

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola de Química

Simulação e Otimização da Produção de *Dunaliella salina* em Fotobiorreator

Emmeline Gheno Reichert
Renata Lopes Landeira da Silva
Sílvia Pinto Mirândola

Projeto Final de Curso

Orientadoras

Prof. Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph.D.

Prof. Maria Alice Zarur Coelho

Março de 2006

Simulação e Otimização da Produção de *Dunaliella salina* em Fotobiorreator

Emmeline Gheno Reichert
Renata Lopes Landeira da Silva
Sílvia Pinto Mirândola

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção de grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

Andréa Medeiros Salgado, D.Sc.

Eliana Flávia, D.Sc.

Suely Pereira Freitas, D.Sc.

Orientado por:

Ofélia de Q. F. Araújo, Ph.D.

Maria Alice Z. Coelho, D.Sc.

Rio de Janeiro, Março de 2006

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química.

Simulação e Otimização da Produção de *Dunaliella salina* em Fotobiorreator

Emmeline Gheno Reichert
Renata Lopes Landeira da Silva
Sílvia Pinto Mirândola

Orientadoras

Prof. Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph.D.
Prof. Maria Alice Zarur Coelho

O aumento da concentração atmosférica de CO₂ tem sensíveis conseqüências ambientais. A mitigação deste cenário passa pelo desenvolvimento de processos limpos que resultem na captura e seqüestro de CO₂. Dentre as várias alternativas para captura e utilização de CO₂, uma abordagem particularmente interessante é o emprego de microalgas. Este trabalho aborda a modelagem de fotobiorreator como ferramenta para projeto e otimização deste bioprocessos.

Neste estudo, é proposta a descrição matemática do crescimento de *Dunaliella salina* em termos de respostas celulares como concentração de clorofila e concentração de beta-caroteno, massa celular, e consumo de CO₂. O modelo matemático parte dos resultados de Enes (1996) e utiliza dados experimentais em escala laboratorial para alterações na estrutura e nos parâmetros, e validação do modelo final.

O modelo resultante é empregado em rotina de otimização para definição de condições operacionais que maximizem o consumo de CO₂ e de produtos intra-celulares com valor comercial como o beta-caroteno.

(1) Enes, I., Saraiva, P. Optimization of Operating Strategies in b-carotene Microalgae Bioreactors, Computers Chem. Enging, vol. 20, pp.S509-S514, 1996.

AGRADECIMENTOS

Às nossas estimadas professoras Ofélia de Queiroz Fernandes de Araújo e Maria Alice Zarur Coelho pelo apoio e orientação e, principalmente, pela paciência e dedicação ao longo desse enriquecedor convívio, possibilitando um grande crescimento pessoal e profissional.

À mestranda Microbiologista Clarice Gobbi, que gentilmente cedeu os dados experimentais, que enriqueceram e possibilitaram o ajuste do modelo matemático desenvolvido em nosso estudo e pelo apoio prestativo, gentil e incansável.

A todos os professores da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pelo conhecimento transmitido ao longo do curso e preocupação com nossa formação profissional.

Aos nossos familiares e amigos que nos apoiaram nos momentos mais difíceis, sempre com a certeza de que estávamos no caminho certo, impedindo que saíssemos do nosso objetivo principal.

E finalmente a Deus, que nos deu essa grande oportunidade de fazer parte da pequena parcela de privilegiados, nos dando acesso ao conhecimento e nos tornando cidadãos e profissionais capazes de melhorar o cenário atual no qual vivemos.

Muito obrigadas!

Índice

1. INTRODUÇÃO	7
1.1. O problema ambiental.....	7
1.2. Captura e Seqüestro de CO₂	16
1.2.1. Métodos de Captura de CO ₂	17
1.2.1.1. Absorção química e física	17
1.2.1.2. Adsorção física e química	18
1.2.1.3. Destilação criogênica.....	18
1.2.1.4. Processos de separação por membranas	19
1.2.2. Alternativas de Seqüestro Químico de CO ₂	19
1.2.2.1. Seqüestro Passivo	20
1.2.2.2. Seqüestro Ativo	20
1.2.3. Seqüestro Bioquímico.....	21
1.3. Micro-algas	23
1.3.1. O microrganismo	23
1.3.2. Bioprodutos	23
1.3.2.1. β-caroteno	25
1.3.2.2. Hidrogênio.....	27
1.3.2.3. Etanol.....	27
1.3.2.3. Metanol	28
2. OBJETIVOS.....	28
3. METODOLOGIA	29
3.1. Modelo Matemático.....	29
3.1.1. Análise de Sensibilidade Paramétrica.....	31
3.1.2. Dados Experimentais	36
3.1.3. Ajuste dos Parâmetros	38
3.1.4. Otimização do Processo.....	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1. Modelo Parametrizado.....	39
4.2. Otimização	44
4.3. Discussão dos Resultados	46
5. PROPOSTA DE FLUXOGRAMA.....	47

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	49
7. BIBIOGRAFIA.....	51

1. Introdução

1.1. O problema ambiental

Os termos mudanças climáticas e aquecimento global já começam a fazer parte do vocabulário diário da sociedade brasileira. Ouve-se falar em como a temperatura do planeta está aumentando e das conseqüências catastróficas para a vida de todos.¹

Devido aos efeitos potenciais sobre a saúde humana, economia e meio ambiente o aquecimento global tem sido fonte de grande preocupação. Importantes mudanças ambientais têm sido observadas e foram ligadas ao aquecimento global. Evidências secundárias como a diminuição da cobertura de gelo, o aumento do nível do mar e mudanças dos padrões climáticos são exemplos das conseqüências do aquecimento global que podem influenciar não somente as atividades humanas mas também os ecossistemas. O aumento da temperatura global permite que um ecossistema mude; algumas espécies podem ser forçadas a sair dos seus habitats (possibilidade de extinção) devido a mudanças nas condições enquanto outras podem espalhar-se, invadindo outros ecossistemas.²

Quando se fala em mudança climática e em aquecimento global, refere-se ao incremento, além do nível normal, da capacidade da atmosfera em reter calor. Isso vem acontecendo devido a um progressivo aumento na concentração dos gases de efeito estufa na atmosfera nos últimos 100 anos. Tal aumento tem sido provocado pelas atividades do homem que produzem emissões excessivas destes gases.¹

O efeito estufa é um fenômeno natural, ou seja, existe na natureza, independente da ação do homem e das atividades econômicas. Ele é causado pela presença de determinados gases na atmosfera terrestre e, por este motivo, estes gases são chamados de gases de efeito estufa (**GEE**).³

Sem a ajuda do efeito estufa, o sol não conseguiria aquecer a Terra o suficiente para que ela fosse habitável, pois a temperatura média do planeta estaria em torno de 17 °C negativos e sua superfície coberta de gelo. A Figura 1 abaixo permite a compreensão do funcionamento do efeito estufa. Os raios de luz penetram a atmosfera, atingem a superfície

da Terra e voltam ao espaço. Ao atingir a superfície do planeta, estes raios mudam de características físicas e transformam-se em calor. Uma parte deste calor emitida agora pela Terra e que está prestes a retornar para o espaço é aprisionada na atmosfera justamente devido a presença dos gases de efeito estufa.³



Figura 1: Efeito Estufa – Representação da interação dos raios solares com a superfície terrestre e gases de efeito estufa.³

A Revolução Industrial representa um marco histórico para o aumento da concentração atmosférica de GEE, e isto é facilmente justificável. O advento do tear a vapor representou o início de um aumento contínuo do consumo de combustíveis fósseis, pois, como se sabe, o carvão foi o principal combustível das então novas máquinas a vapor, cuja produção cresceria de forma vertiginosa ao longo do século XIX. Posteriormente, este aumento seria fortalecido pela utilização de derivados do petróleo como fonte energética para iluminação através da sua combustão em lâmpadas, seguindo-se uma ampliação fenomenal do uso de derivados de petróleo e de gás natural em motores de combustão, cujas finalidades foram se diversificando à medida que o processo de industrialização seguia seu curso.³

Entre os gases de efeito estufa que estão aumentando de concentração, dióxido de carbono (CO_2), metano e o óxido nitroso são os mais importantes. Devido à quantidade com que é emitido, o CO_2 é o gás que tem maior contribuição para o aquecimento global.¹

Embora o clima tenha sempre variado de modo natural, resultados de pesquisas e simulações vêm sinalizando evidências de que as emissões excessivas de dióxido de carbono, metano e óxido nitroso podem provocar mudança permanente e irreversível no clima, imprimindo novos padrões no regime de ventos, pluviosidade e circulação dos oceanos. Têm sido observados indícios de ocorrências de temperaturas médias mais

elevadas, assim como o aumento na sua oscilação. Nos últimos 70 anos, registrou-se um aumento médio de 0,6 °C na temperatura da superfície do globo. Vale citar que os níveis de CO₂ aumentaram em volume de 280 partes por milhão no período que antecede à Revolução Industrial para quase 360 partes por milhão nos dias de hoje. ¹

A intensificação do efeito estufa representa um grave problema. A Figura 2 mostra a evolução da temperatura global ao longo dos anos.

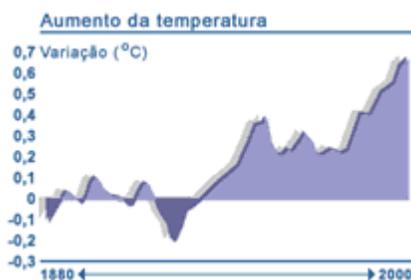


Figura 2: Aumento da temperatura global de 1880 a 2000 ³

O aquecimento global vem gerando uma série de graves conseqüências, tais como a elevação do nível dos oceanos; o derretimento de geleiras, glaciares e calotas polares; mudanças nos regimes de chuvas e ventos; intensificação do processo de desertificação e perda de áreas agricultáveis. Pode também tornar mais intensos fenômenos extremos tais como furacões, tufões, ciclones, tempestades tropicais e inundações. A Figura 3 mostra como o nível das águas e o gelo foram alterados ao longo do tempo. ³

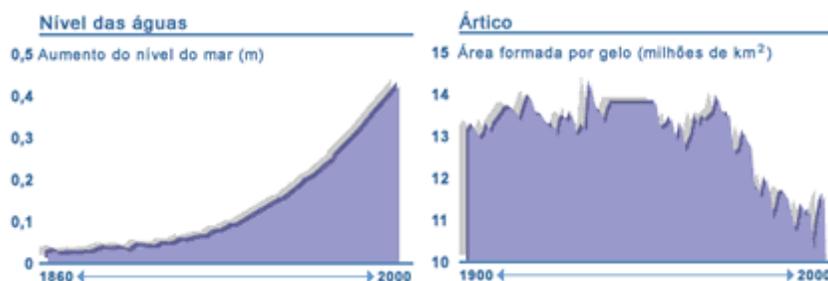


Figura 3: Aumento do nível das águas e decaimento da área polar de 1880 a 2000 ³

Dentre todos os gases de efeito estufa, o dióxido de carbono (CO₂) possui os maiores índices de concentração atmosférica, e suas emissões são também decorrentes de atividades

humanas. Este gás permanece, em média, cerca de 140 anos na atmosfera. Por estes motivos, maior atenção tem sido destinada a ele.³

O CO₂ é resultante de toda e qualquer combustão de matéria que contenha o elemento carbono, incluindo os combustíveis fósseis, que são constituídos por longas cadeias de hidrocarbonetos e que são utilizados amplamente para geração de energia. Algumas atividades industriais também utilizam o gás, sobretudo o setor metalúrgico, siderúrgico, de transportes e cimenteiro.³

Também são atividades emissoras de CO₂ as mudanças no uso do solo causadas pelas queimadas florestais, que em geral precedem o processo de desmatamento. O desmatamento é um outro grande causador do aumento do dióxido de carbono na atmosfera, já que a perda da cobertura florestal libera uma parte do carbono antes estocado no solo, além de impedir o seqüestro de CO₂ por fotossíntese.³

Fontes Estacionárias de CO₂

A distribuição de CO₂ proveniente de fontes estacionárias de emissão, em uma base regional, é apresentada na Figura 4. A América do Norte é a região de maior número de fontes estacionárias de CO₂ (37%) seguida pela Europa (14%) e China (10%). A figura indica três grandes grupos de fontes de emissão estacionária de CO₂, nos estados centrais e à leste dos EUA, em regiões centrais da Europa (UK, Holanda, Alemanha, Áustria, Hungria, República Tcheca) e Sudeste Asiático (leste da China e Japão) com um menor grupo distante ao redor do subcontinente Indiano.⁴

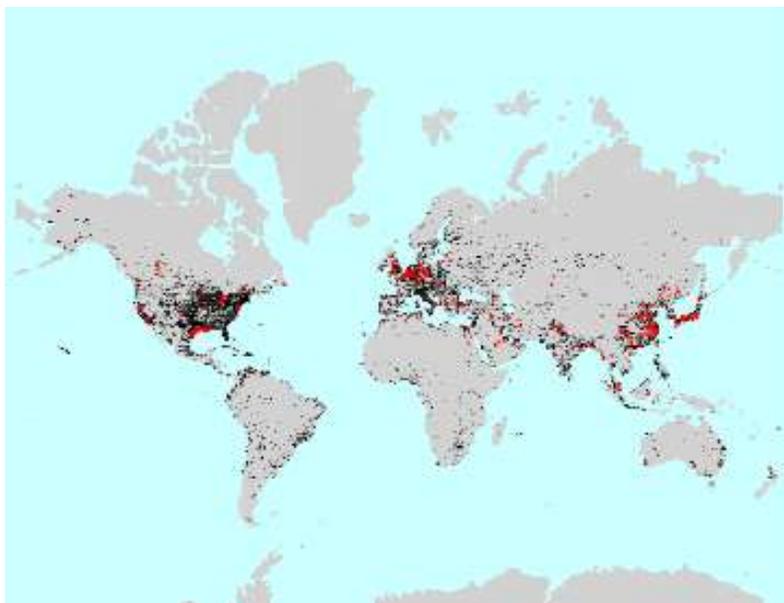


Figura 4: Distribuição mundial das fontes emissoras de CO₂ ⁴

As quantidades de emissões estacionárias de CO₂ para cada região são mostrados na Figura 5 como proporção do total de emissões estacionárias do ano de 2000. Esta distribuição indica que as regiões que mais emitem CO₂ de fontes estacionárias são: China, 25% (3,4 Gt/ano), América do Norte, 20% (2,69 Gt/ano) e Europa, 13% (1,75 Gt/ano). Todas as outras regiões emitem menos de 10% do total de emissões de CO₂ proveniente de fontes estacionárias em 2000. ⁴

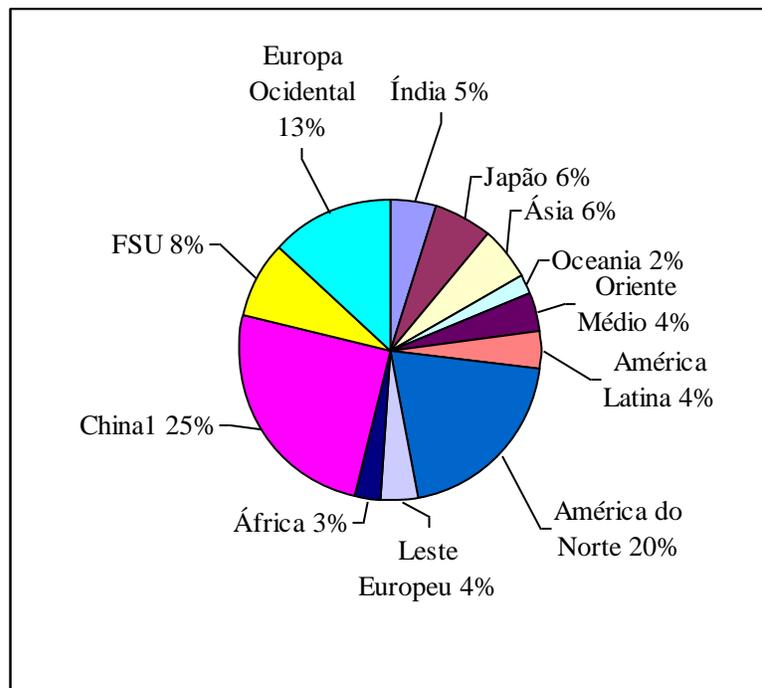


Figura 5: Fontes de emissão de CO₂ por região geográfica em 2000. ⁴

A distribuição de fontes estacionárias de emissão de CO₂ por setores industriais é apresentada na Figura 6. Plantas de energia dominam as estatísticas com 54% de todas as fontes de emissão estacionárias de CO₂ identificadas. As próximas maiores categoria são a indústria de cimento, com 15% de todas as fontes e setor de processamento de gás, com 12%.⁴

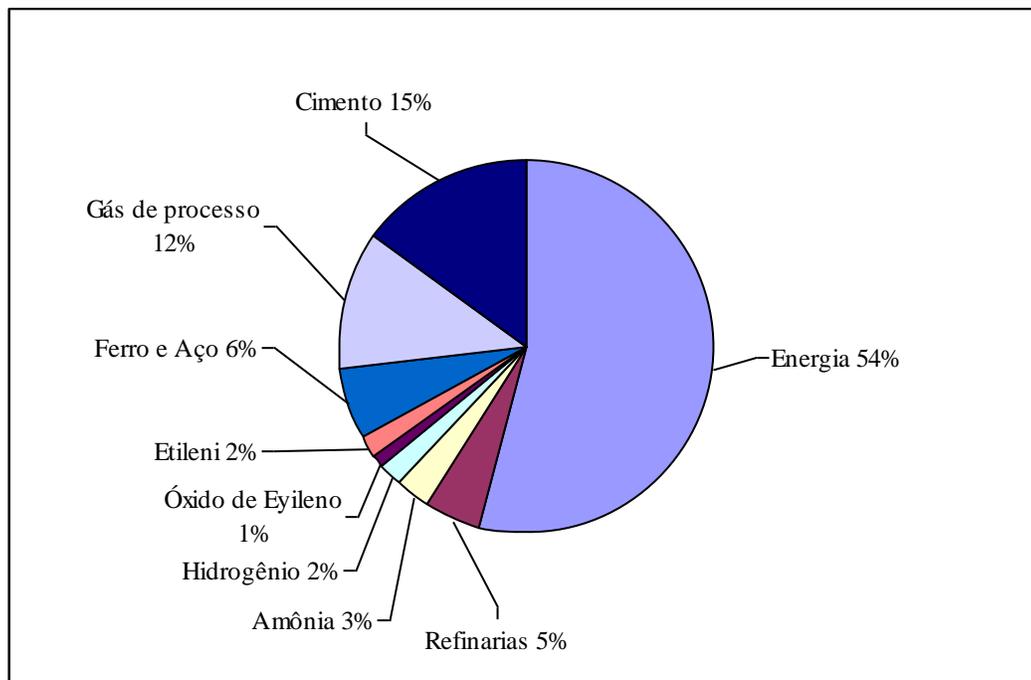


Figura 6: Distribuição de fontes de emissão de CO₂ por setor industrial. ⁴

O gás que mais chama a atenção depois do CO₂ é o metano, ou CH₄, produzido pela decomposição de matéria orgânica. Algumas atividades humanas aumentam a emissão deste gás, tais como a agropecuária, plantios irrigados, mudanças no uso do solo (desmatamentos), e produção de lixo e esgoto. ³

O Óxido Nitroso (N₂O), um outro GEE, é liberado em atividades agrícolas que utilizam fertilizantes químicos e também em alguns processos industriais. Os clorofluorocarbonos, CFCs, e hexafluorocarbonos, HFCs, são utilizados em *sprays* e aerossóis, aparelhos de refrigeração e na fabricação de isopor. ³

O Protocolo de Kyoto

Desde a década de 1990 não pairam dúvidas sobre o aumento da temperatura do planeta. A partir de uma solicitação da Assembleia Geral da Organização das Nações Unidas (ONU), o Painel Internacional de Mudanças Climáticas – *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) – apresentou o resultado de um trabalho que contou com cerca de

300 cientistas de 20 países confirmando uma variação positiva da temperatura entre 0,3 e 0,6 °C por década. O aquecimento foi mais intenso entre 1920 e 1940 e de 1975 até 1990.⁵

A confirmação do planeta ocorreu depois da Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente e Desenvolvimento – CNUMAD, realizada no Rio de Janeiro em 1992, o que possibilitou que os Estados Unidos, apoiados por diversos países árabes produtores de petróleo, pressionassem pela adoção de um texto genérico na Convenção sobre Mudanças Climáticas.⁵

Durante a reunião do Rio, os Estados Unidos debateram com muita intensidade o tema das mudanças climáticas globais. Aproveitando-se da incerteza científica sobre o aquecimento que perdurava na época do evento, propuseram, e acabaram conseguindo, aprovar um texto muito vago, sem detalhar o momento em que deveria se iniciar a redução de GEE's. Mas o avanço das negociações permitiu que a data fosse estabelecida em Kyoto, em 1997.⁵

O Protocolo de Kyoto é considerado o maior tratado ambiental do planeta. Sua primeira meta é reduzir a emissão de gases provocadores do efeito estufa. A redução de emissão de gases é vista como uma medida necessária e urgente para o controle do efeito estufa e das mudanças climáticas.⁶

Embora o Protocolo de Kyoto, ao ser criado em 1997, tenha sido assinado por 141 países, sua ratificação acabou implicando uma longa espera. Os Estados Unidos foi o principal responsável por esse atraso. Não por acaso, é também o emissor de 25% dos gases de efeito estufa na atmosfera. Sua recusa em ratificar o Protocolo desestimulou demais países industrializados a fazê-lo, inviabilizando a sua implementação. Somente no ano passado, a Rússia rompeu a paralisia e ratificou o tratado, completando o número de adesões necessário para sua validação: 55 nações, incluindo os países industrializados, que respondiam por 55% das emissões de carbono em 1990. Em 16 de fevereiro de 2005, o Protocolo de Kyoto, enfim, entrou em vigor.⁶

Os países signatários do Protocolo de Kyoto foram divididos em dois grupos, de acordo com seu nível de industrialização: Anexo I – que reúne os países desenvolvidos – e não-

Anexo I – grupo dos países em desenvolvimento, dentre eles o Brasil. Cada grupo tem obrigações distintas em relação ao Protocolo.⁷

Os países desenvolvidos que ratificaram o tratado têm o compromisso de diminuir suas emissões de GEE numa média de 5,2% em relação aos níveis que emitiam em 1990. E têm um prazo final para cumprir a meta: entre 2008 e 2012. Já os países do não-Anexo I, como não atingiram determinado índice de desenvolvimento, não têm metas. Eles podem auxiliar na redução de emissão desses gases, embora não tenham um compromisso legal de redução até 2012. Essa redução de emissões pode ser feita através de projetos devidamente registrados que comercializem Certificados de Emissões Reduzidas (CERs) de projetos.⁷

Para que haja cumprimento da redução de emissões de GEE, o Protocolo propõe três Mecanismos de Flexibilização: Implementação Conjunta, Comércio de Emissões e Mecanismo de Desenvolvimento Limpo.⁷

A Implementação Conjunta diz respeito apenas aos países desenvolvidos. Acontece quando dois ou mais deles implementam projetos que reduzam a emissão de GEE para posterior comercialização.⁷

Comércio de Emissões existe quando um país do Anexo I, também desenvolvido, já reduziu a emissão de GEE além da sua meta. Assim, ele pode comercializar o excedente com outros países do Anexo I que não tenham atingido sua meta de redução.⁷

Já o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), de autoria da delegação brasileira, possibilita a participação dos países em desenvolvimento no tratado. Eles podem vender créditos, de projetos que realizam, para países desenvolvidos – que podem, assim, alcançar suas metas de redução.⁷

No caso do Brasil, embora a sua matriz energética seja considerada limpa, as queimadas de florestas no país são a principal fonte de emissão de gases poluentes para a atmosfera, cerca de 2,5% da emissão mundial. De acordo com o inventário de gases poluentes produzido há dez anos, as queimadas são responsáveis por 70% das emissões do país.⁶

Até o momento, a relação do Brasil com o Protocolo é marcada pelo otimismo e senso de oportunidade. O Brasil ratificou o Protocolo de Kyoto em junho de 2002 e foi o responsável pela inclusão no acordo do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL),

iniciativa que permite que os países industrializados possam comprar reduções certificadas de emissões de gases de efeito estufa de nações em desenvolvimento, bem como financiar projetos de desenvolvimento sustentável nesses países. Já há projetos sendo executados no Brasil, com base no MDL, e bastante otimismo por parte de nossas empresas quanto às oportunidades que se abrem com o mercado de créditos de carbono. Contudo, após 2012, o Brasil não mais escapará do compromisso de também reduzir emissões. Significa dizer que, até lá, cabe-nos desenvolver uma política pública consistente e comprometida com a formulação e a implementação de alternativas políticas e tecnológicas para um desenvolvimento sustentável.⁶

1.2. Captura e Seqüestro de CO₂

Atualmente os combustíveis fósseis são a fonte dominante de demanda de energia primária global, e assim permanecerá para o resto do século. Combustíveis fósseis fornecem cerca de 85% de toda energia primária, o restante é formado de energias nuclear e hidroelétrica e energia renovável (biomassa comercial, geotérmica, energia solar e eólica). A energia renovável supre menos de 1% da demanda total de energia.⁹ A queima destes combustíveis na geração de energia, como apresentado na Figura 6, responde por cerca de 54% das emissões estacionárias. Conseqüentemente, a mitigação do efeito estufa passa pela captura e seqüestro do CO₂ emitido por estas.

O objetivo da separação e captura de CO₂ é isolar o carbono das diferentes fontes em uma forma apropriada para o transporte e seqüestro, evitando que as emissões se dispersem na atmosfera. Várias alternativas têm sido exploradas como, por exemplo, a captura de CO₂ dos gases de chaminé de uma termoelétrica, por soluções de aminas, seguida da injeção do CO₂ capturado no oceano ou formações geológicas subterrâneas, como reservatórios de óleo e gás e reservatórios salinos profundos. Outra possibilidade é a conversão química ou biológica do CO₂ capturado em produtos estáveis.⁸

1.2.1. Métodos de Captura de CO₂

A seguir, são apresentados os métodos convencionais de separação e captura que podem ser aplicados às emissões antrópicas de CO₂. É importante ressaltar que cada técnica é apropriada a uma determinada corrente, dependendo assim de seu grau de impureza e do tipo de corrente de onde o gás é proveniente. As opções mais conhecidas são:

- ✓ Absorção química e física;
- ✓ Adsorção química e física;
- ✓ Destilação criogênica;
- ✓ Membrana de separação de gás;
- ✓ Mineralização e biomineralização;
- ✓ Vegetação.

1.2.1.1. Absorção química e física

O dióxido de carbono pode ser removido de correntes gasosas por absorção química e física. A absorção física é regida pela Lei de Henry (ocorrendo a altas pressões e baixas temperaturas). Estes processos são normalmente utilizados quando a concentração de CO₂ é alta (pressão parcial > 525 kPa). Em processos comerciais, os solventes mais utilizados para a absorção física são os compostos derivados de glicóis (dimetiléter de polietileno glicol, por exemplo).

Já a absorção química é preferida para correntes de CO₂ com pressões de baixas a moderadas. Por causa da acidez deste gás os solventes utilizados na absorção devem ser básicos para garantirem que a reação de neutralização aconteça. Os solventes comerciais mais utilizados nos processo de absorção química de CO₂ são as alcanolaminas, como a monoetilamina (MEA), dietilamina (DEA) e a metildietilamina (MDEA). Outros solventes como amônia e carbonato de potássio quente também são utilizados.

Em pressões baixas como a pressão atmosférica as alcanolaminas são solventes químicos que proporcionam a remoção de CO₂ com maior eficiência. Por outro lado o custo de recuperação destes solventes é alto, pesando assim na decisão de seu uso.

Para evitar problemas de corrosão e dificuldades operacionais os contaminantes como SO_x, NO_x, O₂, hidrocarbonetos e particulados devem ser retirados através de um pré-tratamento adequado.

1.2.1.2. Adsorção física e química

A captura de CO₂ pode ser alcançada através de adsorção física do gás por um suporte com uma grande área e alta porosidade como, por exemplo, as zeólitas, que apresentam alta eficiência de adsorção. As espécies gasosas são adsorvidas por sorventes sólidos, e quando estes se saturam, são empregados métodos de pressão (PSA – *pressure-swing adsorption*) ou térmico (TSA – *thermal-swing adsorption*) para regenerá-los¹⁰. Uma variante do PSA, denominada *vacuum swing adsorption* (VSA), usa ciclos de vácuo para a desorção do sistema. Já no processo TSA os gases são absorvidos em temperaturas baixas, e depois a desorção é feita por aquecimento. Estes processos por consumirem grande quantidade de energia são muito caros. Mesmo assim são utilizados comercialmente na separação de CO₂ na produção de hidrogênio. Segundo Ko *et al.*¹⁰, a técnica de PSA é muito utilizada para a captura de CO₂ de gases de chaminé.

1.2.1.3. Destilação criogênica

A destilação criogênica é muito utilizada comercialmente para a liquefação e purificação de CO₂ de fontes ultrapuras (>90% de CO₂). Este método não é recomendado para correntes com baixos teores de CO₂, pois necessitaria a utilização de temperaturas abaixo do ponto triplo do CO₂ (-57°C), o que seria inviável economicamente. Esta destilação é mais viável economicamente quando a corrente gasosa contém componentes com pontos de ebulição bem distintos e quando esta corrente é disponível em altas pressões, pois na maioria dos casos o processo utiliza altas pressões. O CO₂ líquido proveniente deste processo deve ser armazenado em recipientes a altas pressões.

A maior desvantagem deste processo é que se outros componentes tiverem sua temperatura de congelamento acima da temperatura normal de operação, eles devem ser removidos para evitar congelamento e entupimento dos equipamentos utilizados no

processo. Outra desvantagem é a alta demanda de energia requerida para o processo de refrigeração. A melhor aplicação para este processo é para processos que tenham como corrente gasoso CO₂ em alta pressão e alta concentração.

1.2.1.4. Processos de separação por membranas

Existem vários tipos de membranas de separação de gás, mas apesar de poucas serem realmente eficientes para a separação e captura de CO₂, algumas apresentam um potencial de extração muito bom. A eficiência da separação tem grande relação com a interação entre a membrana e o gás a ser separado. Membranas poliméricas, por exemplo, funcionam através de mecanismos de difusão gasosa. Apesar de efetivas, as membranas poliméricas apresentam baixo fluxo de transporte de gás e são muito sujeitas à degradação. Por outro lado, essas membranas são baratas e podem atingir altas taxas de área específica por volume.

Membranas de paládio são bastante efetivas na separação de H₂ de CO₂, mas o fluxo de gás que passa por elas é muito baixo e o paládio sofre degradação na presença de compostos sulfurosos. Membranas inorgânicas, metálicas ou cerâmicas são atrativas por causa de seus vastos mecanismos de transporte que podem ser utilizados para maximizar o fator de separação para a separação de vários gases. Membranas inorgânicas podem ser de 100 a 10.000 vezes mais permeáveis que as membranas poliméricas. Por outro lado o custo destas membranas inorgânicas é muito alto, e a razão área superficial/volume é de 100 a 1.000 vezes menor que nas membranas poliméricas. As membranas inorgânicas podem operar em altas pressões e temperatura e em ambientes corrosivos, e mesmo assim têm um ciclo de vida alto. Zeólitas podem ser utilizadas como membranas, pois possuem características de peneiras moleculares, mas sua performance é menor do que a esperada.

1.2.2. Alternativas de Seqüestro Químico de CO₂

As alternativas de seqüestro químico classificam-se basicamente em dois tipos: passivo e ativo. Algumas dessas alternativas são reportadas na literatura^{8;11} e são descritas a seguir.

1.2.2.1. Seqüestro Passivo

Entre outras se destacam:

Armazenagem em águas profundas (> 3 km): é a opção mais discutida, produzindo rápido transiente no acúmulo de CO₂ na atmosfera e tendo um alto potencial de absorção do gás. Contudo, produz várias preocupações ambientais, como por exemplo, o impacto na vida marinha de mudanças de pH e de partículas de hidrato de CO₂ no ecossistema.

Aqüíferos Salinos Profundos (> 800 m): é uma opção mais disponível geograficamente e tem grande potencial havendo, contudo, incertezas quanto à segurança do armazenamento. O gás deve ser injetado em profundidades acima de 800 m para se apresentar na fase densa.

1.2.2.2. Seqüestro Ativo

Destacam-se os seguintes processos de captura:

Poços Esgotados de Petróleo e Gás Natural: têm grande capacidade (~ 140 GtC) e representam a alternativa mais segura se a pressão original do reservatório não for excedida. O dióxido de carbono sob condições supercríticas age como um poderoso solvente e é comumente usado para extrair mais óleo de reservatórios antigos, apresentando a oportunidade para recuperação avançada de petróleo (EOR – *Enhanced Oil Recovery*). Dentre as tecnologias de recuperação de extração, o uso de CO₂ para aumentar a produção de campos maduros apresenta o atrativo de redução de emissão de gases de efeito estufa e baseia-se em: (1) redução da viscosidade entre dez a cem vezes, enquanto que a água sofre pequeno aumento promovendo uma melhor razão de mobilidade, melhorando as eficiências de varrido; (2) solubilização de até 1.075 scf de CO₂ por barril de óleo, aumentando o volume em até 40%, a depender da composição e das condições dos reservatórios; (3) redução da densidade do óleo, diminuindo os efeitos gravitacionais quando da injeção de gás carbônico; (4) vaporização de componentes intermediários do óleo, o que promove a formação de um banco miscível com o óleo da jazida; (5) redução da tensão interfacial CO₂

-óleo. Com CO₂ em estados gasosos e a altas pressões, a miscibilidade com o óleo pode ser obtida; (6) redução da tensão interfacial entre a água e o óleo presentes nas jazidas, permitindo um deslocamento mais efetivo; (7) melhoria das permeabilidades dos reservatórios; e (8) promoção de empuxo por gás quando, próximo aos poços produtores, em níveis relativamente mais baixos de pressão, o CO₂ perde solubilidade.

São cerca de 74 projetos empregando recuperação avançada de petróleo no mundo, sendo lucrativos em campos maduros. Nos EUA, representam 4% do petróleo produzido — principalmente usando CO₂ de reservatórios naturais, transportados por dutos por até 800km. Weyburn (no Canadá) utiliza 1,5 milhões de toneladas de CO₂ por dia, transportados por 300 km de uma planta de gaseificação de carvão na Dakota do Norte.

Mineralização de CO₂: Modificação química através da reação de CO₂ com Ca ou Mg, pela reação:



O produto final é termodinamicamente estável e o processo é exotérmico. Apresenta potencial de viabilidade econômica já que produto pode ser usado em materiais de construção, reagente industrial, etc. A carbonatação mineral pode ser uma opção para o futuro, mas a cinética da reação precisa ser investigada.

1.2.3. Seqüestro Bioquímico

Duas opções para a biofixação de CO₂ são consideradas: (1) Indireta, em que uma floresta é utilizada como escoamento natural de CO₂. A madeira pode substituir combustíveis fósseis; e (2) Direta; onde ocorre o crescimento induzido de plantas aquáticas através do aumento da transferência de CO₂ na superfície da água¹². A biofixação direta de CO₂ é baseada em processos bioquímicos que têm a capacidade de utilizar altas concentrações de CO₂ da corrente gasosa.¹²

Dentre as várias pesquisas e desenvolvimento para captura e utilização de CO₂ uma abordagem particularmente interessante é o emprego de microalgas para seqüestro do CO₂.

A microalga a ser utilizada deve exibir alta taxa de crescimento comparada a plantas superiores e ser resistente a outros gases presentes na corrente gasosa, como SO_x e NO_x . Microalgas podem ser cultivadas em ambientes abertos ou em biorreatores fechados. Um importante fator limitante é a disponibilidade de energia solar, que varia consideravelmente com a latitude, estação e nebulosidade. Outros fatores a serem considerados na escolha de locais para a biofixação direta são: o acesso a grandes quantidades de água e a possibilidade de descartar com segurança o efluente aquoso. A biomassa produzida pode ser utilizada para a produção de hidrogênio, metano e etanol, assim como suplemento para carvão.¹²

Contudo, um dos gargalos para o desenvolvimento deste processo é o acúmulo de oxigênio fotossintetizado. Para superar esta limitação, que inibe o crescimento celular, há relato do uso de fluxo de gás inerte (argônio), a remoção de O_2 pela oxidação de glicose (sistema contendo glicose oxidase), e outros reagentes que se combinam ao oxigênio. Estas formas, apesar de engenhosas, não viabilizariam economicamente o processo. Peng¹³ propõe uma abordagem nova para a remoção de O_2 pelo emprego de carreadores de oxigênio: perfluorcarbonetos (PFC). Os PFCs são compostos derivados do petróleo por substituição de hidrogênio por flúor. São estáveis, devido à forte ligação C-F, e inertes química e bioquimicamente. A solubilidade de O_2 nestes é de 10 a 20 vezes maior do que a solubilidade deste em água pura. Em estudos clínicos, emulsões de PFC têm sido usadas para transportar e entregar oxigênio a tecidos animais e remover CO_2 acumulado metabolicamente. Para a microalga fotossintética, o CO_2 é o nutriente e o O_2 o seu resíduo perigoso. Assim, a utilização de PFCs com algas será a inversa daquela para animais. Isto é, os PFCs agem como um liberador de CO_2 e veículos para removerem O_2 .

O custo de remoção de CO_2 a partir de termoelétricas a carvão com dessulfurização dos gases de chaminé foi estimado entre US\$35 a US\$264 por tonelada de CO_2 enquanto a meta do DOE é de reduzir o custo do seqüestro de CO_2 abaixo de US\$10 por ton¹⁴. Os autores apontam que o uso de alga em fotobiorreatores poderia reduzir este custo: (1) como a as algas não requerem CO_2 de alta pureza, o gás de chaminé (com 2 a 5% de CO_2) pode ser alimentado diretamente no reator, simplificando a separação do CO_2 do gás industrial significativamente (basicamente eliminando o custo de captura); (2) Alguns produtos de combustão como SO_x e NO_x podem ser efetivamente usados como nutrientes para as algas.

Isto simplificaria a lavagem dos gases industriais; e (3) culturas de micro-algas fornecem produtos comerciais de alto valor agregado, pela escolha adequada da espécie (carbono mineralizado – e.g. calcita, para seqüestro estável, bio H₂, ácidos graxos para biodiesel, β-caroteno, etc).

Devido a vários fatores descritos acima o seqüestro de CO₂ por bioprocessos é muito vantajoso, com o potencial de seqüestro incalculável.

1.3. Micro-algas

1.3.1. O microrganismo

Na natureza, a fotossíntese é o principal processo de fixação do CO₂, sendo um mecanismo realizado por plantas superiores e algas. A fixação biológica do CO₂ através da fotossíntese pode diminuir a sua concentração na atmosfera possibilitando a redução de emissões antropogênicas. Dentre as plantas superiores e as algas, tem sido dada atenção às microalgas, as quais apresentam características como: (1) novas linhagens isoladas podem crescer em altas concentrações de CO₂; (2) o rápido crescimento de biomassa resulta em alta fixação; (3) as microalgas podem crescer sob muitas condições extremas.¹⁵

As microalgas são microorganismos que crescem tipicamente em ambientes aquáticos e são capazes de se reproduzir rapidamente¹⁶. Podem ser procariontes ou eucariontes e, em termos evolucionários, recentes ou muito antigas. Essa diversidade faz das microalgas uma fonte potencialmente rica em produtos químicos com aplicação em indústrias de alimentos, cosmética, farmacêutica e até mesmo de combustíveis¹⁷. O cultivo de microalgas requer abundância de irradiação solar e temperaturas quentes. Além disso, podem crescer tanto em sistemas abertos, quanto em sistemas fechados.¹⁸

1.3.2. Bioprodutos

Os produtos naturais são fontes consistentes de novas drogas. Pode-se dizer que os compostos naturais possuem propriedades vantajosas como solubilidade em água, permeabilidade da membrana celular e biodisponibilidade, as quais precisam ser desenvolvidas nos produtos sintéticos por tentativa e erro¹⁷. Vários tipos de derivados de

algas possuem aplicações que já provaram ter valor, como tratamento de águas residuais, química fina e produtos alimentícios.¹⁸

O conceito de utilização das microalgas em biotecnologia obedece aos mesmos pressupostos que serviram de base à agricultura terrestre: fazer uso da sua capacidade fotossintética com o objetivo de produzir biomassa, a qual é usada como fonte alimentar, energética ou de produtos químicos.¹⁹

Como qualquer outro microorganismo, as microalgas reagem a variações do meio exterior com alterações do seu meio intracelular. Desta maneira, a manipulação das condições de cultivo, nomeadamente a presença ou ausência de determinados nutrientes, estimula a biossíntese de compostos que vão desde enzimas a fármacos, estimulantes da tireóide e antioxidantes naturais, alguns de elevado valor comercial (Figura 7).¹⁹

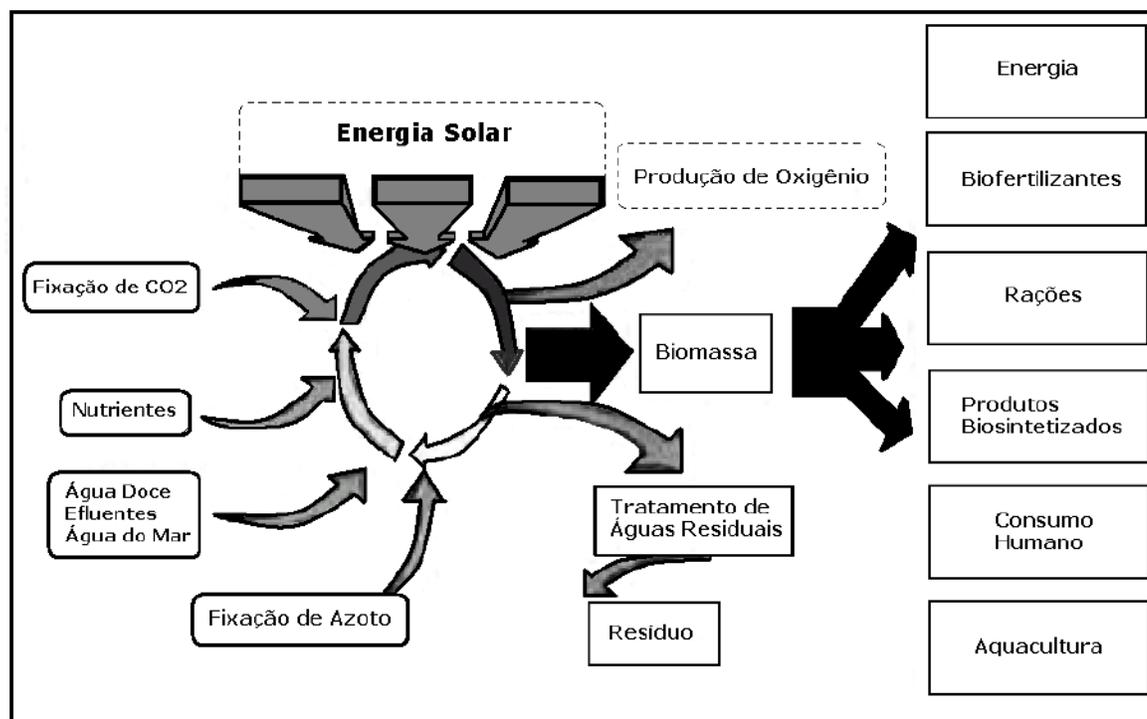


Figura 7: Biotecnologia das microalgas.¹⁹

Algumas aplicações das microalgas na produção de bioprodutos são descritas abaixo.

1.3.2.1. β -caroteno

Duas espécies de microalgas do gênero *Dunaliella* (*Dunaliella salina* e *Dunaliella bardawil*) acumulam grandes quantidades de β -caroteno quando expostas a determinadas condições de estresse. As condições que induzem grandes acúmulos deste composto incluem alto fluxo de fótons (comprimento de onda de 400 a 700 nm), alta salinidade, pequena disponibilidade de nitrato e sulfato e elevada temperatura. Essas condições indutivas podem alterar o nível de β -caroteno de menos de 1% (em peso seco) para 10%.²⁰

Os carotenóides são uma família de isoprenóides com 40 átomos de carbono que compreende carotenos e seus derivados oxigenados, as xantófilas. Eles agem como pigmentos secundários em organismos fotossintéticos, mas também desempenham um papel importante como antioxidantes e pró-vitaminas em organismos não fotossintéticos que os incluem em sua dieta. Suas propriedades antioxidantes são responsáveis pelas aplicações terapêuticas, dietéticas e industriais.²¹

O β -caroteno é um dos compostos carotenóides mais bem estudados. Na última década adquiriu um papel relevante no contexto da nutrição e medicina. Este carotenóide, que confere a muitos frutos e vegetais a sua pigmentação amarelada, desempenha um importante papel fisiológico, sendo convertido em vitamina A (retinol) e ácido retinóico no corpo humano.¹⁹

O β -caroteno é altamente demandado pela indústria farmacêutica e agroalimentícia, sendo comercializado como compostos dietéticos, aditivo de alimentos (corante e oxidante), alimentação animal, etc. A microalga *Dunaliella salina* é a principal fonte natural de β -caroteno, produzindo cerca de 10 a 100 vezes mais β -caroteno do que sua segunda fonte mais importante, a cenoura¹⁹. Apesar de algumas indústrias que explorarem o β -caroteno de *Dunaliella salina* na Austrália, em Israel e nos Estados Unidos, mais de 90% do β -caroteno comercializado é sintetizado quimicamente.²¹

Todas as algas produzem pequenas quantidades de β -caroteno de modo a assegurarem a manutenção da sua integridade durante a fotossíntese. As funções do β -caroteno nas células são:

As funções do β -caroteno nas células são:

i) Armazenamento de carbono: O β -caroteno é acumulado e armazenado como um produto extra da fotossíntese, para posterior utilização sob condições de crescimento limitadas. No entanto, as células de *Dunaliella* não consomem β -caroteno acumulado, mesmo após serem transferidas para condições de sombra ou para um meio de cultivo sem carbono. O β -caroteno poderia assim funcionar como um mecanismo pelo qual a célula eliminaria o excesso de carbono existente.

ii) Supressor de radicais de oxigênio: Através de técnicas específicas, verificou-se que as vesículas de β -caroteno se encontram muito distantes das moléculas de clorofila. Assim, certos autores defendem que o β -caroteno não poderia funcionar como agente protetor contra as ações oxidativas dos radicais livres uma vez que estes têm um período de vida muito curto e a distância compreendida entre os glóbulos de β -caroteno e as moléculas de clorofila é bastante grande. Desta maneira, pelo menos nesta microalga, segundo tais autores, o β -caroteno não teria as mesmas funções que exibe em outros organismos.

iii) Efeito de absorção: O β -caroteno protege as células de lesões causadas por excesso de radiação como filtro, sob condições indutoras de crescimento da alga, absorvendo desta maneira o excesso de radiação incidente.¹⁹

Como já foi citado anteriormente, as microalgas têm a capacidade de converter o CO₂ proveniente da combustão de combustíveis fósseis em compostos de carbono bem estáveis, como o β -caroteno, que possui um alto valor agregado, fazendo assim que o custo do seqüestro de CO₂ seja reduzido.

Existem vários métodos de extração do β -caroteno da microalga *Dunaliella salina*, mas para que este processo de seqüestro de CO₂ por microalgas seja vantajoso economicamente o custo da etapa de extração tem que ser o menor possível. Compostos como os carotenóides são tradicionalmente obtidos por extração com solvente. Por causa da severidade das legislações estão sendo propostas a eliminação do uso destes solventes tóxicos.

Nos últimos anos a extração por fluidos supercríticos (SFE) tem sido considerada como uma importante alternativa em relação aos métodos tradicionais de separação, principalmente com as limitações do uso de solventes. O próprio CO₂ tem sido o fluido

supercrítico mais utilizado, pois com a utilização do dióxido de carbono é possível a extração do produto de interesse sem contaminação nem degradação térmica do produto.²²

1.3.2.2. Hidrogênio

A produção de H₂ através de microalgas é catalisada por nitrogenases ou hidrogenases, enzimas que atuam somente sob condições anaeróbias devido à extrema sensibilidade ao O₂. Sabendo que o O₂ é um subproduto da fotossíntese, a enzima nitrogenase, ao entrar em contato com o microorganismo, desenvolveu as seguintes estratégias espaciais e temporais para se proteger da sua inativação promovida pelo O₂: (i) a cianobactéria separa fisicamente a evolução de O₂ da atividade da nitrogenase através da segregação da atividade do oxigênio fotossintético em células vegetativas e da atividade da nitrogenase em bolsas heterogêneas com permeabilidade de O₂ reduzida; (ii) a cianobactéria separa a evolução do O₂ da atividade da nitrogenase através da realização dessas funções durante, respectivamente, as fases claras e escuras.²³

Com o objetivo de promover a produção de H₂ por microalgas na presença de luz, pesquisadores têm usado diferentes métodos para manter culturas livres de O₂, incluindo a adição de “limpadores” de O₂ como o cloreto de cromo ou ditionite, ou purgando as culturas com gases inertes como o nitrogênio ou o hélio.²⁴

1.3.2.3. Etanol

A conversão de biomassa em bioetanol envolve o armazenamento de biomassa, normalmente sob a forma de açúcar, a fermentação e o processamento final. Os processos para estocagem da matéria a ser fermentada constituem a diferença crítica entre todas as opções de tecnologia de bioetanol. A fermentação de intermediários de biomassa através da biocatálise (incluindo leveduras e bactérias) para a produção de etanol em uma solução aquosa relativamente diluída é provavelmente uma das formas mais antigas de uso da biotecnologia desenvolvidas pela humanidade. O processamento do produto da fermentação resulta em etanol de alta pureza e bioprodutos que podem ser usados para produzir outros combustíveis, químicos, calor e/ou eletricidade.²⁵

1.3.2.3. Metanol

A tecnologia de produção de metanol a partir de biomassa evoluiu muito nos últimos 20 anos, atingindo maior eficiência de conversão e menores custos, mas o conceito de integração completa da gaseificação, limpeza do gás e síntese do metanol não é ainda comercial. A tecnologia, ainda experimental, compreende a preparação da madeira (eucalipto, no Brasil) com picadores; a gaseificação; limpeza do gás de síntese e reforma para CO e H₂, ajustando a razão molar CO/H₂ para 2. O gás resultante é comprimido e, por catálise, produz o metanol. A água é removida por destilação.

Há necessidade de melhoria tecnológica, como a limpeza do gás a quente (reduzindo perdas de energia), a reforma catalítica auto-térmica (CAT) e produção direta na fase líquida. No Brasil, a CESP investigou a produção de metanol por gasificação de eucalipto na década de 80. O processo utilizava energia elétrica como fonte térmica, porém alguns problemas na gaseificação impediram a evolução.²⁶

2. Objetivos

Neste estudo, é proposta a descrição matemática do crescimento de *Dunaliella salina* em termos de respostas celulares como concentração de clorofila e concentração de β-caroteno, massa celular, e consumo de CO₂. O modelo matemático parte dos resultados de Enes e Saraiva²⁷ e utiliza dados experimentais em escala laboratorial, obtidos por Gobbi^{28;29;30}, para alterações na estrutura e nos parâmetros, e validação do modelo final.

O modelo resultante é empregado em rotina de otimização para definição de condições operacionais que maximizem o consumo de CO₂ e de produtos intra-celulares com valor comercial como o β-caroteno. O modelo matemático resultante é destinado ao crescimento algal em fotobiorreator, visando sua utilização na programação de testes experimentais, e no projeto e otimização de unidades.

3. Metodologia

A partir dos resultados de Enes e Saraiva ²⁷, foi obtido um modelo matemático inicial, sendo este adaptado às condições de cultura referentes aos dados experimentais obtidos em escala laboratorial. Alterações de estrutura e dos parâmetros foram introduzidas, através de sucessivas fases de proposição de estrutura, parametrização de modelo e validação do modelo, conforme apresentado na Figura 8. O modelo final foi utilizado para otimização das condições de cultivo.

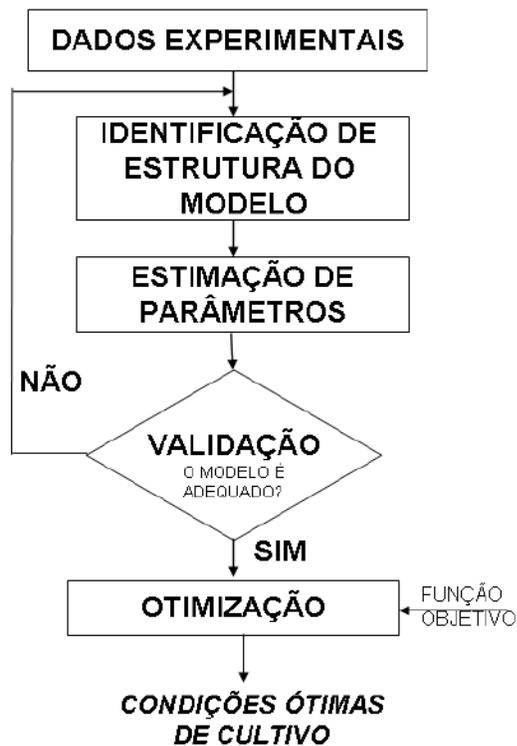


Figura 8: Metodologia de Otimização de Condições de Cultivo

3.1. Modelo Matemático

Utilizando-se procedimento apresentado na Figura 8, o modelo final foi obtido sendo descrito pelas Equações (1) a (8):

$$\mu = \mu_{m\acute{a}x} \left(\frac{CH_2O/X}{K_{CH_2O} + CH_2O/X} \right) \left(\frac{PFC}{K_{PFC} + PFC} \right) \quad (1)$$

onde: μ é a taxa específica de crescimento da biomassa (h^{-1});
 $\mu_{m\acute{a}x}$ é a taxa máxima de crescimento nas condições do ensaio (h^{-1});
 K_{CH_2O} é a constante de saturação da síntese de carboidrato (g CH_2O /g X);
 K_{PFC} é a constante de saturação do PFC (g PFC/l).

$$\mu_{m\acute{a}x} = a - b[NaCl] \quad (2)$$

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad (3)$$

onde: X é a concentração de biomassa ativa na célula.

$$\frac{dCh}{dt} = \Psi_{max} X \left[\frac{K_{Ch}}{K_{Ch} + CH_2O/X} \right] \quad (4)$$

sendo: Ch a concentração de clorofila;
 Ψ_{max} a velocidade máxima de síntese de clorofila (g Ch/g X h);
 K_{Ch} a constante de inibição da síntese de clorofila para elevadas concentrações endógenas de carboidratos (g CH_2O /g X).

$$\frac{d\beta C}{dt} = \mu_{RS1} \left(\frac{CH_2O/X}{K_{RS1} + CH_2O/X} \right) \left(\frac{K_{RI1}}{K_{RI1} + \beta C/X} \right) X - \mu_{RD1} \left(\frac{K_{RD1}}{K_{RD1} + CH_2O/X} \right) \beta C \quad (5)$$

onde: βC é o acúmulo de β -caroteno no interior das células;
 μ_{RS1} é a velocidade máxima de síntese de β -caroteno (g β -caroteno/g X h);
 μ_{RD1} é a velocidade máxima de degradação de β -caroteno (h^{-1});
 K_{RS1} é uma constante de saturação (g CH_2O /gX);
 K_{RD1} é uma constante de saturação (g CH_2O /gX);

K_{RI} é uma constante de inibição da síntese de β -caroteno quando a sua percentagem na biomassa é elevada (g β -caroteno/g X).

$$\frac{dCH_2O}{dt} = Q Ch - \alpha' \frac{dCh}{dt} - \alpha \frac{dX}{dt} - \frac{d\beta C}{dt} - m X \quad (6)$$

Considerando:

CH_2O a concentração de carboidratos (g/l);

Q a energia química retida nas células por unidade de luz absorvida e por unidade de tempo (g CH_2O /g Ch h);

α e α' coeficientes estequiométricos;

m o coeficiente de manutenção da biomassa (g CH_2O /g X h);

$$Q = Q_{\max} \left(\frac{K_{CH_2O}^I}{K_{CH_2O}^I + CH_2O/X} \right) \times I_{EQ} \quad (7)$$

sendo: Q_{\max} o valor máximo que Q pode tomar (g CH_2O /g Ch h);

$K_{CH_2O}^I$ a constante de inibição da síntese de carboidratos quando a relação CH_2O/X é elevada (g CH_2O /g X).

$$I_{EQ} = \frac{I_0}{KI + I_0} \quad (8)$$

onde I_{EQ} é a energia luminosa (cal/cm² h).

O modelo foi resolvido numericamente com a rotina *ode45.m* do ambiente MATLAB 7 (The Mathworks Inc.).

3.1.1. Análise de Sensibilidade Paramétrica

O modelo foi submetido a uma análise de sensibilidade paramétrica para identificar os parâmetros que influenciam de forma mais significativa o comportamento das respostas do

modelo. As variáveis de estado (E) analisadas foram as concentrações de biomassa (X), clorofila (Ch) e β -caroteno ($Betacarot$).

A sensibilidade ($SensE_{(j)}$) de um parâmetro ($p_{(j)}$) para a variável de estado (E), pode ser definida pela seguinte expressão:

$$SensE_{(j)} = \frac{(tE_{(j)} - E) / \max(E, 0.0001)}{(p_{base}^{(j)} - p_{(j)}) / p_{base}^{(j)}} \quad (9)$$

onde:

$$p_{(j)} = p_{base}^{(j)} + 0.15 p_{base}^{(j)} \quad (10)$$

A Tabela 1 apresenta os máximos valores calculados de sensibilidades ao longo do cultivo, em relação a cada parâmetro. Pode-se observar que a variação de alguns parâmetros não influencia de forma significativa no resultado do modelo, enquanto parâmetros como a e b (relacionados com a salinidade do meio) afetam todos os estados. Além disso, pode-se verificar que há grande sensibilidade de β -caroteno e carboidratos a variações nos parâmetros.

As Figuras 9 a 12 apresentam as superfícies obtidas para sensibilidade paramétrica (Sensibilidade \times Parâmetros \times Tempo). A partir dos valores extremos obtidos para cada estado como pontuado nas superfícies, foi possível identificar os principais parâmetros a serem ajustados, conforme a Tabela 2.

Tabela 1: Valores extremos de sensibilidade paramétrica

PARÂMETRO	VARIÁVEL DE ESTADO			
	Biomassa	Clorofila	β -caroteno	Carboidratos
K_{Ch}	0	-0,0034	0,0001	0,0005
Q_{max}	0	0	-0,0015	-0,0101
KI	0	0	0	0
$KI1$	0	0	0	0
kCh	0	0	0	0
kW	0	0	0	0
K_{RS1}	0	0	0,0015	0
K_{RI1}	0	0	-0,0020	0
μ_{RD1}	0	0	0,4426	-0,0071
K_{RD1}	0	0	0,3287	-0,0053
K_{CH2O}	0	0	0	0
Ψ_{max}	0	-0,0034	0,0001	0,0005
K_{CH2O}^I	0	0	-0,0015	-0,0100
μ_{RS1}	0	0	-0,0047	0,0001
a	-6,3148	-0,0301	0,8925	0,4957
b	3,0776	0,0106	-0,7252	-0,2340
K_{PFC}	0	0	0	0
α	0	0	0,0037	0,0215
α'	0	0	0,0001	0,0005
m	0	0	0,0008	0,0045

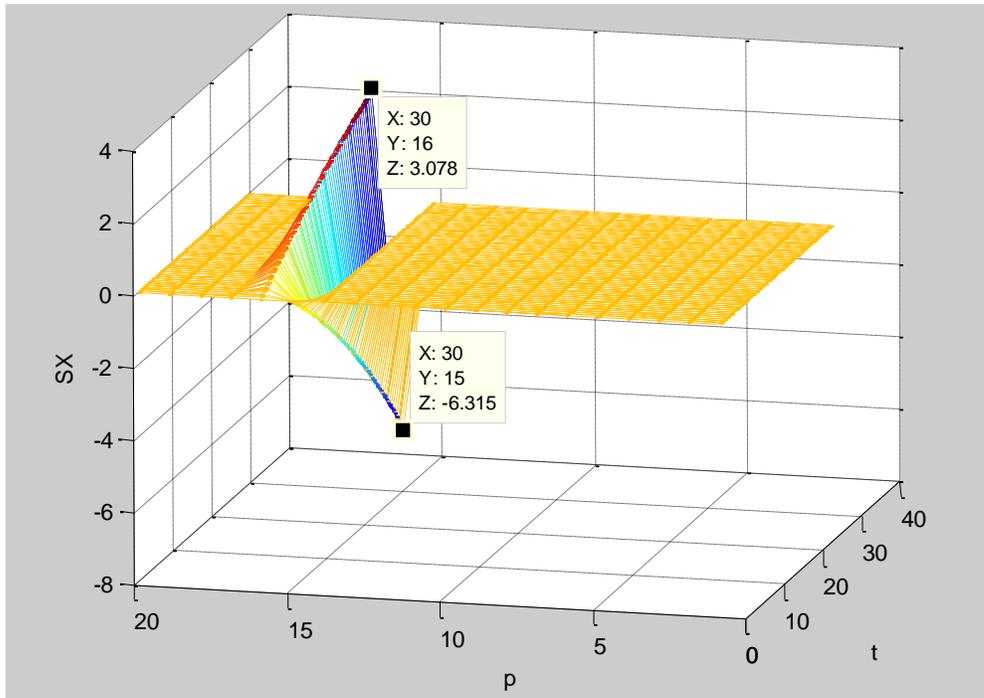


Figura 9: Sensibilidade da Biomassa

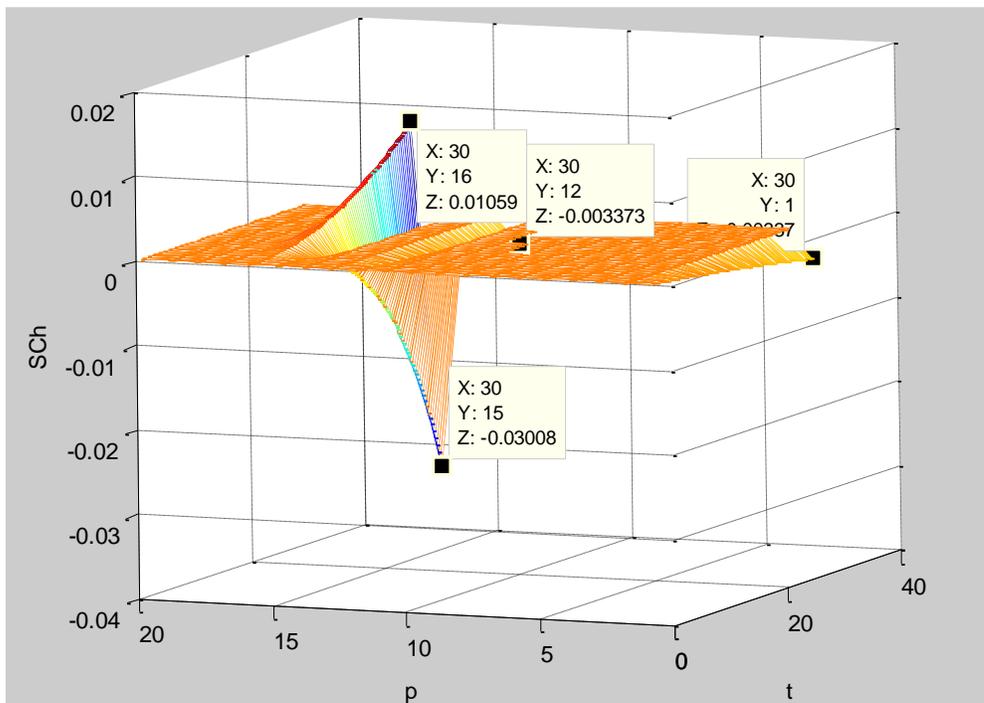


Figura 10: Sensibilidade da Clorofila

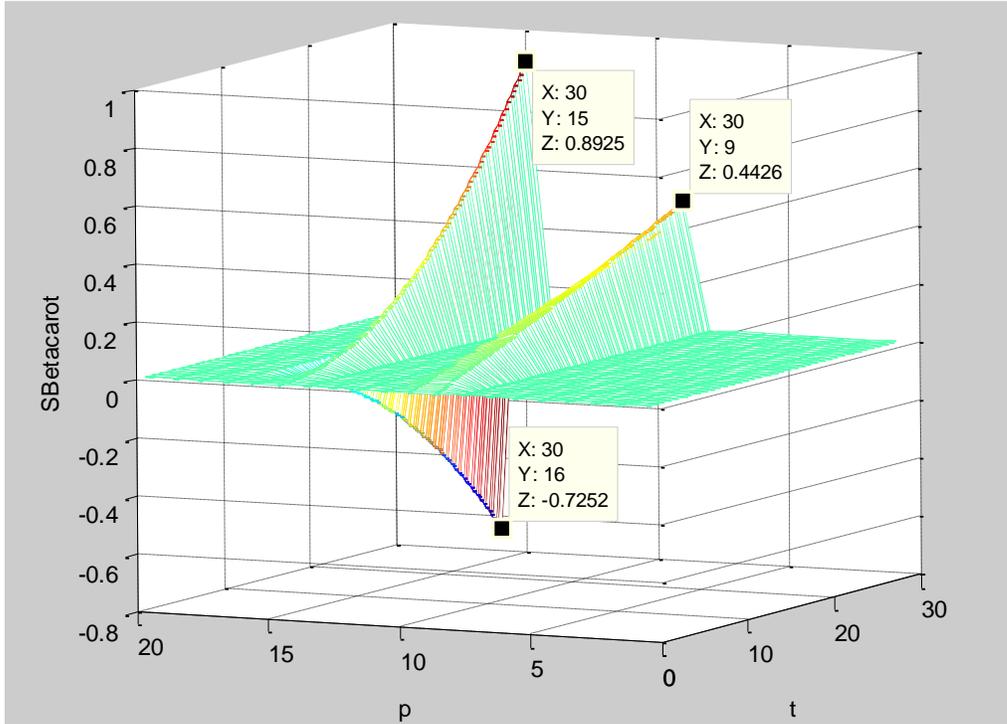


Figura 11: Sensibilidade do β -caroteno

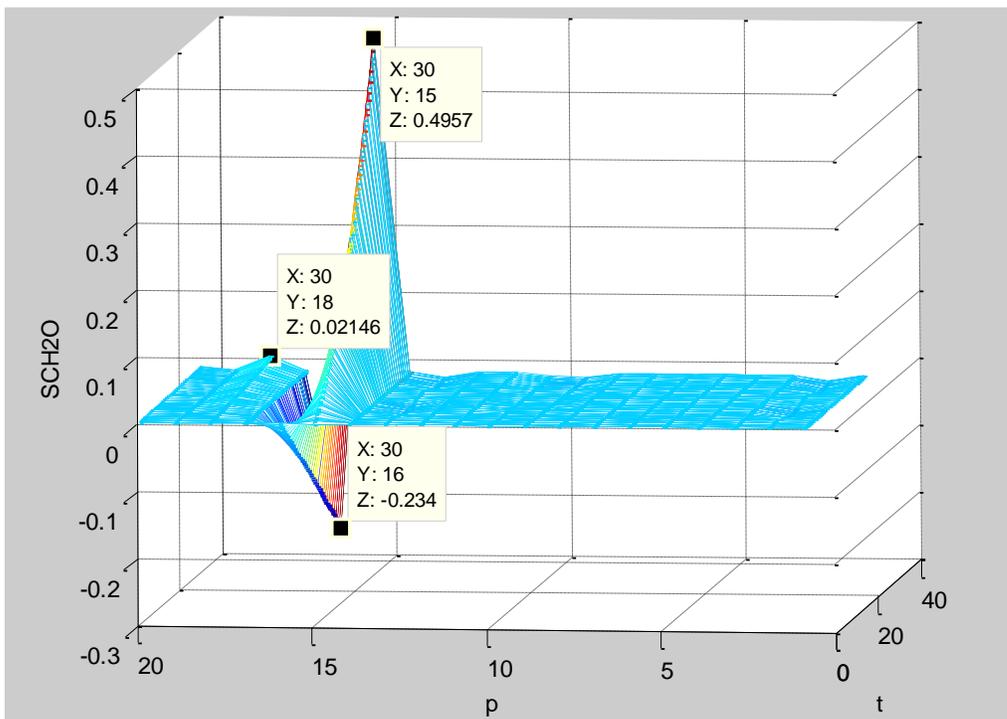


Figura 12: Sensibilidade dos Carboidratos

Tabela 2: Tabela dos parâmetros de maior influência em cada estado

RESPOSTA	PARÂMETROS MAIS SENSÍVEIS		
	Primeiro	Segundo	Terceiro
Biomassa	a	b	-
β -caroteno	a	b	μ_{RD1}
Carboidratos	a	b	K_{Ch} ; $\psi_{m\acute{a}x}$
Clorofila	a	b	α

3.1.2. Dados Experimentais

Os experimentos foram realizados por Gobbi^{28;29;30} no Laboratório de Enzimologia (E113) da Escola de Química. Os dados referem-se à avaliação das condições de cultivo da microalga *Dunaliella salina*, com a co-produção de β -caroteno (produto de alto valor agregado).

O microrganismo foi cultivado em um meio de cultivo líquido, constituído de água do mar enriquecida com nutrientes orgânicos e inorgânicos.³¹ Foi utilizada, para preparo do meio, água coletada da Lagoa de Araruama – RJ (que possui alta salinidade, 1M NaCl). As condições analisadas foram: concentração do inóculo inicial, concentração de NaCl, intensidade luminosa e adição de perfluorocarbonetos.

Para o presente estudo, foram utilizados os resultados desses experimentos com o intuito de adaptar o modelo de forma a descrever o processo. Os principais resultados são descritos nas Figuras 13 e 14.

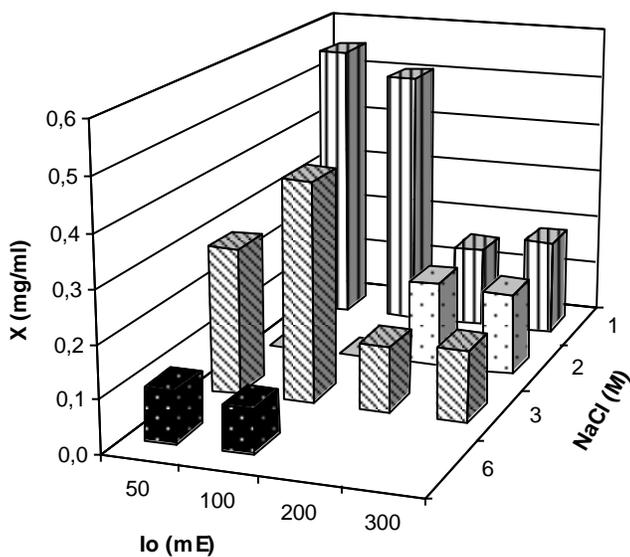


Figura 13: Crescimento de *Dunaliella salina* frente a variações de intensidade luminosa e concentração inicial de NaCl

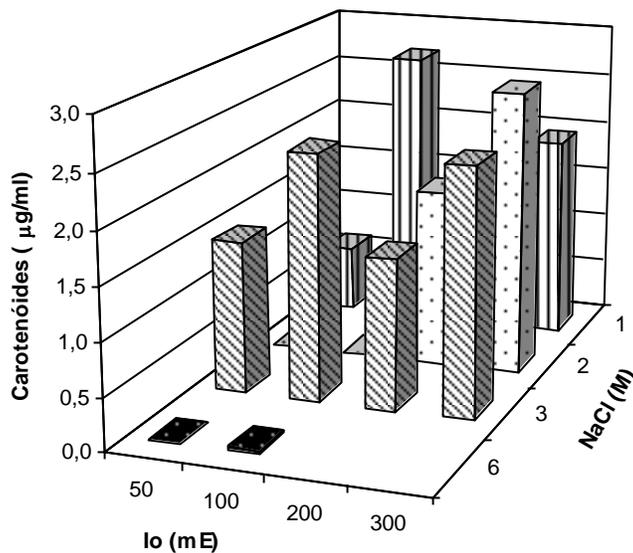


Figura 14: Produção de carotenóides totais por *Dunaliella salina* em diferentes condições de intensidade luminosa e concentração inicial de NaCl

3.1.3. Ajuste dos Parâmetros

A partir da identificação dos parâmetros mais significativos e dos dados experimentais, realizou-se o ajuste dos parâmetros ótimos de cultivo de *Dunaliella salina*, com o algoritmo de otimização Nelder & Mead (função *fminsearch.m*, MATLAB). O procedimento de ajuste envolveu a minimização do resíduo quadrático dos erros, referentes à diferença entre os dados experimentais e os valores resultantes do modelo para clorofila, biomassa e β -caroteno, de acordo com a Equação (11).

$$F = E_{Ch}^2 + E_X^2 + E_{\beta C}^2 \quad (11)$$

onde: F é a função minimizada

E_{Ch}^2 , E_X^2 e $E_{\beta C}^2$ são os erros quadráticos referentes à diferença entre os dados experimentais e os valores resultantes do modelo para clorofila, biomassa e β -caroteno, respectivamente

As variáveis de busca empregadas pelo algoritmo foram os parâmetros do modelo, de acordo com a Figura 15.

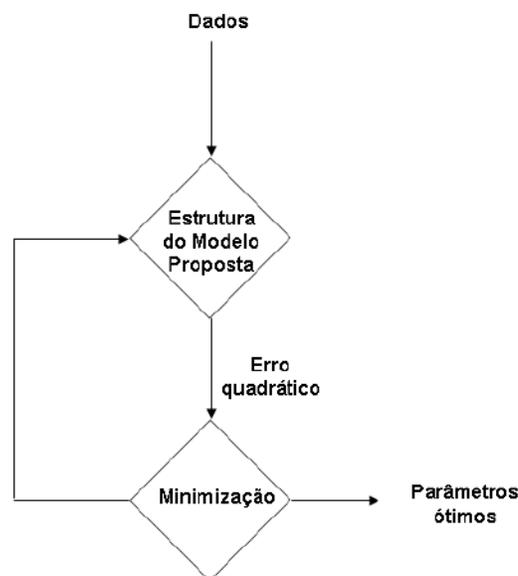


Figura 15: Ajuste de parâmetros do Modelo

3.1.4. Otimização do Processo

Consolidado o modelo, com os valores de parâmetros conforme a Tabela 3, a etapa seguinte consistiu, de acordo com o diagrama da Figura 8, em encontrar as condições operacionais ideais para se obter o melhor desempenho do processo. As variáveis de busca foram as condições operacionais – salinidade (NaCl), luminosidade (I_{0max}), concentração de PFC (PFC) e o tempo do experimento (tT), maximizando a produção de biomassa, de β -caroteno e de clorofila.

O algoritmo de otimização empregado foi, novamente, o Nelder & Mead (função *fminsearch*, MATLAB). A otimização foi conduzida para três critérios de desempenho:

- a) Maximização de biomassa
- b) Maximização de clorofila
- c) Maximização de β -caroteno

4. Resultados e Discussão

4.1. Modelo Parametrizado

Os valores ótimos dos parâmetros estão apresentados na Tabela 3, junto com os valores disponíveis na literatura ²⁷. As Figuras 16 a 18 mostram a qualidade do ajuste obtido.

Tabela 3: Parâmetros provenientes da literatura x Parâmetros otimizados

PARÂMETROS	VALORES	
	Antigos	Novos
K_{Ch}	0,005	0,022674
Q_{max}	20	0,18199
KI	0,85	18,0184
$KI1$	10	58,3779
kCh	25	3070,5211
kW	0,007	1,18
K_{RS1}	0,1	18,3699
K_{RI1}	0,25	0,65968
μ_{RD1}	0,002	0,069259
K_{RD1}	0,08	10,3143
K_{CH2O}	0,0005	0,0005575
Ψ_{max}	2,371425E-3	0,36452
K_{CH2O}^I	3,978560E-2	0,62952
μ_{RSI}	1,460649E-3	0,00030962
a	7,751488E-3	0,16208
b	1,019625E-5	0,0033713
K_{PFC}	4,493950E-5 (KS)	0,38826
α	2,3	2,2391
α'	2	2,0697
m	5,232770E-3	0,0046976

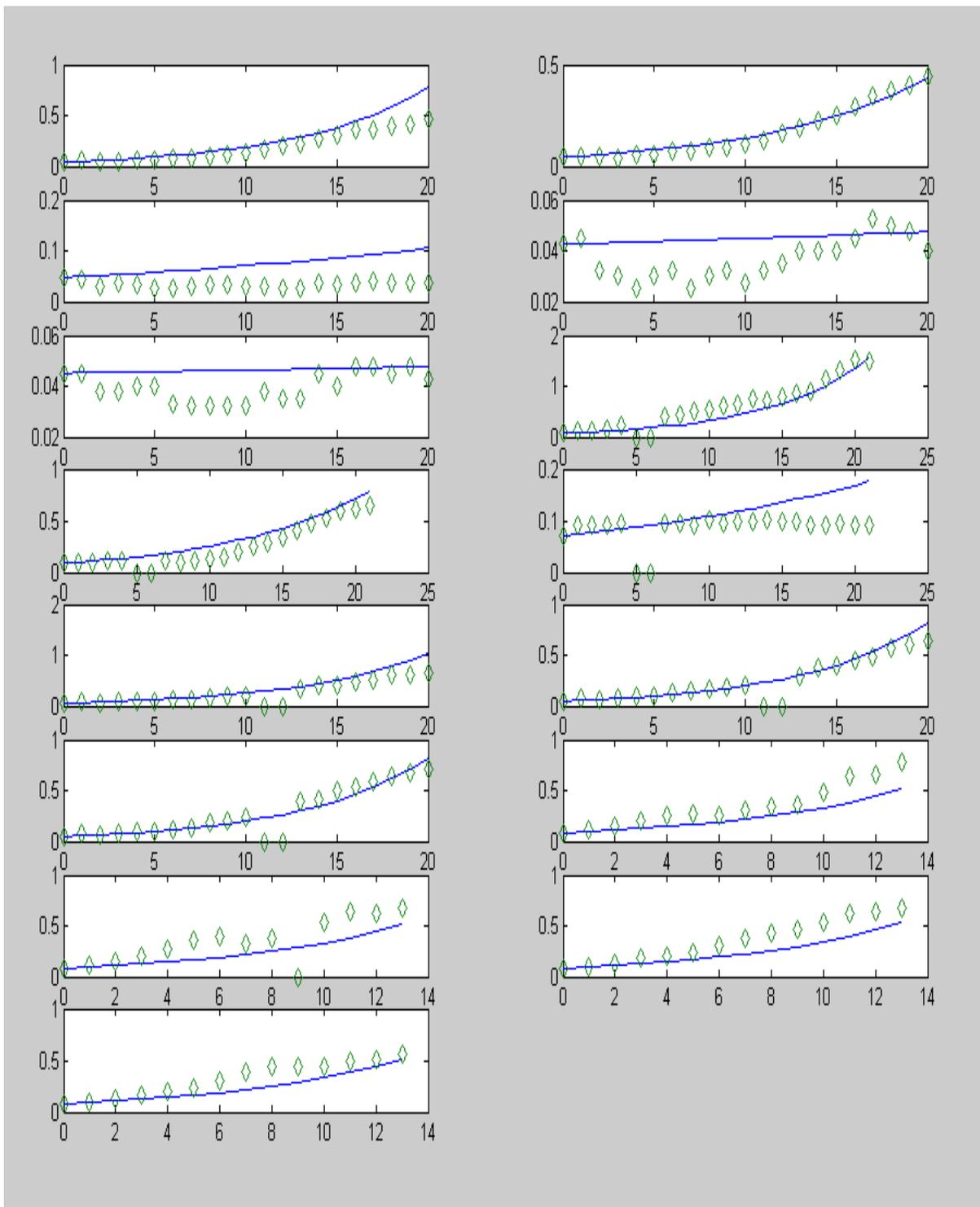


Figura 16: Ajuste dos parâmetros para a biomassa

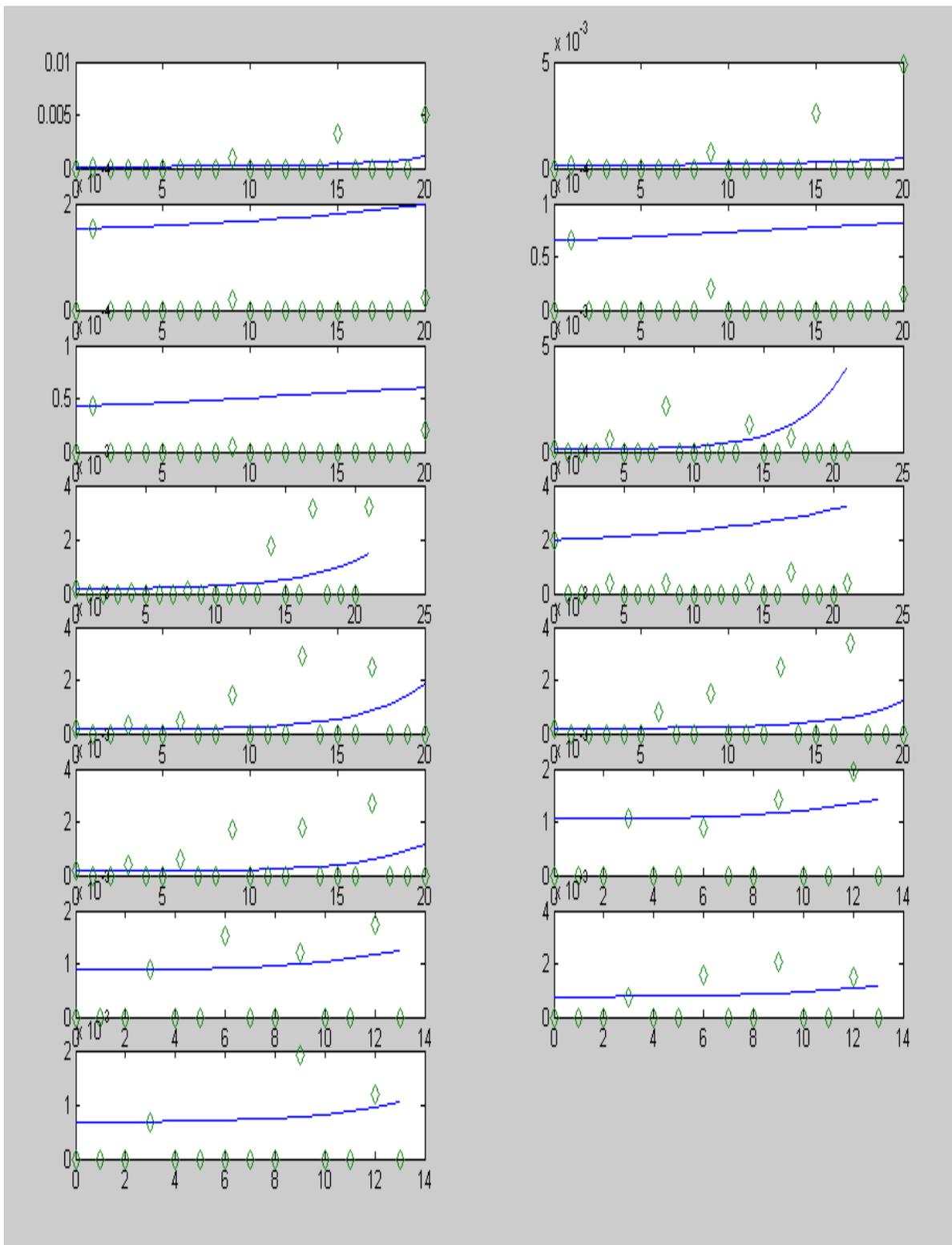


Figura 17: Ajuste dos parâmetros para a clorofila

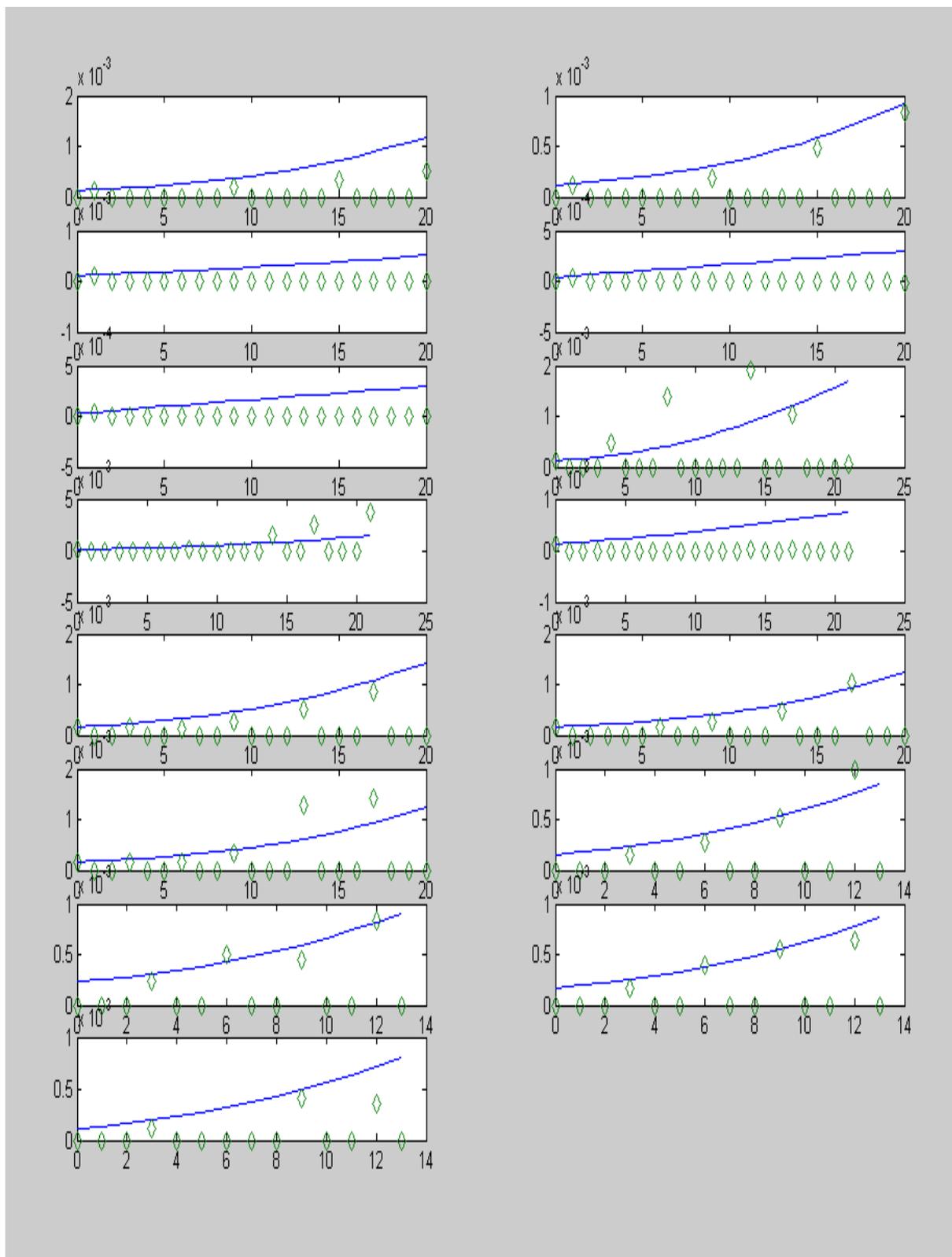


Figura 19: Ajuste dos parâmetros para o β -caroteno

4.2. Otimização

A Tabela 4 apresenta as condições ótimas de operação obtidas na etapa de otimização de acordo com os três critérios de desempenho: produtividades de biomassa, clorofila e β -caroteno, respectivamente. As Figuras 19, 20 e 21 apresentam os perfis temporais para os três critérios de desempenho empregados, respectivamente: a) Produtividade de Biomassa; b) Produtividades de Clorofila e c) Produtividade de β -Caroteno.

Tabela 4: Condições Operacionais Ótimas

CONDIÇÕES OPERACIONAIS	VALORES ÓTIMOS		
	Biomassa	Clorofila	β -caroteno
Salinidade (mols de NaCl)	$9,134 \cdot 10^{-9}$	0,0041	0,0023
Luminosidade (cal/cm ² /dia)	81,75	20,40	3041,10
Concentração de PFC (%)	0,0010	0,0003	0,1853
Duração do Experimento (dias)	17.8	39.1	16 (fixo)

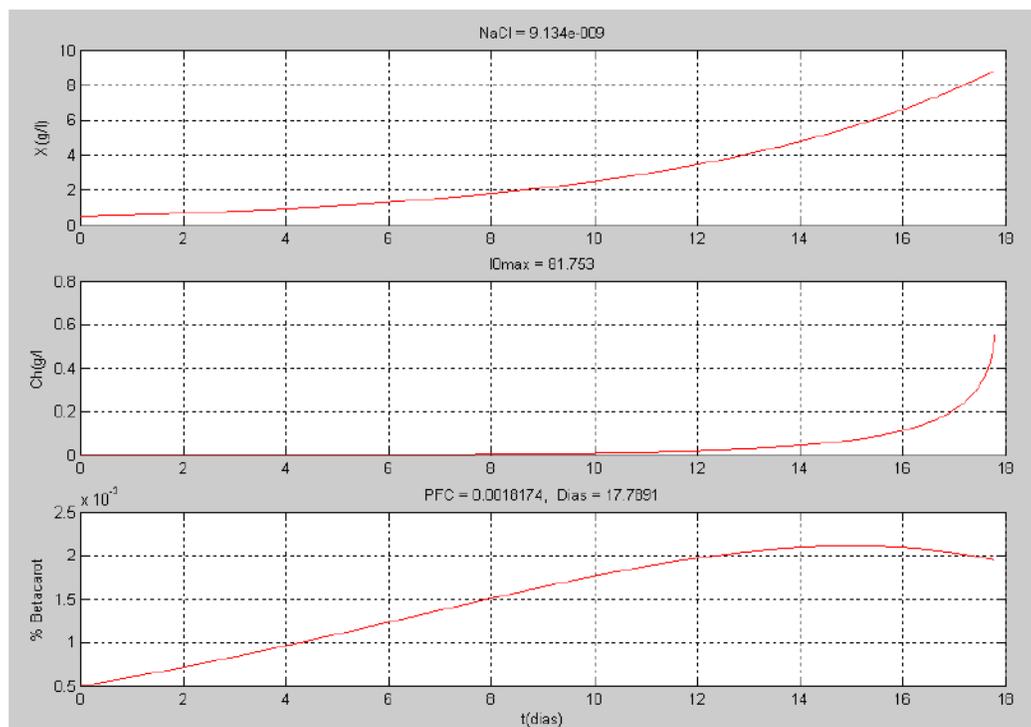


Figura 19: Condições ótimas para otimização da produção de biomassa.

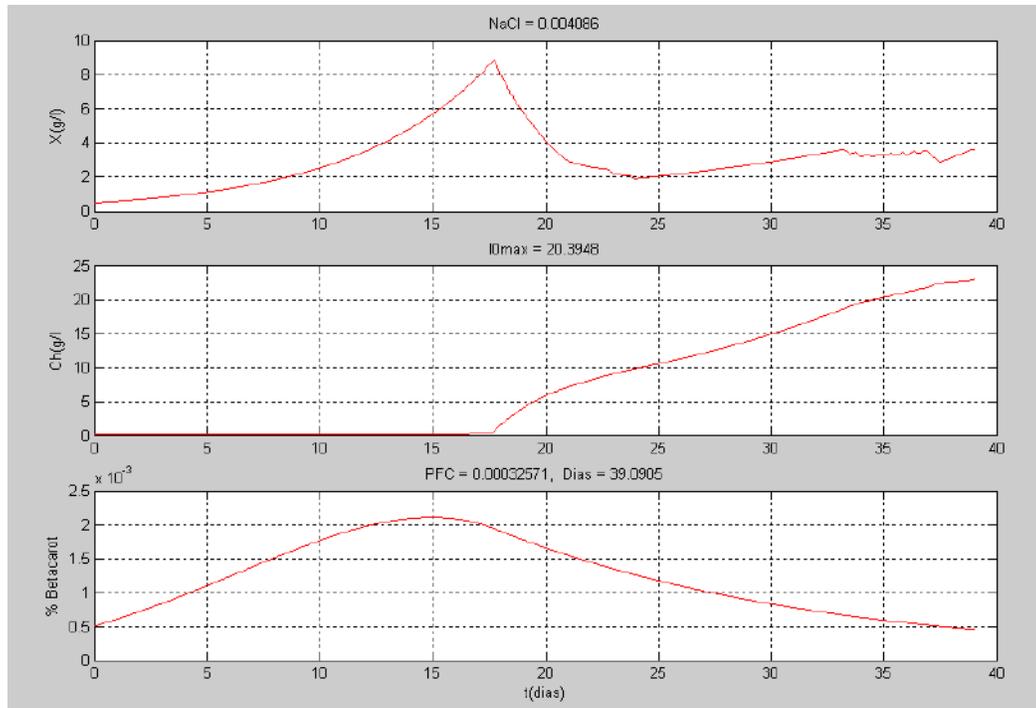


Figura 20: Condições ótimas para otimização da produção de clorofila.

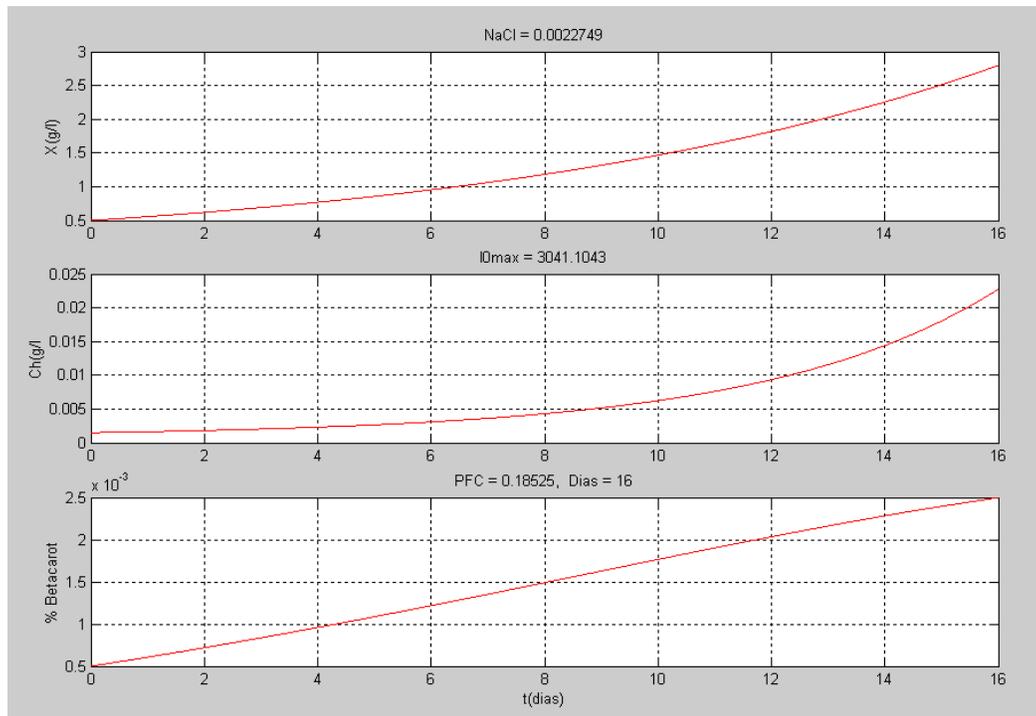


Figura 21: Condições ótimas para otimização da produção de β -caroteno.

4.3. Discussão dos Resultados

Conforme visto na análise de sensibilidade paramétrica, pode-se afirmar que os parâmetros relacionados à salinidade influenciam de forma significativa nas respostas do modelo. Analogamente, na otimização do cultivo, a salinidade variou consideravelmente de acordo com o objetivo de produção, sendo o maior valor requerido para maximizar produção de clorofila. A maximização da produção de β -caroteno requer maior intensidade luminosa, conforme antecipado já que este pigmento tem função de fotoproteção. Adicionalmente, a produção de β -caroteno necessita, segundo o modelo, uma maior concentração de PFC.

A Tabela 5 mostra os resultados de produtividade para as três respostas do modelo (biomassa, clorofila e β -caroteno) sob os três critérios de desempenho empregados.

Tabela 5: Respostas do processo sob os três critérios de desempenho empregados.

CRITÉRIOS DE DESEMPENHO	RESPOSTAS PREDITAS PARA O PROCESSO		
	Biomassa (g/ℓ/dia)	Clorofila (g/ℓ/dia)	β -caroteno (%/dia)
Produtividade de biomassa (g/ℓ)	0,458	$7,4 \times 10^{-2}$	0,175
Produtividade de clorofila (g/ℓ)	0,352	0,46	$1,4 \times 10^{-3}$
Produtividade de β -caroteno (%)	$1,15 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-5}$	$1,56 \times 10^{-4}$

Nota-se que os objetivos apresentam conflitos: a maximização de biomassa (necessária para maximizar a captura de CO_2 , única fonte de C para crescimento) e a produção de β -caroteno não respondem da mesma forma às condições de operação: maximizar a produção de β -caroteno requer condições de estresse que inibem o crescimento celular.

5. Proposta de Fluxograma

Com o objetivo de orientar desenvolvimentos futuros visando à captura de CO₂ e produção de β-caroteno, foi desenvolvido, em caráter preliminar e exploratório, um fluxograma de produção. Na proposta, o cultivo da alga é conduzido em fotobiorreator, e não em lagoas, onde ocorre a captura de CO₂ e produção de β-caroteno. A produção é conduzida em modo batelada, ao final da qual o produto resultante sofre processo de separação, por decantação, segregando a biomassa do meio de cultura. A extração do β-caroteno é conduzida por extração supercrítica.

A Figura 22 apresenta o esquema de um aparato utilizado para tal processo, onde CO₂ líquido proveniente de um cilindro (1) é comprimido com uma bomba (5) e pré-aquecido em um trocador de calor (9) antes de atingir as células de extração (10) e (11). As células são imersas em um banho de água (16). A pressão do sistema é controlada por um regulador de pressão (8) e medida por um manômetro tipo Bourdon (7). A alga é inserida dentro do extrator ocupando apenas uma parte dele. A parte superior do reator é preenchida com lã de vidro para evitar que o material extraído saia do extrator.

A extração de compostos de microalgas depende da densidade do fluido supercrítico, da temperatura e pressão de extração. Depois da extração dos compostos o CO₂ é expandido até pressão atmosférica através de uma válvula micrométrica (12), aquecido até a temperatura de um banho de água. Nesta pressão, os compostos extraídos são praticamente insolúveis em CO₂ e são coletados em um tubo em U de vidro resfriado (13). O fluxo de gás é monitorado por um rotâmetro (14) e o volume total de gás é medido com um borbulhador (15).

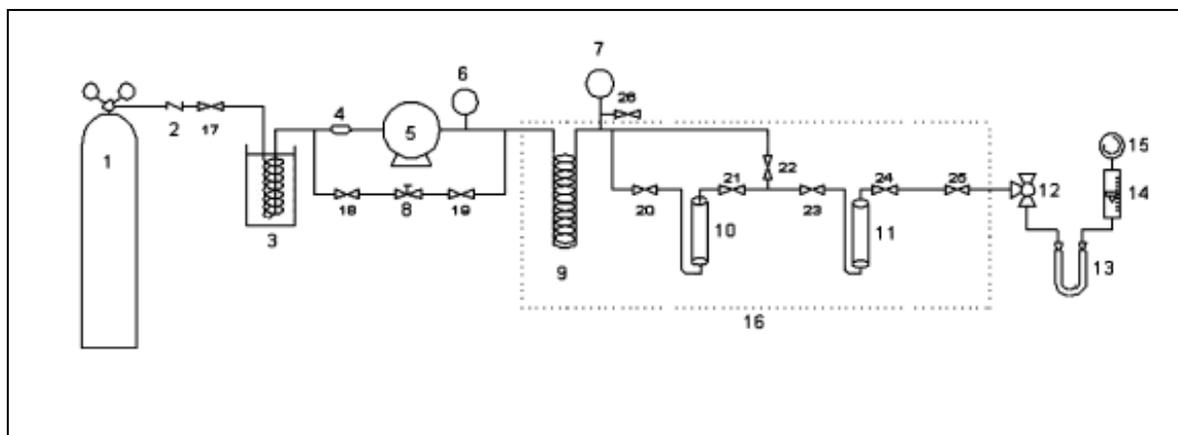


Figura 22: Aparato para a extração supercrítica de β -caroteno

Para contemplar um destino para a quantidade de biomassa formada, sugere-se processo de fermentação para a produção de etanol. Para tal a biomassa deve ser tratada por processo de hidrólise (ácida ou enzimática). Ressalta-se que a produção de etanol libera CO_2 , o que reduz o crédito de seqüestro de carbono, objetivo do cultivo algal.

Na Figura 23 é esquematizado o processo de captura de CO_2 e produção de β -caroteno, envolvendo o cultivo da microalga e tratamento dos produtos e sub-produtos.

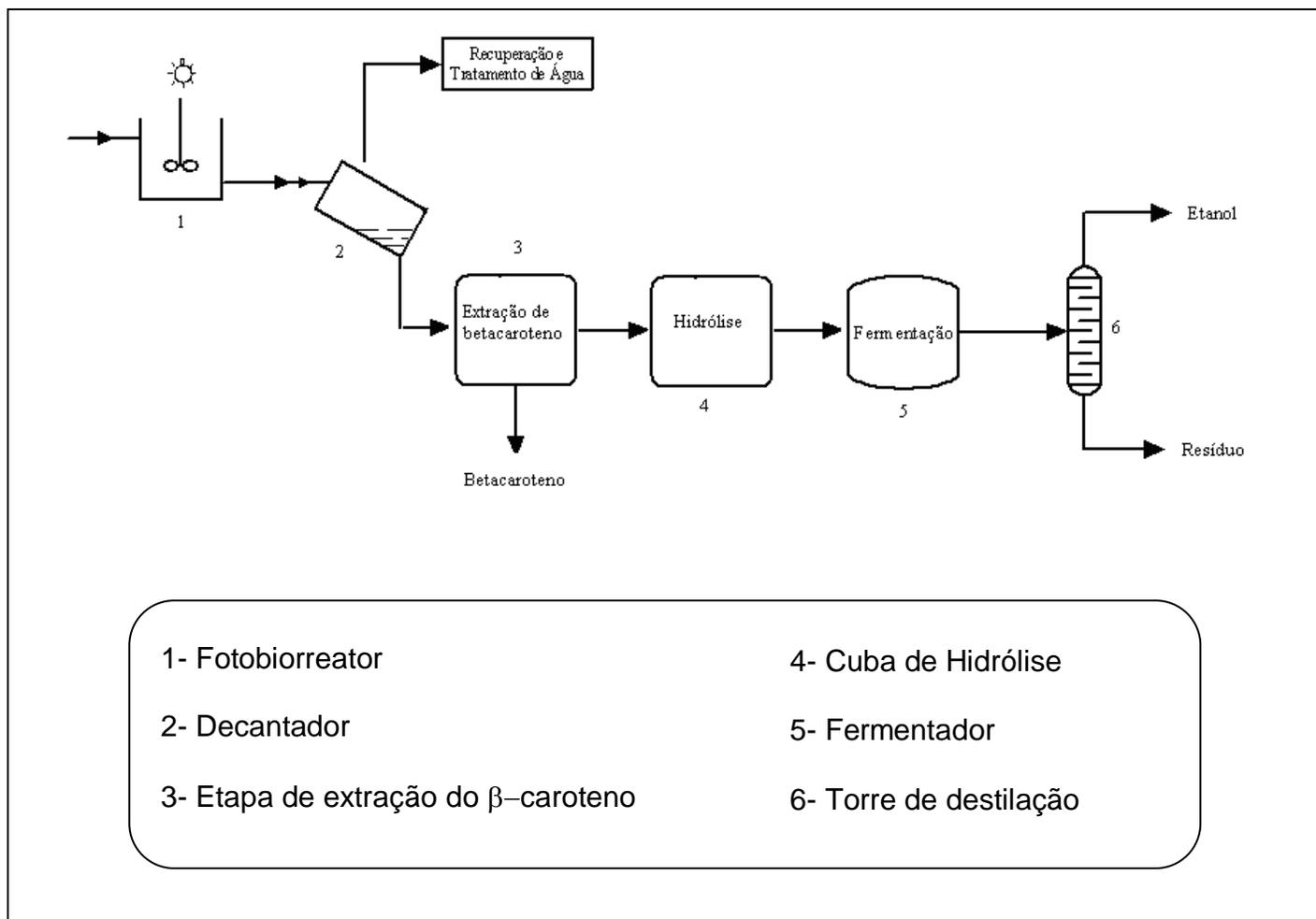


Figura 23: Fluxograma proposto para o processo.

Para que o fluxograma proposto neste projeto fosse melhor desenvolvido e analisado, deveria ser considerada a execução de tarefas mais aprofundadas como dimensionamento dos equipamentos requisitados e das vazões ótimas de projeto, bem como um estudo de viabilidade econômica, que não puderam ser contemplados neste projeto.

6. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Foi desenvolvido um modelo dinâmico para simulação de cultivo algal. O modelo incorpora como entradas Luminosidade e Salinidade. É facultada também a simulação do impacto da adição de PFC. Como respostas, o modelo contempla produção de biomassa, produção de clorofila e de β -caroteno.

Para expansão da capacidade preditiva do modelo, sugere-se para desenvolvimentos futuros:

- a) incorporar o equilíbrio CO_2 – água, com influência de salinidade e pH. Esta expansão do modelo permitirá a contabilidade de carbono sequestrado;
- b) ampliar a base experimental utilizada no ajuste do modelo para diferentes identidades químicas de PFCs, e diferentes concentrações de CO_2 na corrente gasosa admitida no fotobiorreator;
- c) ampliação de escala dos experimentos, contemplando, inclusive, a iluminação natural; e
- d) Ampliar a monitoração do processo para incluir dados transientes de pH, Oxigênio dissolvido, CO_2 dissolvido na fase aquosa, entre outros.

Condições experimentais varrendo uma maior faixa de salinidade e luminosidade devem ser empregadas para ajuste mais adequado do modelo ao cultivo de *Dunaliella salina*.

Por último, verificado o conflito entre os objetivos de seqüestro e o de produção de pigmentos, sugere-se que uma cepa de crescimento mais rápido seja empregada e avalie-se a produção de lipídeos para uso em processo de produção de biodiesel.

7. Bibliografia

- 1- Anônimo, extraído de www.planosdiretores.com.br, Dezembro de 2005
- 2- Anônimo, extraído de pt.wikipedia.org, Dezembro de 2005.
- 3- Anônimo, extraído de www.centroclima.org.br, Dezembro de 2005.
- 4- GALE, J. Overview of CO₂ emission sources, potencial, transport and geographical distribution of storage possibilities. IPCC workshop on carbon capture and storage.
- 5- RIBEIRO, W.C. Mudanças Climáticas, Realismo e Multilateralismo. (www.cibergeo.org/agbnacional/terralivre18/wagner.pdf), 2002.
- 6- Anônimo, extraído de www.abong.org.br, 2005.
- 7- Anônimo, extraído de www.conpet.gov.br, 2005.
- 8- DOE – U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, OFFICE OF SCIENCE OFFICE OF FOSSIL ENERGY. Carbon Sequestration Research and Development, (www.ornl.gov/carbon_sequestration/), 1999.
- 9- HERZOG, H.; GOLOMB, D. Carbon Capture and Storage From Fossil Fuel Use. Contribution to Encyclopedia of Energy, 2004.
- 10- KO, D.; SIRIWARDANE, R.; BIEGLER, L.T. Optimization of a Pressure-Swing Adsorption Process Using Zeolite 13x for CO₂ Sequestration. Ind. Eng. Chem. Res., v.42, p. 339-348, 2003.
- 11- WILLIAMS, R. Major Roles for Fossil Fuels in an Environmentally Constrained World, Sustainability in Energy Production and Utilization in Brazil:the Next Twenty Years, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, Brasil 18-20 Fev., 2002.
- 12- HAUGEN, A. H., EIDE, L. I. CO₂ CAPTURE AND DISPOSAL: THE REALISM OF LARGE SCALE SCENARIOS. Energy Convers. Mgmt vol. 37, n^{os} 6-8, 1061-1066, 1996.

- 13- PENG, C. Amelioration of Greenhouse Effect in Southern California: Carbon Dioxide Sequestration By Algae, Southern California Studies Center , University of Southern California, 1997.
- 14- NAKAMURA, T. *et al.* Capture and Sequestration of CO₂ From Stationary Combustion Systems by Photosynthesis of Microalgae. (01/carbon_seq/p15.pdf), 1999.
- 15- LIN, Y.H.; LEU, J.Y.; LAN, C.R., LIN, P.P.; CHANG, F.L. Kinetics of inorganic carbon utilization by microalgal biofilm in a plate photobioreactor. *Chemosphere*, 53, 779-787, 2003.
- 16- PEDRONI, P.; BENEMANN, J. Microalgae for Greenhouse Gas Abatement.. *TPoint* 1, 2003.
- 17- OLAIZOLA, M. Commercial developmente of microalgal biotechnology: from the test tube to the marketplace. *Biomolecular Engineering*, 20, 459-466, 2003.
- 18- CASWELL, M.; ZILBERMAN, D. Algoculture
- 19- HENRIQUES, N. M.; NAVALHO, J.C.; CANCELA, M.L. *Dunaliella*: uma fonte natural de β -caroteno com potencialidades de aproveitamento biotecnológico. *Boletim de Biotecnologia*, nº 61, 1998.
- 20- JAHNKE, L. Massive carotenoid accumulation in *Dunaliella bardawil* induced by ultraviolet-A radiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 48, 68-74, 1999.
- 21- LEÓN, R.; MARTÍN, M.; VIGARA, J.; VILCHEZ, C.; VEGA, J.M. Microalgae mediated photoproduction of β -carotene in aqueous-organic two phase systems. *Biomolecular Engineering*, 20, 177-182, 2003.
- 22- MENDES, R. L.; NOBRE, B. P.; CARDOSO, M. T.; PEREIRA, A.P.; PALAVRA, A.F. Supercritical Carbon Dioxide Extration of Compounds with Pharmaceutical Importance from Microalgae. *Inorganica Chimica Acta*, v.356, 328-334, 2003.

- 23- GHIRARDI, M.L.; KOSOUROV, S.; TSYGANKOV, A.; SEIBERT, M. Two-phase Photobiological Algal H₂-production System. Proceedings of the 2000 DOE Hydrogen Program Review, 2000.
- 24- GHIRARDI, M.L.; SEIBERT, M. Algal Systems for Hydrogen Photoproduction, 2003.
- 25- Anônimo, extraído de www1.eere.energy.gov/biomass/ethanol.html, 2006
- 26- Anônimo, extraído de www.biodieselbr.com/energia/alcool/metanol-biomassa.htm, 2006.
- 27- ENES, I.; SARAIVA, P. Optimization of Operating Strategies in b-carotene Microalgae Bioreactors, Computers Chem. Enging, vol. 20, pp.S509-S514, 1996.
- 28- GOBBI, C.N.; ARAÚJO, O.Q.F.; COELHO, M.A.Z. Emprego de perfluorobenzeno no crescimento da microalga *Dunaliella salina*. Trabalho apresentado no XXIII Congresso Brasileiro de Microbiologia , em novembro de 2005.
- 29- GOBBI, C.N.; ARAÚJO, O.Q.F.; CHALOUB, R.M.; COELHO, M.A.Z. EFEITOS DA LUZ E DA SALINIDADE NA INDUÇÃO DA CAROTENOGÊNESE EM *Dunaliella salina* (CHLOROPHYTA). Trabalho apresentado no XI Congresso Brasileiro de Ficologia, em março de 2006.
- 30- GOBBI, C.N.; ARAÚJO, O.Q.F.; CHALOUB, R.M.; COELHO, M.A.Z. PRODUÇÃO DE CAROTENÓIDES por *Dunaliella salina* EM FOTOBIOREATOR. Trabalho a ser apresentado no XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), em setembro de 2006.
- 31- GUILLARD, R. R. L. 1975. Culture of phytoplankton for feeding marine invertebrates In: Culture of Marine Invertebrate Animals, ed. W.L. Smith and M.H. Chanley, New York, p. 29-60.