilização do movimento do fluido. Após, conectou-se a entrada de ar no reator e iniciaram-se as medidas de pO_2 para cada vazão de ar. Os dados foram coletados de 5 em 5 segundos e cada experimento teve duração de até 5 minutos, quando já se observava saturação de oxigênio no reator para determinada vazão de ar.

A transferência de massa é determinada pelo coeficiente de transferência de massa, $k_L a$, obtido pela seguinte expressão :

$$\frac{dC}{dt} = k_L a(C^* - C) \qquad \text{eq (7)}$$
$$\ln\left(1 - \frac{C}{C^*}\right) = k_L a \cdot t \qquad \text{eq (8)}$$

Onde C^* é a concentração de saturação (100 %) e C é a concentração medida pelo eletrodo. O $k_L a$ é calculado através de uma regressão linear dos dados experimentais do $\ln\left(1-\frac{C}{C^*}\right)$ contra o tempo. O coeficiente de transferência de massa é a inclinação da reta.

Além de se caracterizar o $k_L a$ para diferentes vazões de ar, também calculou-se a energia volumétrica, P/V (W m⁻³) para aerar o sistema, conforme a equação (9) (Reyna-Velarde, 2010).

$$\frac{P}{V} = \frac{\rho_L g v_G}{1 + \frac{A_d}{A_r}} \qquad \text{eq (9)}$$

Onde ρ_L é a densidade do líquido, ou seja, da água (kg m⁻³), g é a aceleração da gravidade (m s⁻²), v_G é a velocidade superficial do gás baseada na área de secção total do reator (m s⁻¹), calculada através da equação (10), A_d é a área de secção do *downcomer* (m²), A_r é a área de secção do *riser* (m²).

$$v_G = \frac{Q_{ar}}{A_d + A_r} \qquad \text{eq (10)}$$

Onde Q_{ar} é a vazão de ar (m³s⁻¹).

3.4 TRANSFERÊNCIA DE MOVIMENTO - TEMPO DE CIRCULAÇÃO E TEMPO DE MISTURA

A medida dos tempos de mistura e de circulação de um reator *air-lift* são importantes porque caracterizam o reator do ponto de vista dinâmico e de homogeneização. O tempo de circulação é o tempo que parte do fluido leva para completar o movimento em torno da camisa, enquanto que o tempo de mistura é igual a 95 % do tempo necessário para se atingir a homogeneidade do sistema, ou seja, para que em qualquer ponto do reator se observe a mesma concentração de determinada substância (Chisti, 1989).

O método adotado foi o proposto por Chisti (1989), que a partir de uma injeção de um ácido-traço e o acompanhamento da medida da variação do pH num ponto específico do reator, determinam-se os tempos de mistura e de circulação. A variação foi acompanhada através de um eletrodo de pH marca *Quimis*, imerso na parte superior do *downcomer*. Os experimentos foram feitos em triplicata para as mesmas cinco diferentes vazões de ar utilizadas para a caracterização do k_La (0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 2,5 L min⁻¹). O reator foi preenchido com água destilada ao volume de trabalho (2,2 L) e como ácido-traço utilizou-se aproximadamente 1 mL de solução de ácido clorídrico a 35 %. De acordo com o método, primeiramente, adicionou-se ácido clorídrico 35 % até que o pH atingisse 2. Logo após, foi posta aeração (~ 2,5 L min⁻¹) por 20 minutos a fim de que todos os carbonatos e o gás carbônico fossem expulsos para o não comprometimento das leituras do eletrodo. Depois foi adicionado 12 M de hidróxido de sódio até que o pH aumentasse para 4,5. A partir desse momento foi injetado o ácido traço e efetivamente monitorado o pH ao longo do tempo. Para cada experimento, a estabilização do pH em 4,5 com hidróxido de sódio antes do traço-ácido foi repetida.

3.5 CULTIVO DE Dunaliella tertiolecta

A microalga *Dunaliella tertiolecta* foi gentilmente cedida pelo Prof. Sérgio Lourenço da Universidade Federal Fluminense (RJ) e mantida em meio Guillard f/2 (Lourenço, 2006) a 23 ± 2 °C, 2500 lux, ciclo 12h:12h. A Figura 3.5 mostra uma foto do banco de algas.





O meio de cultivo utilizado para os pré-inóculos e biorreatores foi o Guillard f/2 (Lourenço, 2006). Volumes de 2 L de meio de cultivo foram preparados e esterilizados em autoclave para cada reator.

A partir do banco, dois pré-inóculos de *Dunaliella tertiolecta*, na razão de 10 mL por 100 mL de meio de cultivo estéril, foram preparados para os cultivos. Esses foram crescidos em erlenmeyeres postos para agitação (Figura 3.6): um deles, em shaker a 30 °C e 10 rpm, e outro, em agitador magnético, na menor velocidade possível, à temperatura ambiente de aproximadamente 25 °C. Depois de 5 dias foram duplicados os volumes de meios de cultura, ou seja, aumentaram-se os volumes dos pré-inóculos para 200 mL. Passados mais 5 dias consecutivos, os pré-inóculos foram utilizados para inocular os fotobioreatores.

O fotobiorreator foi esterilizado com hipoclorito de sódio da seguinte forma: adicionou-se 2,5 L de água destilada e 2 mL de solução comercial de hipoclorito de sódio (2,5 %) em cada reator. Depois de 20 minutos foram adicionados 2 mL de tiosulfato de sódio (250 gL^{-1}) e os aeradores foram acionados durante 30 minutos para proporcionar neutralização de todo o cloro residual da esterilização (Andersen, 2005). A biomassa foi monitorada através da medida de densidade ótica a 570 nm (Lourenço, 2006) e correlacionadas através de uma curva padrão com peso-seco.



Figura 3.6. (a) Cultivo com barra agitadora magnética em baixa rotação e temperatura ambiente de 25 °C (na média). (b) Cultivo em shaker a 10 rpm e 30 °C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO FOTOBIOREATOR QUANTO À TRANSFERÊNCIA DE CALOR

Os coeficientes de transferência de calor U_e e U_i do fotobioreator *air-lift* foram estimados a partir dos dados experimentais de variação da temperatura com o tempo utilizando o software *EMSO*. Os resultados dos dados experimentais, da curva estimada através da equação 4 e da simulação dos parâmetros U_e e U_i estão mostrados nas Figuras 4.1 e 4.2.



Figura 4.1. Resultados dos dados experimentais e da simulação do parâmetro temperatura (°C) versus tempo (s). Dados experimentais em pontos, curva simulada como linha contínua.



Figura 4.2. Quadro de parâmetros estimados fornecidos pelo software *EMSO* de acordo com a simulação realizada.

Desta forma determinou-se que o coeficiente global de transferência de calor entre o biorreator e o meio externo, U_e , é 7,07 W m⁻² °C⁻¹ e o coeficiente global de transferência de calor entre o biorreator e a camisa interna, U_i , é 47,00 W m⁻² °C⁻¹, com uma variabilidade explicada de 99,77 %, o que sugere uma boa estimativa. Percebe-se que o coeficiente global

de transferência de calor interno é muito maior do que o externo, o que sugere que a maior resistência a transferência de calor acontece externamente.

Através das equações 5 e 6 foram estimadas as resistências preponderantes em cada coeficiente global. No caso da transferência entre a camisa interna e o fluido do biorreator, formulou-se a hipótese de que a maior resistência à transferência de calor é a resistência condutiva do acrílico. Assim, calculou-se a condutividade térmica do acrílico (k_{acr}) através da equação (11), onde a espessura da parede de acrílico (e) é 0,004 m e obteve-se o valor de 0,19 W m⁻¹ °C⁻¹. Como o acrílico possui condutividade térmica entre 0,17 e 0,22 W m⁻¹ °C⁻¹ (http://www.usp.br/fau/deptecnologia/docs/bancovidros/acrilico.htm. Acessada em 10/11/10), comprovou-se a hipótese testada.

$$\frac{1}{U_i} = \frac{1}{R_{acr}} = \frac{e}{k_{acr}} \quad \text{eq (11)}$$

Já para o cálculo do coeficiente de transferência de calor para o meio externo, U_e , era de se supor que a resistência preponderante à transferência externa seria a da resistência do ar, ou seja, a do coeficiente de convecção natural do ar, h_c . O cálculo de h_c foi realizado conforme descrito por Incropera (1996). A equação 12 é utilizada para determinar o coeficiente de convecção natural do ar para uma placa vertical:

$$h_c = \frac{Nu_L k}{L} \qquad \text{eq (12)}$$

onde Nu_L é o número adimensional de *Nusselt*, *k* é a condutividade do ar (26,3×10⁻³ W m⁻¹ K⁻¹) para temperatura de filme T_{f_i} e *L* é o comprimento da placa vertical (0,45 m). A temperatura de filme foi calculada conforme a equação 13:

$$T_f = \frac{T_{\inf} + T_s}{2} \qquad \text{eq (13)}$$

onde T_{inf} é a temperatura ambiente (K) medida pelo termômetro a 30 cm do reator e T_s é a temperatura (K) da parede externa do reator, respectivamente 297 K (25 °C) e 306,5 K (33,5 °C) . A T_s foi estimada como sendo a temperatura medida pelo termômetro imerso no fluido, dentro do reator.

O número de Nusselt pôde ser calculado conforme a equação 14:

$$\overline{Nu}_{L} = \left\{ 0,825 + \frac{0,387Ra_{L}^{1/6}}{\left[1 + (0,492/\operatorname{Pr})^{9/16} \right]^{8/27}} \right\}^{2}; \quad 0 \le Ra_{L} \le \infty \quad \text{eq (14)}$$

onde Ra_L é o número de *Rayleigh*, Pr é o número de *Prandtl* disponível em tabela de propriedades termodinâmicas para o ar a temperatura T_f (0,707) (Incropera, 1996).

O número de Rayleigh pode ser calculado conforme a equação 15:

$$Ra_{L} = Gr_{L} \operatorname{Pr} = \frac{g \beta (T_{s} - T_{\infty})L^{3}}{v \alpha} \qquad \text{eq (15)}$$

Onde *g* é a constante gravitacional (9,81 m s⁻¹), β é igual a $1/T_f$, *v* é a viscosidade cinemática (m² s⁻¹) e α viscosidade dinâmica (m² s⁻¹).

Calculando Nu_L através da correlação para convecção natural em escoamento externo através de placa vertical obteve-se Nu_L igual a 56,86. E colocando este valor na equação 12 obteve-se h_c igual a 3,32 W m⁻² K⁻¹.

O valor do coeficiente global de troca térmica externa estimado através dos dados experimentais foi de 7,07 W m⁻²,K⁻¹. A diferença deste com o valor calculado através das correlações é devido às outras resistências que compõem este coeficiente, bem como devido aos efeitos das bordas, da pequena dimensão do reator, e também, devido às correlações precederem de hipóteses de placas infinitas verticais, o que não é o caso.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO FOTOBIOREATOR QUANTO AO COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DA FASE LÍQUIDA

O coeficiente de transferência de massa da fase líquida, $k_L a$, foi determinado para vazões de ar entre 0,5 e 2,5 L min⁻¹. Os resultados de $k_L a$ foram graficados contra a velocidade de gás v_G (m s⁻¹), com os respectivos desvios padrão. Além disso, foram plotados os valores obtidos com diferentes correlações para $k_L a$, a fim de compará-las com as respostas experimentais que obteve-se do reator em estudo. A Figura 4.3 apresenta os dados de $k_L a$ obtidos neste trabalho e as correlações de literatura das equação 16 e 17.

$$k_{L}a = 1,911 \times 10^{-4} \left(v_{G}^{0,52} \right) \left(1 + \frac{A_{d}}{A_{r}} \right)^{-0,85} \mu_{ap}^{-0,85} \quad \text{eq (16)}$$
$$k_{L}a = 0,24 v_{G}^{0,837} \left(1 + \frac{A_{d}}{A_{r}} \right)^{-1} \quad \text{eq (17)}$$



Figura 4.3. k_La versus velocidade de gás (m s⁻¹) com régua de desvios padrão para dados experimentais e simulações em linha pontilhada e linha tracejada para diferentes correlações.

Observa-se que os dados experimentais são maiores que os estimados pelas equações propostas para fotobioreatores de placas e com circulação externa, conforme as equações 16 e 17 (Popovic & Robinson, 1989 apud Merchuk & Gluz, 1999) estimam. Assim, conclui-se que o fotobioreator estudado é mais eficiente quanto à transferência de massa para essas correlações, e, portanto, surge a necessidade de estimar um modelo para a transferência de massa desse reator. Chisti (1989) propôs um modelo de equação geral (equação 18), da onde podem ser retirados parâmetros de ajuste A e B, que dependem tanto da geometria como da hidrodinâmica de cada reator. Contudo, a relação entre k_La e U_G fica implícita no termo de energia volumétrica (P/V) de acordo com a equação 9, e por isso, observa-se sua relação separadamente das outras correlações.

$$k_{L}a = A\left(\frac{P}{V}\right)^{\beta} \quad \text{eq (18)}$$

Quando se compara a variação do $k_L a$ com a energia volumétrica, P/V, conforme a Figura 4.4, com a equação 17 (Chisti, 1989 apud Rodolfo Reyna-Velarde, 2010), observa-se uma boa correlação entre os dados experimentais deste trabalho e a equação proposta em literatura.

$$k_L a = 2,39 \times 10^{-4} \left(\frac{P}{V}\right)^{0,86}$$
 eq (19)



Figura 4.4. k_La (h⁻¹) versus energia por metro cúbico (W/m³) e comparação entre resultados obtidos experimentalmente com a correlação de Chisti (1989).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO FOTOBIOREATOR QUANTO AO TEMPO DE CIRCULAÇÃO E QUANTO AO TEMPO DE MISTURA

Os testes de tempos de mistura e de circulação foram realizados através do método de injeção de ácido e calculados para diferentes vazões de ar. Conforme exemplificado na Figura 4.5, o tempo de circulação, t_c , é a distância entre dois picos e o tempo de mistura, t_m , é o tempo necessário para que o valor de pH atinja 95 % do valor do pH final.



Figura 4.3. Variação do pH versus tempo (s) para vazão hipotética. Obtenção dos tempos de circulação (*tc*) e de mistura (*tm*).



Figura 4.4. Variação do tempo de mistura (s) com a vazão de gás (m/s).



Figura 4.5. Variação do tempo de circulação (s) com a vazão de gás (m/s).

De acordo com Rodolfo Reyna-Velarde et al (2010), quando existir um ponto de inflexão na tendência exponencial da curva da Figura 4.6, sugere-se que é inconveniente trabalhar acima da vazão de gás a partir desse ponto correspondente, pois comparando com a Figura 4.2.2, haverá maiores perdas de energia (P/V) para tempos de mistura menores.

Segundo Merchuk (1999), a utilização da equação 7 para o cálculo do k_La deve ser apenas para sistemas de mistura completa. O critério utilizado para verificar se o sistema é de mistura completa foi proposto por Andre et al (1992), que compara o tempo de circulação com o tempo característico para transferência de massa, segundo a expressão abaixo:

$$t_c \cdot k_L a < 0.5$$
 eq (20)

As respostas encaixaram-se no critério de mistura completa e encontram-se na Tabela 4.1.

| Vazões de ar | t _c | k o * t < 0.5 |
|--------------|----------------|--------------------|
| (L/min) | (s) | $K_La + l_c < 0,5$ |
| 0,5 | 6 | 0,01 |
| 1 | 5 | 0,03 |
| 1,5 | 6 | 0,05 |
| 2 | 5 | 0,05 |
| 2,5 | 6 | 0,06 |

Tabela 4.1. Resultados da análise do critério de mistura completa: k_La multiplicado por t_c para diferentes vazões de ar (L min⁻¹).

4.4 CULTIVO DE Dunaliella tertiolecta

O reator denominado como número 1 recebeu o inóculo que cresceu por agitação magnética e o reator número 2 recebeu àquele que cresceu com agitação em shaker nas condições citadas na metodologia. As densidades óticas dos inóculos foram medidas e encontram-se, para cada reator, na Tabela 4.2. Observou-se que não apresentaram crescimentos significativamente diferentes de uma condição de agitação para outra.

| abela 4.2. Densidade Ofica (D.O.) dos moculos para os reatores. | | | |
|---|----------|----------|--|
| | Reator 1 | Reator 2 | |
| D.O. | 0,393 | 0,430 | |

Tabela 4.2. Densidade Ótica (D.O.) dos inóculos para os reatores.

A Figura 4.8 apresenta os resultados do crescimento até 100 horas de cultivo, pois sabe-se através de outros experimentos realizados no laboratório, que a partir dessa densidade ótica o cultivo começa a entrar em declínio de crescimento, o que sugere perda de metabolismo celular e, portanto, torna-se desnecessária a sua manutenção para posterior extração de produtos.



Figura 4.6. Variação da concentração de biomassa dos cultivos do reator 1 e do reator 2 ao longo do tempo (h).

5 CONCLUSÕES

As principais conclusões das caracterizações do reator estudado seguem abaixo.

Os coeficientes globais de troca térmica interna e externa obtidos pela estimação no software *EMSO* confirmaram as expectativas de que as resistências, condutiva da parede de acrílico da camisa de arrefecimento (k_{acr}) e convectiva natural do ar na parte externa do reator (h_c), seriam as mais significantes, quando analisados U_i e U_e , respectivamente. E os valores encontrados aproximam-se quanto a ordem de grandeza tanto para U_e (7,07 W m² °C), quanto para U_i (47,00 W m² °C).

O coeficiente de transferência de massa aumenta com a velocidade de gás de aeração, assim como aumenta com a energia volumétrica necessária para a dissipação de gás. Os resultados de k_La foram correlacionados com equações propostas na literatura para casos de fotobioreator de placas, de placas com circulação externa e de coluna de bolhas. A relação que se mostrou mais próxima aos resultados do reator em estudo foi proposta para coluna de bolhas por Chisti, 1989 apud Reyna-Velarde (2010).

Os tempos de mistura têm a tendência de diminuir com o aumento da velocidade de gás. Contudo, os tempos de circulação parecem se manter estáveis em torno de 5 a 6 segundos para qualquer vazão de gás entre $0,5 e 2,5 L min^{-1}$.

O cultivo em duplicata mostrou-se reprodutível e os valores de biomassa atingiram em aproximadamente 100 horas de cultivo um patamar, que pode ser considerado a fase adulta da microalga (Lourenço, 2006)

PERSPECTIVAS

É necessário ainda que se investigue mais afundo a transferência de movimento para vazões maiores que 2,5 L min⁻¹ para observar o comportamento do tempo de mistura. E também torna-se interessante o estudo de correlações de transferência de massa que possibilitem caracterizar mais propriamente o reator estudado. Como sugestão fica também a possibilidade de se medir o coeficiente de transferência de massa para situações de cultivo com microalgas.

7 BIBLIOGRAFIA

Andersen, R.A. Algal Culturing Techniques. Elsevier, Oxford, 2005.

Benemann R. John, *Hydrogen production by microalgae*. Journal of Applied Phycology 12: 291–300, 2000.

Carvalho P. A., Meireles A. L., Malcata X. F., Biotechnol. Prog. 2006, 22, 1490-1506.

Cheng, L.; Zhang, L.; Chen, H.; Gao, C..*Separation and Purification Technology* 50. 2006. 324–329.

Chisti Y.. Airlift Biorectors. Elsevier, London, UK, 1989.

Chisti Y.. *Research review paper Biodiesel from microalgae*. Biotechnology Advances 25. 294–306. 2007.

Chisti Yusuf .Biodiesel from microalgae. Biotechnology Advances 25, 2007, 294-306.

Incropera P. Frank, Dewitt P. David. *Introduction to Heat Transfer*.Ed. JohnWiley & Sons, Inc. 456 – 457, Apendice A: 757, 764.1996.

Lieberman Michael e Marks D. Allan *Mark's Basic Medical Biochemistry: a clinical approach*. USA: Lippincott Williams & Wilkins, 2009.

Louette Anne, *Compêndio de sustentabilidade – Ferramentas de Gestão de Responsabilidade socioambiental*, Antakarana Cultura Arte e Ciência, 1º edição, São Paulo, SP, 2007, cap. 4.

Lourenço O. Sérgio. *Cultivo de Microalgas Marinhas: Princípios e Aplicações*. 1 ed. São Carlos, SP. Ed. Rima. 2006. 367-369, 387-389, 466.

Kurano N., Miyachi S.. Microalgae studies for the 21 st Century. Hydrobiologia, 2004, 512, 27-32.

Mata M. Teresa, Martins A. António, Caetano S. Nidia. *Microalgae for biodiesel production and other applications: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 757, 2009. Disponível em www.elsevier.com/locate/rser.

Merchuk, J. C. and Gluz M. *Bioreactors, air-lift reactors*. Encyclopedia of Bioprocess Technology: Fermentation, Biocatalysis and Bioseparation. Editora John Wiley & Sons. 1999. 320-324, 327, 340-344.

Mirón Sánchez A., Garcia Cerón M.-C., Camacho García F., Grima Molina E. e Chisti Y. *Mixing In Bubble Column And Airlift Reactors*. Chemical Engineering Research and Design, 82(A10): 1367–1374, Oct. 2004.

Molina E., Fernández J., Acién G. F. & Chisti Y. *Tubular photobioreactor design for algal cultures*. Journal of Biotechnology 92, 113–131, 2001.

Notícia sobre algocombustível disponível em http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_news/lqes_news_cit/lqes_news_2009/lqes_n ews_novidades_1283.html. Acesso 25/09/2010.

Notícia sobre biocombustível, hidrogênio e biogás disponível em http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_news/lqes_news_cit/lqes_news_2009/lqes_n ews_novidades_1289.html. Acesso em 11/09/2010.

Notícia sobre protocolo de Kyoto (metas a cumprir para diminuição emissões gases que causam o efeito estufa disponível em http://climatecodered.blogspot.com/2009/03/whats-up-with-25-40-reductions-by-2020.html. Acesso 22/11/10.

Notícia sobre reflorestamento e seqüestro de carbono disponível em http://www.arvoresbrasil.com.br/?pg=reflorestamento_sequestro. Acesso 22/11/10.

Ogbonna C. James, Yada Hirokazu, Masui Hiroyuki, Tanaka Hideo. *A Novel Internally Illuminated Stirred Tank Photobioreactor for Large-Scale Cultivation of Photosynthetic Cells*. Journal of Fermentation and Bioengineerinc. Vol. 82, No. 1, 61-67. 1996.

Popovic K. M. e Robinson W. C., AIChE J. 35, 393-405, 1989.

Pulz, O. e Gross, W. *Valuable products from biotechnology of microalgae*. Applied Microbiology Biotechnology, v.65, p.635-648, 2004

Reyna-Velarde Rodolfo, Cristiani-Urbina Eliseo, Hernández-Melchor Jazmin Dulce, Thalasso Frédéric, Cañizares-Villanueva Olivia Rosa. *Hydrodynamic and mass transfer characterization of flat-panel airlift photobioreactor with high light path*. Chemical Engineering and Processing 49, 2010, 97-103.

Richmond A. *Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology*. Editora Blackwell Science Ltd. 2004.

SAG, *Sammlung von Algenkulturen Göttingen*. Universidade de Göttingen. Disponível em http://www.uni-goettingen.de/de/184983.html. Acesso em 02/11/2010.

Sialve Bruno, Bernet Nicolas, Bernard Olivier. *Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgal biodiesel sustainable*. Biotechnology Advances 27, 2009, 409-416.

Spolaore P, Joannis-Cassan C, Duran E, Isambert A. *Commercial applications of microalgae*. J. Bioscience Bioeng. 2006, 101(2), 87-96.

Xu, Ling, Weathers J. Pamela, Xiong, Xue-Rong, Liu Chun-Zhao. *Review: "Microalgal bioreactors: Challenges and opportunities"*. Eng. Life Science, 2009, 9, N°3, 178-189.

Su Z., Kang, R., Shi, S., Cong, W., Cai, Z. Bioprocess Biosyst. Eng. 2008, 31, 641-645.