



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

DARLAN AZEVEDO PEREIRA

Controle da temperatura e irradiância em fotobiorreatores
de placas planas para o cultivo de microalgas

Orientadores:

Prof. Dr. Emerson Andrade Sales

Prof.^a Dra. Louisa Wessels Perelo

Salvador 2014

DARLAN AZEVEDO PEREIRA

**CONTROLE DA TEMPERATURA E IRRADIÂNCIA EM
FOTOBIORREACTORES DE PLACAS PLANAS PARA O
CULTIVO DE MICROALGAS**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Industrial.

Orientadores: Prof. Dr. Emerson Andrade Sales

Prof.^a Dra. Louisa Wessels Perelo

SALVADOR

2014

-
- P436 Pereira, Darlan Azevedo
Controle da temperatura e irradiância em
fotobiorreatores de placas planas para o cultivo de
microalgas. / Darlan Azevedo Pereira. - Salvador,
2014.
113 f. : il. color.
Orientadores: Prof. Dr. Emerson Andrade Sales e
Prof.^a Dra. Louisa Wessels Perelo.
Tese (doutorado) - Universidade Federal da Bahia.
Escola Politécnica, 2014.
1. Microalgas. 2. Compósitos. 3. Temperatura. 4.
Cultivo. I. Sales, Emerson Andrade. II. Universidade
Federal da Bahia. III. Título.

CDD : 670.42

"CONTROLE DA TEMPERATURA E IRRADIÂNCIA EM FOTOBIORREACTORES DE PLACAS PLANAS PARA O CULTIVO DE MICROALGAS"

Darlan Azevedo Pereira

Tese submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em Engenharia Industrial.

Examinada por:

Prof. Emerson Andrade Sales, D.Sc.
Doutorado em Engenharia Química pela Université de Paris Diderot (1996)
Universidade Federal da Bahia - UFBA

Prof.^a Louisa Wessels Perelo, D.Sc.
Doutorado em Ciências Naturais pela Technische Universität München (2003)
Universidade Federal da Bahia - UFBA

Prof. Eduardo Bessa Azevedo, D.Sc.
Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2003)
Universidade de São Paulo - USP

Prof. Sérgio Machado Corrêa, D.Sc.
Doutorado em Físico-Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2003)
Universidade Estadual do Rio de Janeiro - UERJ

Prof.^a Edna dos Santos Almeida, D.Sc.
Doutorado em Ciências pela Universidade Estadual de Campinas (2004)
Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC-BA

Prof.^a Nadia Mamede José, D.Sc.
Doutorado em Ciências pela Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP (2002)
Universidade Federal da Bahia - UFBA

Prof.^a Suzana Telles da Cunha Lima, D.Sc.
Doutorado em Biologia Vegetal pela Universidade Estadual de Campinas (1999)
Universidade Federal da Bahia - UFBA

A minha família.

AGRADECIMENTOS

Os primeiros agradecimentos são para aqueles que fazem parte da minha história desde muito tempo. Aos amigos e professores que me inspiram e servem de exemplo, saibam, em tudo o que eu alcançar profissionalmente, vocês serão reconhecidos: Sérgio Corrêa Machado, Eduardo Bessa Azevedo, Alexandre Torres, Elaine Torres e Virgínia Ferreira Grillo.

Aos professores que recentemente passaram a fazer parte da minha vida e contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, recebam meus profundos agradecimentos por compartilharem seu conhecimento: Emerson Andrade Sales, Asher Kiperstok First e Nádia Mamede José.

Com aqueles que, como eu, iniciaram a descoberta do Brasil tendo a Bahia como primeira parada, aqui divido minha satisfação do trabalho concluído tendo-os como amigos e companheiros. Obrigado Cintia Jesus Almeida, Denise Rivera Tenenbaum, Louisa Wessels Perelo, Louise Lins de Souza, Orlando Jorqueira, Pedro A. Cabral e Sonia Milena Villamizar Gómes.

Aos velhos amigos pelos quais tenho um carinho especial, agradeço pela força e incentivo registrando aqui seus nomes para a eternidade: António Carlos Alves Soares, Jobdson Rios dos Santos, Lia Gurgel Tavares, Maria Cristina Ferreira Viana, Vilson Bedim Viana e Saowanya Laohapranon.

Por último, venho agradecer àqueles cujo valor e representação na minha vida são imensuráveis. Sei que os terei sempre ao meu lado, obrigado à família Azevedo Pereira: Mirete, Dirceu, Danielle e Darliene.

Simple is beautiful .

Albert Einstein

RESUMO

A temperatura do meio de cultura e a irradiação solar são os principais fatores que necessitam de controle para viabilizar um cultivo de microalgas em escala industrial. Esses dois parâmetros possuem uma relação direta e podem causar diferentes efeitos na produção de biomassa desde a redução na taxa específica de crescimento das microalgas até a morte celular. O objetivo deste trabalho é propor o desenvolvimento de um compósito polimérico para controle da irradiância e da temperatura no cultivo de microalgas. Esse trabalho é dividido em duas etapas. A primeira etapa consiste na avaliação de um modelo mecanicista para predição da temperatura do meio de cultura, com o objetivo de estudar as variáveis que mais impactam na resposta do modelo. Os resultados desse trabalho indicam que três parâmetros afetam significativamente a temperatura do meio de cultura, são esses: a transmitância do material das placas, a distância entre as placas e o sobreamento do fotobiorreator. A segunda etapa foi baseada nos resultados da avaliação desse modelo e propõe o desenvolvimento de um compósito polimérico termo isolante para a construção de fotobiorreatores de forma a reduzir a irradiação solar incidente, reduzir a transmitância do material e a condutividade térmica das placas. Dois diferentes materiais para compor esses compósitos foram testados com diferentes concentrações: as microesferas ocas de vidro e grânulos de poliestireno expandido. Os resultados para os compósitos com microesferas ocas de vidro indicam que as cargas de diferentes massas específicas produziram um efeito semelhante na redução dos picos de temperatura do meio de cultura quando aplicadas em uma concentração de 0,6% vol.. Para o poliestireno expandido o resultado mais significativo foi com 6,0% vol. usando grânulos de 1,0 mm e 12,5% vol. usando grânulos de 2,0 mm. O impacto na taxa específica de crescimento da microalga *Chlorella pyrenoidosa* foi avaliado em uma modelagem. Os resultados para fotobiorreatores com as microesferas ocas de vidro indicam um aumento de 37% na taxa de crescimento específica e uma redução no pico de temperatura em até 9°C. Para os compósitos com poliestireno expandido, a redução máxima na temperatura do cultivo foi de 6°C e o aumento na taxa específica de crescimento da espécie *Chlorella pyrenoidosa* foi de 32%. Para ambos compósitos testados a redução na condutividade térmica não foi significativa quando comparada com o impacto na redução da temperatura devido à transmitância do material. Esses resultados comprovam a tese de que um material compósito pode ser desenvolvido para atender as demandas comerciais, tecnológicas e ambientais para a viabilização de um cultivo em larga escala de microalgas.

Palavras-chave: Balanço térmico, biomassa, compósitos poliméricos, bioenergia.

ABSTRACT

The culture medium temperature and the solar irradiation are the main factors that needs to be controlled in microalgae cultivation systems. Temperature and solar irradiation can vary significantly during the day. These two parameters, temperature and irradiation, are strongly related and may affect biomass production by reducing the specific growth rate or even leading to cell death. The goal of this work is to propose a composite polymer to photobioreactor construction to control the irradiance reaching the reactor and the culture medium temperature of a microalgae culture. This work can be divided into two stages. The first one consists of the assessment of a mechanistic model for culture medium temperature control that was adapted to a flat plate photobioreactors. The objective was to identify the input variables of the mechanistic model that influence the most the culture medium temperature. The results show that the major influence on the broth temperature is that from the reactor wall and the shading factor, both related to the direct and reflected solar irradiation. Other parameter which play an important role on the temperature is the distance between plates. The second stage was based on the results from the first study and suggest the development of thermo isolating polymer composite for photobioreactor construction. Two different materials were tested in the composites: hollow glass microspheres and expanded polystyrene pellets. The transmittance and the thermal conductivity of the hollow glass microspheres and expanded polystyrene composite materials were analyzed. The results were tested in a model to predict the broth temperature and the growth rate of the microalgae species *Chlorella pyrenoidosa* as a function of temperature and irradiance. The addition of 1.3 and 0.6 vol.% of HGM lead to an increase in the growth rate of up to 37% and a reduction in the broth temperature up to 9°C, and the addition of 6.0 vol.% of expanded polystyrene pellets of a 1.0 mm diameter or 12.5 vol.% of expanded polystyrene pellets of a 2.0 mm diameter led to a reduction in the broth temperature of up to 6 °C and an increase in the growth rate of up to 32%. However, a decrease in the thermal conductivity of the photobioreactor wall did not result in a significant reduction in the broth temperature for both composite polymers tested. This supports the hypothesis that a polymer composite can be developed to supply the economical, technological and environmental demand of a large scale outdoors microalgae production.

Keywords: Heat Balance, biomass, polymeric composites, bioenergy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Relação entre os principais parâmetros que afetam a produtividade.....	Pág. 08
Figura 2.2 - Espectro da radiação fotossintética ativa num simulador para irradiância diária	Pág. 10
Figura 2.3 - Faixas de temperatura global e destaque para zonas favoráveis à produção de biomassa algal.....	Pág. 11
Figura 2.4 - Representação dos principais sistemas fechados para o cultivo de microalgas.	Pág. 16
Figura 2.5 - Representação esquemática da dependência da taxa específica de crescimento em função da intensidade da irradiação.....	Pág. 17
Figura 2.6 - Princípio da atenuação da intensidade luminosa.....	Pág. 19
Figura 2.7 - Fotobiorreator de placas da Subitec.....	Pág. 20
Figura 2.8 - Fotobiorreator desenvolvido pela Solix Biofuels: (a) esquema básico da planta; (b) água como suporte do reator.....	Pág. 20
Figura 2.9 - Fotobiorreator desenvolvido pela Proviron.....	Pág. 21
Figura 2.10 - Fotobiorreator tubular periodicamente sombreado proposto por Liao et al. (2014).....	Pág. 22
Figura 3.1 - Representação esquemática do fotobiorreator e do fluxo de calor considerado no balanço, proposto por Béchet et al. (2010).....	Pág. 32
Figura 4.1 - Principais efeitos da temperatura do meio (T_{\min} e T_{\max}) do planejamento fatorial de dois níveis.....	Pág. 42
Figura 4.2 - Principais valores para os parâmetros testados e temperatura máxima do fotobiorreator.....	Pág. 42
Figura 4.3 - Variação da temperatura do meio de cultura para (a) fator de sombreamento na faixa 0,2–1,0, (b) transmitância da parede reator na faixa de 0,2–0,9 e (c) a distância entre as placas reator na faixa de 0,03–0,2 m.....	Pág. 43
Figura 5.1 - Resultados de transmitância dos compósitos PR HGM.....	Pág. 61
Figura 5.2 - Os resultados de simulação para a temperatura de meio (a, c, e, g) e taxa de crescimento específico (b, d, f, h).....	Pág. 66
Figura 6.1 - Resultados da simulação (a) e dados experimentais (b) para temperatura do meio de cultura.....	Pág. 82
Figura 6.2 - Resultados da simulação para a taxa específica de crescimento.....	Pág. 84

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Comparação das características das diferentes condições de cultivo.....	Pág. 05
Tabela 2.2 - Alguns produtos a partir das microalgas.....	Pág. 06
Tabela 2.3 - Algumas espécies cultivadas comercialmente e respectivos produtos de interesse.....	Pág. 07
Tabela 2.4 - Comparação das temperaturas ideais de cultivo e taxa de absorção de CO ₂ descritas na literatura.....	Pág. 09
Tabela 2.5 - Parâmetros básicos: fórmulas e unidades.....	Pág. 13
Tabela 2.6 - Comparação qualitativa entre os sistemas de cultivo.....	Pág. 14
Tabela 4.1 - Parâmetros e variáveis constantes e seus respectivos valores para o método DOE.....	Pág. 39
Tabela 4.2 - Descrição dos fluxos de calor e principais parâmetros de entrada correlacionados.....	Pág. 40
Tabela 4.3 - Valores estimados para taxa específica de crescimento, segundo diferentes fatores de sombreamento testados.....	Pág. 46
Tabela 5.1 - Características básicas dos HGM testados.....	Pág. 54
Tabela 5.2 - Parâmetros e variáveis testadas para o modelo de temperatura do meio.....	Pág. 58
Tabela 5.3 - Condutividade térmica e resultados dos testes mecânicos realizados na resina poliéster e compósitos.....	Pág. 60
Tabela 5.4 - Condutividade térmica dos compósitos e a taxa de crescimento específica Resultados simulados dos fotobiorreatores feitos com compósitos HGM.	Pág. 62
Tabela 6.1 - Propriedades dos materiais utilizados nos experimentos.....	Pág. 74
Tabela 6.2 - Parâmetros e variáveis testadas para o modelo de temperatura do meio.....	Pág. 77
Tabela 6.3 - Resultados da caracterização dos compósitos e matriz.....	Pág. 79
Tabela 6.4 - Temperatura do meio de cultura e taxa específica de crescimento. Resultados das simulações e dados experimentais.....	Pág. 80

SUMÁRIO

<i>CAPÍTULO 1</i>	Estrutura da tese	Pág. 01
<i>CAPÍTULO 2</i>	Fotobiorreatores	Pág. 05
<i>CAPÍTULO 3</i>	Balço termodinâmico em fotobiorreatores	Pág. 29
<i>CAPÍTULO 4</i>	Análise de sensibilidade paramétrica para controle de temperatura em fotobiorreatores	Pág. 35
<i>CAPÍTULO 5</i>	Microesferas ocas de vidro para controle de temperatura e irradiância em fotobiorreatores	Pág. 51
<i>CAPÍTULO 6</i>	Compósito polimérico para controle de temperatura em fotobiorreatores	Pág. 71
<i>CAPÍTULO 7</i>	Conclusão e Recomendações	Pág. 93

CAPÍTULO 1 | ESTRUTURA DA TESE

O interesse mundial nas microalgas para extração e produção de bioativos, biocombustíveis e outros compostos de elevado valor agregado ainda não é proporcional aos investimentos no desenvolvimento de uma tecnologia de cultivo para produção em larga escala. O mercado da biotecnologia de microalgas é modesto, contudo, tem potencial e demanda crescente. O cultivo e a comercialização já existem há mais de 40 anos para espécies como *Chlorella vulgaris* na indústria alimentícia, *Dunaliella salina* para produção de betacaroteno, *Haematococcus pluvialis* para produção de astaxantina e várias outras espécies para a aquicultura. Até o presente, a pesquisa nessa área tem foco na biologia das espécies, engenharia genética e biorrefinaria, restando problemáticas de engenharia para tornar economicamente viável a produção em larga escala.

De forma geral, os fatores abióticos que afetam o crescimento da biomassa de microalgas são: concentração de nutrientes, oxigênio, dióxido de carbono, pH, salinidade, substâncias tóxicas, presentes no meio ou produzidas pelas microalgas, intensidade e duração da irradiação e temperatura. Fatores bióticos incluem outros organismos *i.e.* bactérias, fungos, vírus, protozoários e competição com outras espécies de microalgas; fatores operacionais dos sistemas de cultivo compreendem mistura de gases no reator, distribuição da irradiação no sistema, temperatura do meio de cultura e frequência da colheita da biomassa.

A principal meta de um sistema de cultivo é permitir a utilização ótima dos recursos como substratos (incluindo fontes de energia) para produzir os bioativos de interesse de forma eficiente e economicamente viável. Diferentes abordagens fisiológicas e tecnológicas, tanto em escalas laboratorial quanto piloto, têm sido propostas e investigadas para maximizar a produtividade nos sistemas de cultivo em massa de microalgas e este trabalho cita as mais recentes.

Vários obstáculos e limitações impedem atualmente a exploração industrial de microalgas para a produção de bioativos e biocombustíveis nos dois tipos de sistemas de cultivo conhecidos, fechado ou aberto em relação à atmosfera. Sistemas fechados ou fotobiorreatores, de maneira geral apresentam elevados gastos de energia para operações de mistura e controle de temperatura quando comparados ao sistema aberto. Já o cultivo em sistemas abertos ou lagoas abertas tem um gasto energético mais favorável, porém são

ecossistemas que apresentam baixas taxas de produtividade em termos de biomassa e são instáveis na manutenção da cultura por longos períodos, ambos, fatores desfavoráveis comercialmente.

Depois da irradiação solar, a temperatura do cultivo é o principal fator limitante para o cultivo de microalgas nos sistemas abertos e fechados. Há muitos estudos em escala de laboratório sobre os efeitos da temperatura em diferentes espécies de microalgas, porém a real magnitude dos efeitos da temperatura na produção de biomassa em cultivos externos ainda não foi muito bem avaliada em termos de controle de processos. A modelagem e simulação do efeito dos principais parâmetros que afetam a produtividade do cultivo de biomassa pode auxiliar o desenvolvimento de tecnologias para viabilizar a produção em larga escala. Porém, não basta ter somente um modelo, é necessário compreender individualmente a influência de cada parâmetro de entrada do modelo proposto sobre o resultado. Dessa forma, a motivação para o primeiro artigo apresentado no Capítulo 3 foi avaliar quais são os parâmetros do modelo proposto para o perfil de temperatura em um fotobiorreator que mais afetam a temperatura do cultivo. Para isso, os parâmetros de entrada de um modelo para predição do perfil de temperatura em um fotobiorreator foram avaliados.

Na literatura, há muitas propostas para novos desenhos e projeto de fotobiorreatores que compartilham o objetivo de maximizar a produtividade no cultivo de microalgas. Entre as opções para fotobiorreatores, o sistema de placas planas apresenta as melhores taxas de aproveitamento da conversão de luz (irradiância) para crescimento da biomassa em diferentes espécies de microalgas. A temperatura, porém, é um parâmetro que requer maior controle, pois, em regiões de elevada insolação, ela pode atingir limites inviáveis para a maioria das espécies. Alternativas para o controle da temperatura em fotobiorreatores são objetos deste trabalho.

O projeto do fotobiorreator pode determinar a eficiência em termos de produtividade de biomassa no controle da irradiação, por exemplo, porém, a temperatura é geralmente controlada por sistemas de troca de calor externos como aspersão de água na superfície iluminada do fotobiorreator ou por sombreamento. A primeira opção tem a desvantagem do elevado consumo de água e energia para bombeamento da fase líquida. O sombreamento para a produção em escala tem sido proposto utilizando-se uma malha externa ou aplicação de filtros na superfície iluminada do reator. Entre as alternativas, sistemas internos para troca de calor são os mais onerosos e, até o presente, não foram desenvolvidos para a produção de

biomassa em escala comercial. O sombreamento tem sido a opção mais indicada, porém ele afeta diretamente a produtividade do sistema e precisa ser bem calculado.

A oportunidade do estudo inédito está no desenvolvimento de um novo material que reduza os custos com energia e com sistemas de troca de calor. O fotobiorreator pode ser construído a partir de um material que reduza os investimentos e custos operacionais para manutenção da temperatura em um sistema de produção de microalgas em larga escala. Sendo a hipótese da tese de que um compósito polimérico com transmitância adequada, custo e impacto ambiental reduzidos pode ser uma alternativa para controle da temperatura. Baseado nesse conceito, o Capítulo 4 apresenta o trabalho focado no desenvolvimento de um compósito polimérico com um material utilizado como isolante térmico na indústria, a microesfera oca de vidro. Um trabalho experimental de caracterização de amostras com diferentes concentrações de micro esferas foi realizado com o objetivo de avaliar a influência do novo material na construção de fotobiorreatores. Os principais parâmetros avaliados foram a condutividade térmica e a transmitância do compósito. Os resultados experimentais foram utilizados na modelagem para predição do perfil de temperatura em um cultivo de microalgas e em outro modelo para predição da taxa de crescimento da microalga *Chlorella pyrenoidosa*.

Com o objetivo de testar outro material aditivo para a sugestão de outro compósito, o Capítulo 5 propõe um trabalho em que o poliestireno expandido é utilizado para controle da irradiância e temperatura em fotobiorreatores. A metodologia aplicada no estudo com microesferas ocas de vidro foi utilizada de base nesse estudo. Os parâmetros de caracterização desse segundo compósito foram resultados de experimentos para definição das alterações na transmitância, simulação para a condutividade térmica do compósito e também para o perfil de temperatura do cultivo no fotobiorreator construído com este material. Para efeito de comparação, nos dois trabalhos foram mantidas as dimensões físicas do fotobiorreator de placas planas incluindo a espessura da parede do mesmo.

Por fim, no Capítulo 6, encontram-se a conclusão geral que compara os resultados dos três trabalhos e algumas recomendações para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2 | FOTOBIORREATORES

2.1 Microalgas e produtos.

Organismos fotossintéticos incluem plantas, algas, algumas bactérias e cianobactérias. Esses organismos utilizam a energia solar para metabolizar, por diferentes vias, água e dióxido de carbono (CO₂) para produzir biomassa. Entre os organismos fotossintéticos que crescem em ambientes aquáticos estão as macroalgas e microalgas.

Macroalgas são plantas que têm um rápido crescimento tanto em água salgada quanto em água doce e crescem até um tamanho considerável (até 60 m de comprimento). Microalgas são visíveis apenas ao microscópio e adaptáveis a diferentes condições de cultivo com mudanças nas estruturas internas (aclimatação bioquímica ou fisiológica) e, simultaneamente, excretam uma variedade de compostos para viabilizar nutrientes ou inibir competidores no meio ambiente. Também, em resposta às condições ambientais, microalgas assumem diferentes tipos de metabolismo: fotoautotrófico, heterotrófico, mixotrófico, fotoheterotrófico (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 - Comparação das características das diferentes condições de cultivo.

Condição de cultivo	Fonte de energia	Fonte de carbono	Densidade celular	Sistema de cultivo	Ex. espécie de microalga
Fotoautotrófico	Luz	Carbono inorgânico	Baixa	Lagoas ou sistemas fechados	<i>Chlorella vulgaris</i> , <i>Haematococcus pluvialis</i> e <i>Arthrospira (Spirulina) platensis</i>
Heterotrófico	Carbono orgânico	Carbono orgânico	Alta	Fermentador convencional	
Mixotrófico	Luz e carbono orgânico	Carbono orgânico e inorgânico	Média	Sistemas fechados	
Fotoheterotrófico	Luz	Carbono orgânico	Média	Sistemas fechados	<i>Selenastrum capricornutum</i> e <i>Scenedesmus acutus</i>

Fonte: adaptado de Chen et al.. (2011); Mata; Martins; Caetano (2010a).

Diferentes condições ambientais que variam em pressões, temperaturas e luminosidade extremas, por exemplo, podem ser encontradas no meio aquático, que favorecem esses microorganismos a realizarem processos bioquímicos incomuns, sintetizando compostos que são de importância para indústrias de alimentos, biocombustíveis, produção de hidrogênio, medicina, pesquisa e desenvolvimento de novos produtos (METTING; PYNE, 1986; GHIRARDI, 2000; SPOLAORE et al., 2006; TAN, 2007; BRENNAN; OWENDE, 2010; HARUN et al., 2010; MATA; MARTINS; CAETANO, 2010; GUEDES et al., 2011; DE JESUS RAPOSO; DE MORAIS; DE MORAIS, 2013; KLEIN; BUCHHOLZ, 2013; MARKOU; NERANTZIS, 2013). Microalgas representam, portanto, uma vasta fonte de recursos com benefícios potenciais em diferentes áreas (Tabela 2.2 e 2.3).

Tabela 2.2 - Alguns produtos a partir das microalgas

Produto		Aplicações
Biomassa	Biomassa	Suplementos alimentares, aditivos para alimentos, aquicultura, condicionamento de solos.
Corantes e antioxidantes naturais	Xantofilas (astaxantina e cantaxantina), luteína, betacaroteno, vitaminas C e E.	Alimentos, suplementos alimentares e cosméticos
Ácidos graxos	Ácido araquidônico (AA), ácido eicosapentaenoico (EPA), ácido docosa-hexaenoico (DHA), ácido gama-linolênico (GLA), ácido linolênico (LA)	Aditivos alimentares.
Enzimas	Luciferases, Fosfoglicerato cinase (PGK), enzimas de restrição	Pesquisas médicas, alimentos.
Polímeros	Polissacarídeos, amido, ácido polihidroxibutírico (PHB).	Aditivos alimentares, cosméticos e medicina.
Outros produtos	Peptídeos, toxinas, isótopos, aminoácidos e esteróis.	Pesquisas na área médica e desenvolvimento de fármacos.

Fonte: adaptado de Metting & Pyne (1986); Spolaore et al. (2006); De Jesus Raposo; De Moraes; De Moraes (2013); Markou & Nerantzis (2013).

Os meios essenciais para crescimento da biomassa não estão limitados às fontes de carbono, mas incluem também vitaminas, sais e outros nutrientes (nitrogênio, fósforo e potássio) e o equilíbrio entre parâmetros operacionais do sistema de cultivo, como oxigênio, CO₂, pH, remoção de produtos e subprodutos, irradiação e temperatura. Para um cultivo cujo objetivo é obter uma elevada concentração de biomassa ou favorecer a concentração de um bioativo nas microalgas, é importante definir quantitativamente a influência desses parâmetros e suas inter-relações para seu ajuste (JEON; CHO; YUN, 2005; POSTEN, 2009, 2012; DE LA HOZ SIEGLER et al., 2011).

A Tabela 2.3 apresenta as principais espécies de algas comercializadas e seus respectivos produtos. Entre o cultivo da espécie e o produto final existem processos como separação da biomassa do meio de cultura, secagem da biomassa e extração dos compostos de interesse.

Tabela 2.3 - Algumas espécies cultivadas comercialmente e respectivos produtos de interesse

Espécies	Produtos	Indústria de interesse
<i>Chlorella</i> sp.	Biomassa, proteína, pigmentos, antioxidantes	Indústria de alimentos, farmacêutica, cosméticos
<i>Nannochloropsis</i> sp.	Biomassa, óleos essenciais (omega-3, omega-6), biodiesel	Indústria farmacêutica, indústria de energia (termoelétricas, captura de carbono)
<i>Dunaliella salina</i>	Biomassa, pigmentos, betacaroteno	Indústria farmacêutica, de alimentos
<i>Haematococcus pluvialis</i>	Biomassa, pigmentos (astaxantina, carotenoides), antioxidantes, biodiesel	Indústria farmacêutica, de alimentos, bicombustíveis

Fonte: o próprio autor.

2.2 Parâmetros e condições gerais para o cultivo

De modo geral, os parâmetros que influenciam no cultivo/produktividade são: temperatura, absorção de CO₂, irradiação, espécie cultivada, local de cultivo e a sazonalidade do clima.

O esquema proposto por Molina Grima (1999) descreve a relação entre os principais parâmetros que afetam a produtividade do cultivo de microalgas (Figura 2.1).

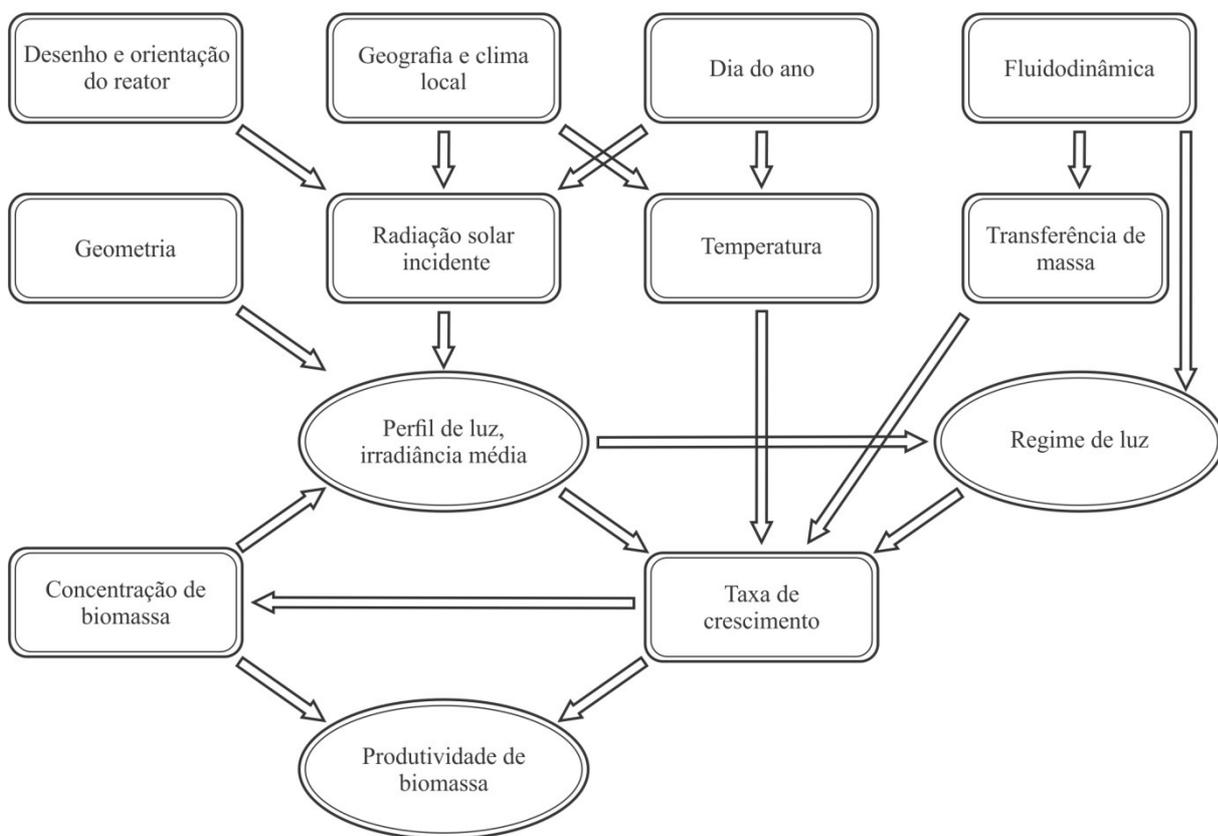
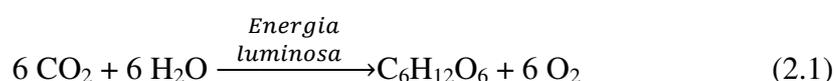


Figura 2.1 - Relação entre os principais parâmetros que afetam a produtividade. Fonte: adaptado de Grima; Acie; Chisti (1999)

A reação química que descreve o processo fotossintético quantitativamente de forma simplificada está descrita na Equação 2.1:



A biomassa algal consta de, aproximadamente, 50% de carbono, o que significa que 1,8 kg de CO₂ são necessários para produzir 1 kg de biomassa (SÁNCHEZ MIRÓN et al., 2002). Os sistemas fotoautotróficos das microalgas têm grande potencial para fixação de CO₂, no entanto, a seleção da espécie é o primeiro fator a ser considerado. As taxas de captura de CO₂ variam entre as espécies de microalgas e os sistemas de cultivo (Tabela 2.4).

Tabela 2.4 - Comparação das temperaturas ideais de cultivo e taxa de absorção de CO₂ descritas na literatura.

Espécie de microalga	Temp. ideal cultivo (°C)	CO ₂ (%)	Taxa de crescimento específico (d ⁻¹)	Produtividade de biomassa (mg L ⁻¹ d ⁻¹)	Taxa de consumo de CO ₂ (mg L ⁻¹ d ⁻¹)
<i>Chlorella kessleri</i>	30	18	N.D	87	163
<i>Chlorella sp.</i>	40	20	5,76	700	1316
<i>Chlorella vulgaris</i>	25	0,04 (ar)	N.D	40	75
<i>Chlorococcum littorale</i>	30	40	N.D	N.D	1000
<i>Dunaliella salina</i>	27	3	N.D	170	313
<i>Haematococcus pluvialis</i>	20	16–34	N.D	76	143
<i>Nannochloris sp.</i>	25	15	N.D	320	601
<i>Nannochloropsis sp.</i>	25	15	N.D	270	508

Fonte: adaptado de WANG et al. (2008) e HO et al., (2011).

Os comprimentos de onda úteis para as atividades fotossintéticas são conhecidos como radiação fotossinteticamente ativa (PAR, *Photosynthetically Active Radiation*) que corresponde a 45–50% do total da energia solar e cobre uma faixa espectral de 400 a 700 nanômetros (Figura 2.2). Contudo, a energia solar requerida para as atividades fotossintéticas, em geral, está em torno de 10% desse total. Essa eficiência pode ser maior face ao sistema de cultivo (fotobiorreatores) e controle ou remoção de fatores que podem limitar o crescimento da biomassa como a deficiência de nutrientes ou CO₂ (YUN; PARK, 2003; WANG et al., 2008; DE LA HOZ SIEGLER et al., 2011; HO et al., 2011).

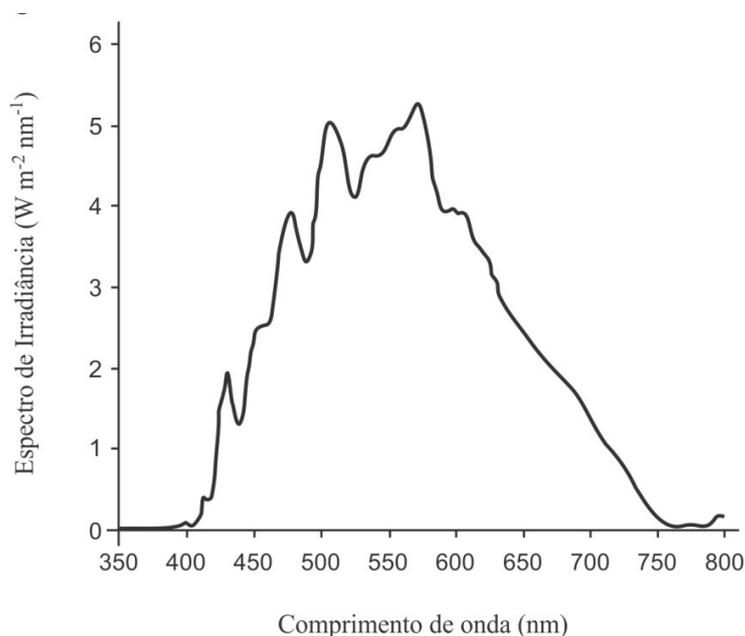


Figura 2.2 - Espectro da radiação fotossintética ativa num simulador para irradiância diária.

Fonte: adaptado de Yun & Park (2003).

As áreas geográficas com elevadas taxas de irradiação e temperaturas moderadas (15–30 °C), ao longo do ano, são ideais para o cultivo de microalgas (Figura 2.3). Entre os fatores que determinam o local ideal para cultivo, encontram-se o período de luz solar médio por dia (10–12 horas) e irradiação média de 400 $\mu\text{mol f\u00f3tons m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (inverno) a 1.800 $\mu\text{mol f\u00f3tons m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (ver\u00e3o). O \u00e2ngulo da irradia\u00e7\u00e3o incidente tamb\u00e9m \u00e9 em fun\u00e7\u00e3o da localiza\u00e7\u00e3o geogr\u00e1fica (latitude e longitude) e determina a densidade do fluxo de f\u00f3tons que varia ao longo do dia e das esta\u00e7\u00f5es do ano.

A faixa de temperatura ideal para o cultivo de microalgas, conforme o esperado, também pode variar de acordo com a espécie (Tabela 2.4). Muitas espécies podem facilmente tolerar temperaturas até 15 °C, abaixo da respectiva temperatura ótima de cultivo, porém, temperaturas de cultivo entre 2–4 °C acima podem resultar em perda total da biomassa (RATKOWSKY et al., 1983; AHLGREN, 1987).

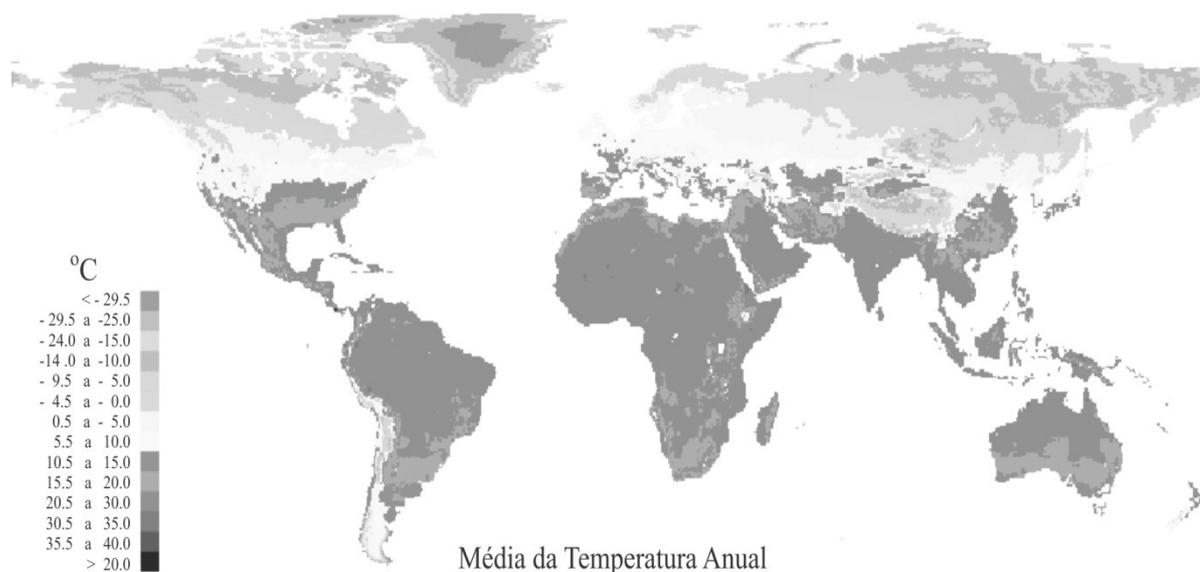


Figura 2.3 - Faixas de temperatura global e destaque para zonas favoráveis à produção de biomassa algal. Fonte: “Climate Charts” (s.d.).

2.3 Sistema de cultivo para microalgas

Para a produção de bioativos, a partir das microalgas em escala comercial, é necessário o desenvolvimento de um bioprocesso para estabelecer a ligação entre a pesquisa, produção em escala e a comercialização. As etapas principais estão na seleção da espécie da microalga e no desenvolvimento do sistema de cultivo, sendo o fotobiorreator o componente técnico principal para a produção de sua biomassa.

O projeto para o desenvolvimento do sistema de cultivo pode variar dependendo do produto de interesse ou da espécie. A primeira diferença entre os sistemas é definida pela troca direta de gases com a atmosfera e contaminações que podem ocorrer e, sendo assim, sistemas abertos do tipo lagoas possuem troca de gases direta com a atmosfera e não é

possível controlar as contaminações de diferentes fontes. Já os sistemas fechados funcionam de forma oposta.

Sistemas abertos são preferidos para o crescimento rápido de cepas em condições extremas, como elevado pH ou salinidade (DE LA HOZ SIEGLER et al., 2011; MOAZAMI et al., 2011; MARKOU; NERANTZIS, 2013). Entretanto, a maioria das espécies e dos bioprodutos, a partir das microalgas de interesse das indústrias farmacêuticas, por exemplo, requer um cultivo com uma única espécie e isento de contaminação. Com objetivo de atingir esse padrão e também a melhor relação custo-eficiência, vários reatores fechados têm sido propostos nas últimas décadas (FILIPPIS; UNIVERSITÀ, 1970; LEE, 2001; ID, 2002; CARVALHO; MEIRELES; MALCATA, 2006; SIERRA et al., 2008; LEHR; CHIU et al., 2009; POSTEN, 2009; CAMACHO et al., 2011; HAYNES, 2012; LIAO et al., 2014).

Como em qualquer outro bioprocessos industrial, elevadas taxas de produtividade volumétrica também são metas da biotecnologia acerca das microalgas. O objetivo é reduzir a área do cultivo (uso do solo) e, conseqüentemente, aumentar a produção por área ocupada. Reduzir os custos das etapas seguintes do processo também é meta, que pode incluir separação da biomassa da fase líquida ou colheita, secagem da biomassa, extração de compostos de interesse e outros processos relacionados à biorrefinaria. Basicamente, isso se traduz na utilização máxima da luz solar para o aumento da concentração da biomassa no sistema de cultivo. As limitações estão relacionadas com o regime de luz dentro do sistema de cultivo que devem ser consideradas no seu projeto e no aumento da escala produtiva.

Uma elevada concentração de biomassa será alcançada com um projeto adequado para um fotobiorreator que mantenha as condições de cultivo da espécie escolhida. Por essa razão, é importante construir um conhecimento geral nessa área, com ênfase nos parâmetros mais críticos para a produção. Seja qual for o sistema de cultivo, ele terá três fases: meio de cultura em fase líquida; microalgas em fase sólida e gases (basicamente ar e CO₂). A irradiação, segundo Posten (2009), pode ser considerada como uma quarta fase.

Os principais parâmetros físicos num sistema de cultivo são: volume operacional do sistema, o qual inclui as fases: líquida e gasosa; área iluminada total, que indica o quanto de luz o sistema recebe; área ocupada pelo sistema. Os cálculos que relacionam e definem esses parâmetros, assim como as equações e unidades são apresentados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 - Parâmetros básicos: fórmulas e unidades.

Parâmetro	Fórmula	Unidade
Produtividade volumétrica P_R	$\frac{dm_x}{V_R dt_C}$	$\text{g L}^{-1} \text{d}^{-1}$
Produtividade por área cultivada P_G	$\frac{dm_x}{A_G dt_C}$	$\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1} = 3.65 \text{ t ha}^{-1} \text{a}^{-1}$
Irradiância (da superfície), I_0	-	Densidade do fluxo de fótons (PFD), $\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$, onde E (Einstein) = mol de fótons
Volume do reator, V_R	-	Litros (L)
Área superficial do reator, A_R	-	m^2
Área total ocupada, A_G	-	m^2
Concentração da biomassa, c_X	-	g L^{-1}

Fonte: o próprio autor.

A razão área iluminada do fotobiorreator por volume (A_R/V_R) é utilizada também como um critério para o projeto dos sistemas de cultivo, porém essa é mais aplicada para sistemas fechados. A relação avalia a quantidade de irradiação que atinge o fotobiorreator por sua unidade volumétrica. Gebicki et al. (2009) avaliaram a produtividade volumétrica de reatores com diferentes razões A_R/V_R e foi observado um aumento na produtividade para valores maiores da razão.

2.3.1 Comparativo entre os sistemas de cultivo fechados e abertos

Os sistemas de cultivo podem ser divididos basicamente entre sistemas abertos e sistemas fechados para a atmosfera. Sistemas abertos também são conhecidos como lagoas. O cultivo de microalgas nesse tipo de sistema apresenta uma série de limitações, como baixa produtividade, maior probabilidade de contaminação, por exemplo, que podem ser solucionadas biologicamente na escolha da espécie a ser cultivada e outras soluções técnicas.

É facilmente observável que os sistemas abertos sofrem com as variações climáticas e não oferecem soluções simples para o controle da irradiação e da temperatura. Além disso, a

difusividade da luz na fase líquida (meio de cultura) limita a profundidade da lagoa ao máximo de 40 cm, o que resulta na problemática da menor difusão do CO₂ no meio de cultura e sua liberação para a atmosfera. Uma alternativa a esse sistema são os fotobiorreatores ou sistemas fechados.

Já foram realizadas diversas comparações entre sistemas abertos e fechados e seus respectivos parâmetros operacionais (BOROWITZKA, 1999; UGWU; AOYAGI; UCHIYAMA, 2008; XU et al., 2009; JORQUERA et al., 2010; CUARESMA et al., 2011; POSTEN, 2009, 2012). A Tabela 2.6 apresenta um resumo das principais características que diferenciam esses sistemas.

Tabela 2.6 - Comparação qualitativa entre os sistemas de cultivo.

Característica	Sistemas abertos	Sistemas fechados
Razão A_R/V_R	Elevada (20–200 m ⁻¹) ^a	Baixa (5–10 m ⁻¹) ^a
Tempo de cultivo	Limitado	Longos períodos
Mistura de gases	Pouca	Média a alta
Concentração da biomassa	Baixa	Elevada, 3–5 vezes maior que sistemas abertos
Utilização da irradiação incidente	Baixa	Elevada
Risco de contaminação do cultivo	Elevado	Baixo
Matéria prima principal	Concreto	Polímeros, vidro, fibra de vidro

Fonte: adaptado de Gebicki et al. (2009), Dasgupta et al. (2010) e ^aMata; Martins; Caetano (2010a).

Outras diferenças básicas podem ser observadas apenas analisando a operação dos sistemas abertos e fechados. Nos fechados, o sistema de mistura de gases pode causar estresse hidrodinâmico, logo, são preferidas as espécies que possuem uma parede celular mais resistente. Nos abertos, a atmosfera do cultivo de microalgas não é isenta de contaminação, o que limita a seleção de espécies cultivadas. Normalmente essa seleção observa dois critérios. O primeiro está relacionado à escolha de espécies que têm elevadas taxas de crescimento em ambientes competitivos, ou seja, entre uma mistura de espécies ou outras fontes de contaminação no meio, como bactérias, em que não há redução significativa na taxa de

crescimento da biomassa algal. Outra indicação para sistemas abertos é o cultivo de espécies que crescem em condições extremas, como, por exemplo, a cianobactéria *Spirulina* sp. que cresce em meios com elevadas concentrações de bicarbonato de sódio e a microalga *Dunaliella salina* que necessita de um meio altamente salino. O risco de contaminação, nessas condições extremas, é menor, com uma produção economicamente viável.

O clima e as estações do ano também são fatores determinantes para a escolha dos cultivos. Regiões e períodos com elevado índice pluviométrico não são indicadas para sistemas abertos, bem como períodos em que o excesso de calor pode elevar as taxas de evaporação. Isso pode limitar o cultivo em sistemas abertos a determinadas estações do ano. Nesse caso, sistemas fechados oferecem maiores oportunidades, porém há um aumento significativo nos custos para controle dos parâmetros de cultivo como temperatura e irradiação.

A escolha do sistema de cultivo afeta significativamente os custos de um processo de produção de biomassa de microalgas para qualquer finalidade. Esse tema foi discutido por alguns autores, como Carvalho, Meireles e Malcata (2006), Chisti (2007), Lee (2001), Pulz (2001) e Posten (2009). Em geral, sistemas abertos possuem menores custos para construção, manutenção e operação, sendo o maior investimento para o sistema de mistura. Já os custos para os sistemas fechados estão concentrados no controle da temperatura. (MATA; MARTINS; CAETANO, 2010).

Mesmo que os sistemas abertos pareçam ser favorecidos para o cultivo comercial de microalgas, devido aos baixos custos, sistemas fechados ou fotobiorreatores oferecem um melhor controle sobre a contaminação, maior concentração de biomassa, melhor difusão dos gases e pode ter um balanço energético favorável (JORQUERA et al., 2010). Esses fatores podem compensar a diferença nos custos, se bem avaliados. A Figura 2.4 mostra um esquema das principais configurações para sistemas fechados.

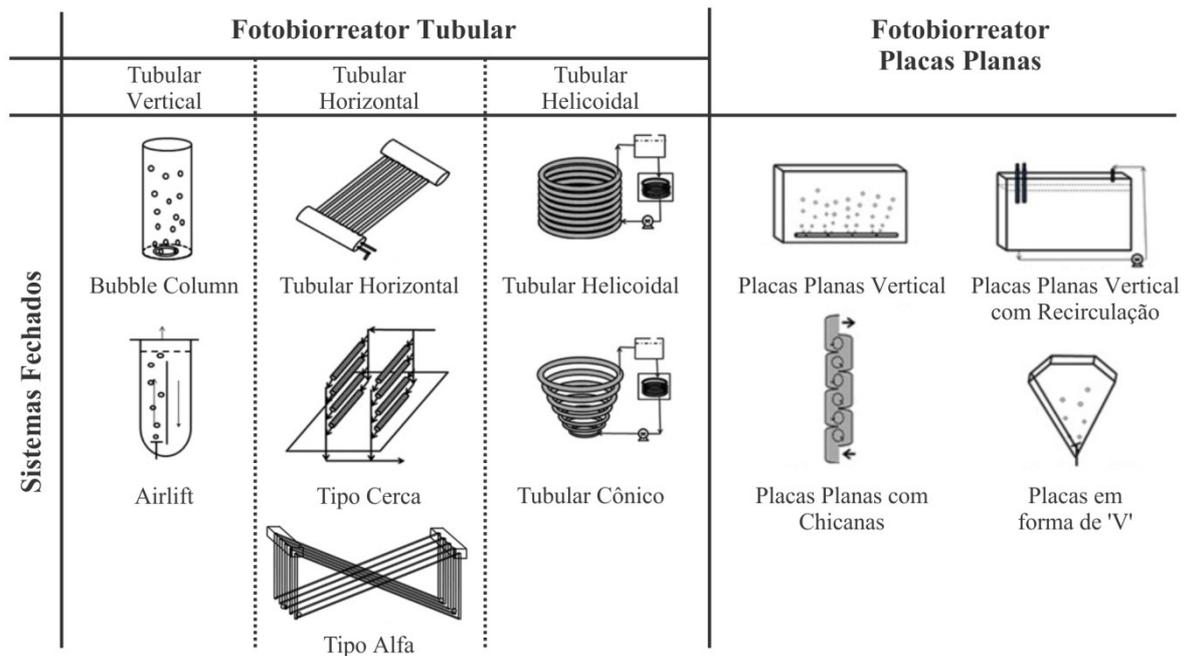


Figura 2.4 - Representação dos principais sistemas fechados para o cultivo de microalgas.

Fonte: adaptado de Nag et al. (2010).

2.4 Efeitos da irradiação e da temperatura no crescimento da biomassa

Os fatores que afetam o controle de temperatura e irradiação em fotobiorreatores de placas planas são: geometria do sistema, material construtivo do sistema, recirculação/resfriamento, insolação, inclinação das placas (posicionamento norte-sul ou leste-oeste) e as condições climáticas.

Em culturas mais densas, um gradiente da distribuição da luz ocorrerá devido à absorção da radiação pelas microalgas e o sombreamento que uma célula projeta na outra. As características do sistema de mistura farão com que as células circulem entre zonas iluminadas e escuras dentro do fotobiorreator. Nos fotobiorreatores fechados, o regime de luz é determinado por esse gradiente de distribuição, pela circulação da fase líquida e pelo projeto do fotobiorreator. O fator limitante no desenvolvimento da biotecnologia das microalgas é que a energia (luminosa) não pode ser armazenada no fotobiorreator.

Uma forte intensidade luminosa pode ser usada eficientemente desde que haja um balanço entre a densidade celular no meio de cultura e sua circulação no reator. Estudos sugerem que a circulação das microalgas pelas zonas iluminadas e escuras no reator podem

aumentar a produtividade (JANSSEN et al., 2003; LIAO et al., 2014). Uma alternância rápida entre as zonas de claro-escuro (de menos de 40 μ s até 1 s) pode aumentar a eficiência fotossintética em ciclos mais curtos de alternância da luz (GRIMA; ACIE; CHISTI, 1999). Porém, a frequência da alternância claro-escuro depende de outros fatores, incluindo a turbulência, concentração da biomassa, dimensões do fotobiorreator, intensidade luminosa e das condições indicadas para o cultivo da espécie.

A definição do mecanismo de mistura para causar a turbulência nos fotobiorreatores é essencial para o projeto. Além de proporcionar a mistura da fase gasosa com a líquida (meio de cultura), esses mecanismos previnem que a biomassa sedimente no reator, evitando gradientes de temperatura no meio, distribuem nutrientes e removem o oxigênio gerado. A turbulência também pode levar à redução das taxas de crescimento da biomassa, isto é, devido aos danos causados pelo choques entre células de microalgas (CARVALHO; MEIRELES; MALCATA, 2006; PRUVOST; POTTIER; LEGRAND, 2006).

O excesso de luminosidade pode causar fotoinibição. As microalgas tornam-se fotoinibidas sob intensidade de irradiação pouco acima do máximo suportável pela espécie (Figura 2.5). A fotoinibição é um dano reversível às microalgas, porém, o excesso de temperatura, não.

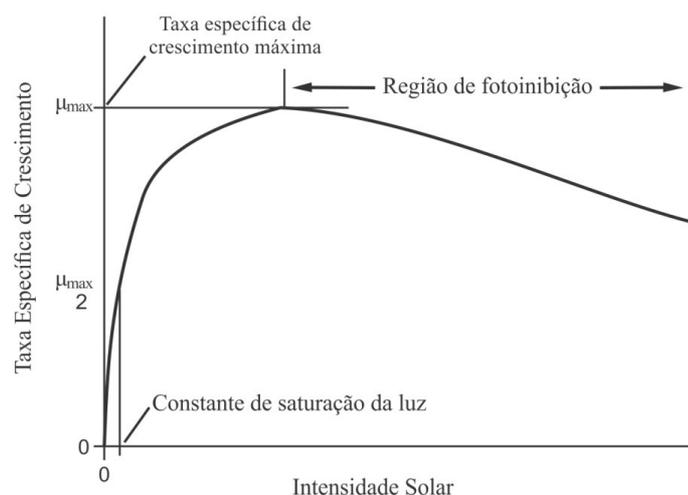


Figura 2.5 - Representação esquemática da dependência da taxa específica de crescimento em função da intensidade da irradiação. Fonte: adaptado de Chisti (2007).

A temperatura tem influência maior nos mecanismos de respiração e fotorrespiração do que na fotossíntese. Quando CO_2 ou irradiância é o fator limitante para a fotossíntese, a temperatura tem menor influência. Com o aumento da temperatura, o processo de respiração se intensifica, porém o fluxo através do ciclo de Calvin não é significativo. Assim, a eficiência fotossintética é menor a elevadas temperaturas (PULZ, 2001). Além disso, o calor pode afetar a funcionalidade de enzimas (desnaturação ou inativação) ou modificar proteínas relacionadas aos processos fotossintéticos, logo, inibindo o crescimento da biomassa (RATKOWSKY et al., 1983; AHLGREN, 1987).

O mecanismo pelo qual se dá o aumento da temperatura nos fotobiorreatores é bem conhecido. Uma vez que as microalgas, através do mecanismo de respiração, produzem oxigênio e o sistema de cultivo é fechado em relação à atmosfera, isso resulta num aumento significativo da temperatura, devido ao efeito estufa no sistema. Nos sistemas fechados, a temperatura do cultivo pode variar de 10 a 45°C (BÉCHET et al., 2010) em regiões de clima temperado e de 25 a 55°C sob o clima tropical (PEREIRA et al., 2014). As espécies mais utilizadas para a produção comercial de bioativos crescem a temperaturas de 15 a 30°C, sendo as condições de cultivo ideais para temperaturas de 20 a 25°C (METTING; PYNE, 1986). Na Tabela 2.4, foram apresentadas temperaturas ótimas de cultivo para algumas espécies de microalgas observadas nos trabalhos referenciados.

As temperaturas indicadas para o cultivo de diferentes espécies de microalgas foram avaliadas extensivamente e algumas modeladas. A maioria utilizou a equação de Arrhenius (AHLGREN, 1987). Os modelos baseados na equação de Arrhenius mostram que, a cada aumento de 10°C na temperatura, é esperado que a biomassa duplique-se até atingir uma condição desfavorável (BERGES; VARELA; HARRISON, 2002). A taxa de crescimento da biomassa em temperaturas acima da faixa ideal de cultivo decresce rapidamente.

2.4 Controle da temperatura e irradiância em fotobiorreatores

Para evitar variações na temperatura de cultivo, sistemas de troca de calor são necessários para o balanço térmico favorável, removendo calor na mesma proporção em que ele é fornecido por irradiação. Um sistema com essa precisão só é possível em escala de laboratório. Na caracterização do fotobiorreator, proposto por Sierra et al. (2008), é avaliado um sistema de trocador de calor interno feito de tubo de aço inoxidável, no qual um líquido, a

uma temperatura diferente do cultivo, é circulado. O balanço desse sistema mostrou que a condutividade do aço representou apenas 4% do total do calor transferido, enquanto que a transferência por convecção da água na serpentina representou 60%. Os 36% restantes estavam relacionados à transferência de calor do fotobiorreator com o ambiente.

Quando o controle da temperatura nos sistemas de cultivo de microalgas é feito por evaporação direta ou por um sistema de resfriamento fechado, o excesso de calor é retirado continuamente, o que pode elevar os gastos de energia de modo geral. Conforme já mencionado, para sistemas abertos em que a maior parte da irradiância é transformada em calor, o controle da temperatura dá-se por evaporação que mantém o sistema em torno de 40°C. As desvantagens associadas são grandes perdas de volume e redução da transferência de massa relacionada à mistura do CO₂ na fase líquida. A pulverização de água (*spraying systems*) na face externa de sistemas de cultivo fechado é uma das possibilidades para controle da temperatura por evaporação, porém, há um consumo excessivo de água e, nos ambientes com elevada umidade, a evaporação pode não ser suficiente para o controle da temperatura.

É importante ressaltar que o impacto no controle da temperatura no balanço energético é dependente do sistema de cultivo, espécie de microalga e, principalmente, da localização da unidade. Em regiões de elevada irradiação (Figura 2.2), o resfriamento do sistema torna-se um parâmetro crítico. A configuração básica do sistema de cultivo na vertical ou horizontal pode atenuar a irradiância direta como mostra a Figura 2.6. Nas instalações verticais, as irradiações altas podem ser reduzidas pelo distanciamento entre as placas adjacentes, o que leva a certo grau de sombreamento mútuo (WIJFFELS; BARBOSA, 2010).

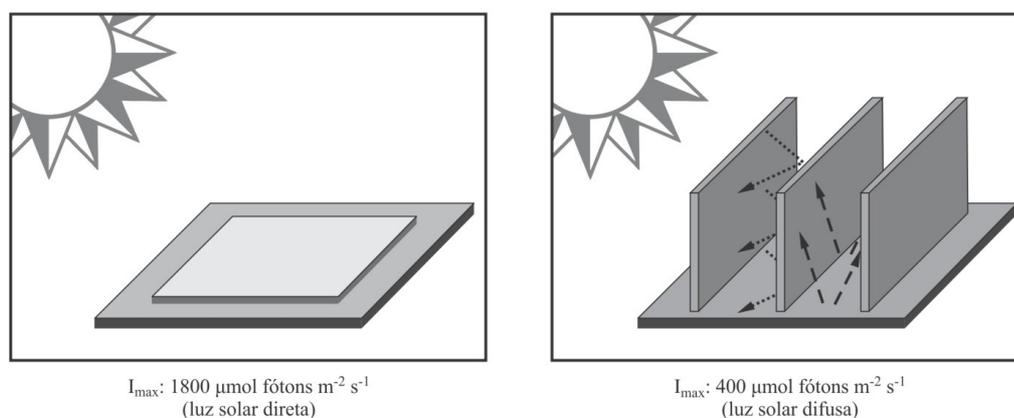


Figura 2.6 - Princípio da atenuação da intensidade luminosa. Fonte: adaptado de Wijffels & Barbosa (2010).

Posten (1999) ressalta que o posicionamento vertical dos fotobiorreatores aumenta a área iluminada e, conseqüentemente, o cultivo estará exposto à maior intensidade de luz, maximizando a eficiência fotossintética. Esse efeito de diluição ou dispersão espacial da luz foi incorporado no projeto de alguns fotobiorreatores destacados por Morweiser et al., (2010) e são eles: *Subitec* (Alemanha), *Solix Biofuels* (Estados Unidos) e *Proviron* (Bélgica) (Figuras 2.7–2.9).



Figura 2.7 - Fotobiorreator de placas da *Subitec*. Fonte: adaptado de Morweiser et al. (2010).

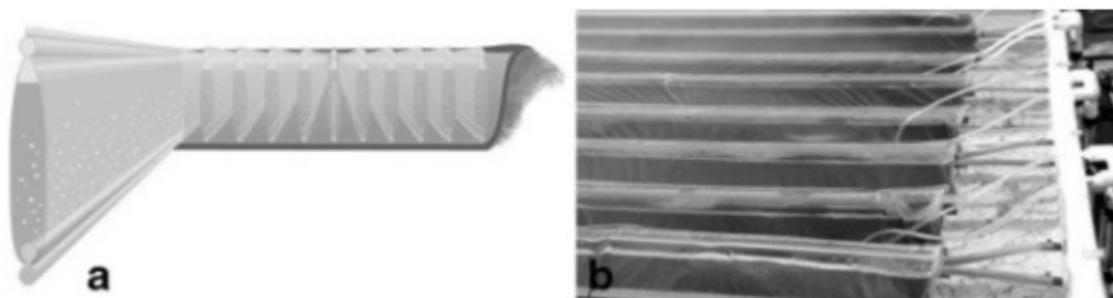


Figura 2.8 - Fotobiorreator desenvolvido pela *Solix Biofuels*: (a) esquema básico da unidade de cultivo; (b) detalhe do leito de água como suporte do reator. Fonte: Adaptado de Morweiser et al. (2010).



Figura 2.9 - Fotobiorreator desenvolvido pela *Proviron*. Fonte: adaptado de Morweiser et al. (2010).

Na pesquisa realizada por Zhang et al. (1999) um fotobiorreator de placas planas foi avaliado em termos de produtividade do cultivo da cianobactéria *Synechocystis aquatilis* SI-2, em que foram alterados a orientação do sistema de placas, espaçamento entre as placas e a temperatura do cultivo. Os testes foram realizados no Japão, durante o verão. Os resultados quanto à orientação do sistema mostram que o fotobiorreator recebe maior irradiância quando sua face é voltada para leste, logo, a produtividade também é maior. Quando variada a distância entre as placas, de 0,50 m a 0,25 m, a produtividade não se alterou significativamente. O mesmo ocorreu no teste com espaçamento e número de placas em séries, variando de três a cinco placas. Já a temperatura, quando controlada próxima ao valor ideal para o cultivo, a produtividade foi maior do que aquela medida nos sistemas em que a ela variou de 20–44°C.

Com base nas pesquisas que mostram o aumento de produtividade com a circulação das microalgas entre zonas de claro e escuro nos fotobiorreatores, Liao et al. (2014) propõem um fotobiorreator tubular horizontal periodicamente sombreado (Figura 2.10).

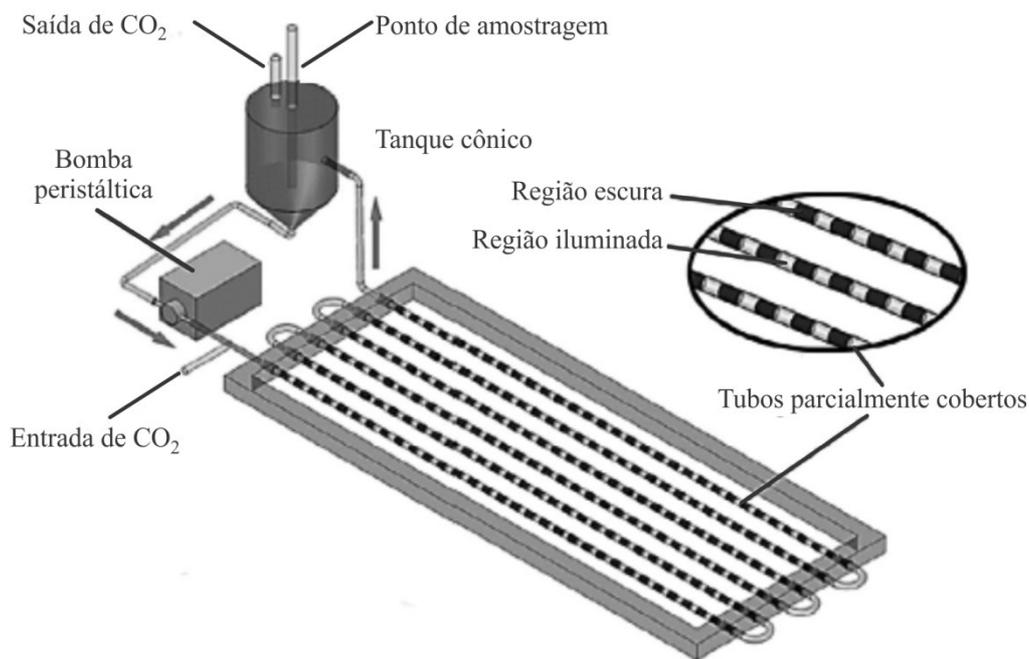


Figura 2.10 - Fotobiorreator tubular periodicamente sombreado proposto por Liao et al., (2014). Fonte: adaptado de Liao et al. (2014).

Para área sombreada dos tubos de vidros testados por Liao et al. (2014) foi utilizada uma tinta preta, sem qualquer outra característica especial. A distância entre as áreas sombreadas foi calculada para que a frequência da transição entre as zonas de claro e escuro fossem 2 e 100 Hz. Os resultados apresentados em função das taxas de crescimento mostraram que o fotobiorreator com zonas sombreadas mais espaçadas, de forma que a frequência de oscilação das microalgas entre as zonas de claro e escuro foi de 100 Hz, tem uma taxa de crescimento da biomassa superior. O efeito da redução da intensidade luminosa sobre a temperatura não foi avaliada, pois o sistema foi mantido a uma temperatura constante com um banho termostático.

Também foram avaliadas alternativas como pinturas refletoras da radiação infravermelha (IV) (WANG et al., 2011; WU; YU, 2012; LUCAS et al., 2013; MABBETT et al., 2013;). Equipamentos para proteção da radiação IV têm sido desenvolvidos, porém, os custos associados nas aplicações em fotobiorreatores, tendem a tornar o cultivo de microalgas economicamente inviável.

REFERÊNCIAS

- AHLGREN, G. Temperature Functions in Biology and Their Application to Algal Growth Constants. *Oikos*, v. 49, n. 2, p. 177–190, 1987.
- BÉCHET, Q. et al.. Mechanistic modeling of broth temperature in outdoor photobioreactors. *Environmental science & technology*, v. 44, n. 6, p. 2197–2203, 15 mar. 2010.
- BERGES, J.; VARELA, D.; HARRISON, P. Effects of temperature on growth rate, cell composition and nitrogen metabolism in the marine diatom *Thalassiosira pseudonana* (Bacillariophyceae). *Marine Ecology Progress Series*, v. 225, p. 139–146, 2002.
- BOROWITZKA, M. A. Commercial production of microalgae: ponds, tanks, tubes and fermenters. *Journal of Biotechnology*, v. 70, n. 1-3, p. 313–321, abr. 1999.
- BRENNAN, L.; OWENDE, P. Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 2, p. 557–577, fev. 2010.
- CAMACHO, F. G. et al.. Photobioreactor scale-up for a shear-sensitive dinoflagellate microalga. *Process Biochemistry*, v. 46, n. 4, p. 936–944, abr. 2011.
- CARVALHO, A. P.; MEIRELES, L. A; MALCATA, F. X. Microalgal reactors: a review of enclosed system designs and performances. *Biotechnology progress*, v. 22, n. 6, p. 1490–506, 2006.
- CHEN, C.-Y. et al.. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: a critical review. *Bioresource technology*, v. 102, n. 1, p. 71–81, jan. 2011.
- CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology advances*, v. 25, n. 3, p. 294–306, 2007.
- CHIU, S.-Y. et al.. The air-lift photobioreactors with flow patterning for high-density cultures of microalgae and carbon dioxide removal. *Engineering in Life Sciences*, v. 9, n. 3, p. 254–260, jun. 2009.

Climate Charts. Disponível em: <<http://www.climate-charts.com/World-Climate-Maps.html>>. Acesso em: 1 ago. 2014.

CUARESMA, M. et al.. Horizontal or vertical photobioreactors? How to improve microalgae photosynthetic efficiency. *Bioresource technology*, v. 102, n. 8, p. 5129–37, abr. 2011.

DASGUPTA, C. N. et al.. Recent trends on the development of photobiological processes and photobioreactors for the improvement of hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 19, p. 10218–10238, out. 2010.

DE JESUS RAPOSO, M. F.; DE MORAIS, R. M. S. C.; DE MORAIS, A. M. M. B. Health applications of bioactive compounds from marine microalgae. *Life sciences*, v. 93, n. 15, p. 479–86, 10 out. 2013.

DE LA HOZ SIEGLER, H. et al.. The dynamics of heterotrophic algal cultures. *Bioresource technology*, v. 102, n. 10, p. 5764–74, maio 2011.

FILIPPIS, D.; UNIVERSITÀ, S. Microalgae Culturing in Thin-layer Photobioreactors. 1970.

GEBICKI, J. et al.. Development of photobioreactors for anoxygenic production of hydrogen by purple bacteria. *Chem Eng Trans*, v. 18, p. 363–366, 2009.

GHIRARDI, M. Microalgae: a green source of renewable H₂. *Trends in Biotechnology*, v. 18, n. 12, p. 506–511, 1 dez. 2000.

GRIMA, E. M.; ACIE, F. G.; CHISTI, Y. Photobioreactors : light regime , mass transfer , and scaleup. *Journal of Biotechnology*, v. 70, p. 231–247, 1999.

GUEDES, A. C. et al.. Fatty acid composition of several wild microalgae and cyanobacteria, with a focus on eicosapentaenoic, docosahexaenoic and α -linolenic acids for eventual dietary uses. *Food Research International*, v. 44, n. 9, p. 2721–2729, nov. 2011.

HARUN, R. et al.. Bioprocess engineering of microalgae to produce a variety of consumer products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 3, p. 1037–1047, abr. 2010.

HAYNES, C. Photobioreactors AM Breakout Session Emerging Ideas Workshops. 2012.

HO, S.-H. et al.. Perspectives on microalgal CO₂-emission mitigation systems--a review. *Biotechnology advances*, v. 29, n. 2, p. 189–98, 2011.

HO, S.-H. et al.. Achieving high lipid productivity of a thermotolerant microalga *Desmodesmus* sp. F2 by optimizing environmental factors and nutrient conditions. *Bioresource technology*, v. 156, p. 108–16, mar. 2014.

ID, A. Design of a Novel Photobioreactor for Culture of Microalgae. v. 7, n. 4, p. 486–492, 2002.

INMET, Instituto Nacional de Meteorologia. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=estacoes/estacoesAutomaticas>>.

JANSSEN, M. et al.. Enclosed outdoor photobioreactors: light regime, photosynthetic efficiency, scale-up, and future prospects. *Biotechnology and bioengineering*, v. 81, n. 2, p. 193–210, 20 jan. 2003.

JEON, Y.-C.; CHO, C.-W.; YUN, Y.-S. Measurement of microalgal photosynthetic activity depending on light intensity and quality. *Biochemical Engineering Journal*, v. 27, n. 2, p. 127–131, dez. 2005.

JORQUERA, O. et al.. Comparative energy life-cycle analyses of microalgal biomass production in open ponds and photobioreactors. *Bioresource technology*, v. 101, n. 4, p. 1406–13, fev. 2010.

KLEIN, B.; BUCHHOLZ, R. *Microbial Production of Food Ingredients, Enzymes and Nutraceuticals*. Elsevier, 2013. p. 559–570

LEE, Y. Microalgal mass culture systems and methods: Their limitation and potential. *Journal of Applied Phycology*, v. 13, n. 4, p. 307–315, 2001.

LEHR, F.; POSTEN, C. Closed photo-bioreactors as tools for biofuel production. *Current opinion in biotechnology*, v. 20, n. 3, p. 280–5, jun. 2009.

LIAO, Q. et al.. A novel photobioreactor generating the light/dark cycle to improve microalgae cultivation. *Bioresource technology*, v. 161, p. 186–91, jun. 2014.

LUCAS, T. M. et al.. Thermal properties of infrared absorbent gold nanoparticle coatings for MEMS applications. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 198, p. 81–86, ago. 2013.

MABBETT, I. et al.. Effects of highly absorbing pigments on near infrared cured polyester/melamine coil coatings. *Progress in Organic Coatings*, v. 76, n. 9, p. 1184–1190, set. 2013.

MARKOU, G.; NERANTZIS, E. Microalgae for high-value compounds and biofuels production: a review with focus on cultivation under stress conditions. *Biotechnology advances*, v. 31, n. 8, p. 1532–42, dez. 2013.

MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 1, p. 217–232, jan. 2010.

METTING, B.; PYNE, J. W. Biologically active compounds from microalgae. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 8, n. 7, p. 386–394, jul. 1986.

MOAZAMI, N. et al.. Biomass and lipid productivities of marine microalgae isolated from the Persian Gulf and the Qeshm Island. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 5, p. 1935–1939, maio 2011.

MOLINA GRIMA, E. **Encyclopedia of bioprocess: fermentation, biocatalysis and bioseparations**. New York: Wiley, 1999. p. 1753–1769

MORWEISER, M. et al.. Developments and perspectives of photobioreactors for biofuel production. *Applied microbiology and biotechnology*, v. 87, n. 4, p. 1291–301, jul. 2010.

NAG, C. et al.. Recent trends on the development of photobiological processes and photobioreactors for the improvement of hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010.

PULZ, O.. Photobioreactors: production systems for phototrophic microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 57, n. 3, p. 287–293, 1 out. 2001.

PEREIRA, D. A. et al.. Hollow glass microspheres for temperature and irradiance control in photobioreactors. *Bioresource technology*, v. 158, p. 98–104, abr. 2014.

POSTEN, C. Design principles of photo-bioreactors for cultivation of microalgae. *Engineering in Life Sciences*, v. 9, n. 3, p. 165–177, jun. 2009.

POSTEN, C. Design and Performance Parameters of Photobioreactors. p. 38–45, 2012.

PRUVOST, J.; POTTIER, L.; LEGRAND, J. Numerical investigation of hydrodynamic and mixing conditions in a torus photobioreactor. *Chemical Engineering Science*, v. 61, n. 14, p. 4476–4489, jul. 2006.

RAS, M.; STEYER, J.-P.; BERNARD, O. Temperature effect on microalgae: a crucial factor for outdoor production. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v. 12, n. 2, p. 153–164, 10 mar. 2013.

RATKOWSKY, D. A. et al.. Model for bacterial culture growth rate throughout the entire biokinetic temperature range. *J. Bacteriol.*, v. 154, n. 3, p. 1222–1226, 1 jun. 1983.

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

SIERRA, E. et al.. Characterization of a flat plate photobioreactor for the production of microalgae. *Chemical Engineering Journal*, v. 138, n. 1-3, p. 136–147, maio 2008.

SPOLAORE, P. et al.. Commercial applications of microalgae. *Journal of bioscience and bioengineering*, v. 101, n. 2, p. 87–96, fev. 2006.

TAN, L. T. Bioactive natural products from marine cyanobacteria for drug discovery. *Phytochemistry*, v. 68, n. 7, p. 954–79, abr. 2007.

UGWU, C. U.; AOYAGI, H.; UCHIYAMA, H. Photobioreactors for mass cultivation of algae. *Bioresource technology*, v. 99, n. 10, p. 4021–8, jul. 2008.

WANG, Z. W. et al.. Microstructure and infrared emissivity property of coating containing TiO₂ formed on titanium alloy by microarc oxidation. *Current Applied Physics*, v. 11, n. 6, p. 1405–1409, nov. 2011.

WIJFFELS, R. H.; BARBOSA, M. J. An outlook on microalgal biofuels. *Science (New York, N.Y.)*, v. 329, n. 5993, p. 796–9, 13 ago. 2010.

WONG, C. P.; BOLLAMPALLY, R. S. Thermal Conductivity, Elastic Modulus, and Coefficient of Thermal Expansion of Polymer Composites Filled with. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 74, n.14, p. 3396–3403, 1999.

WU, G.; YU, D. Preparation of a novel infrared low-emissive coating from the Cu powder modified by the polyethylene wax. *Infrared Physics & Technology*, v. 55, n. 1, p. 26–31, jan. 2012.

XU, L. et al.. Microalgal bioreactors: Challenges and opportunities. *Engineering in Life Sciences*, v. 9, n. 3, p. 178–189, jun. 2009.

YUN, Y.-S.; PARK, J. M. Kinetic modeling of the light-dependent photosynthetic activity of the green microalga *Chlorella vulgaris*. *Biotechnology and bioengineering*, v. 83, n. 3, p. 303–11, 5 ago. 2003.

CAPÍTULO 3 | BALANÇO TÉRMICO EM FOTOBIORREATORES

A produtividade de um cultivo de microalgas, como citado, depende de vários parâmetros, tais como intensidade da irradiação, temperatura, pH, oxigênio dissolvido no meio de cultura e nutrientes. Segundo Béchet, Shilton e Guieysse, 2013, o único fator limitante para o aumento da produtividade deveria ser a irradiação recebida pelo fotobiorreator. Todos os demais parâmetros são controláveis, sendo, a temperatura, o mais difícil devido aos custos elevados num cultivo industrial de larga escala.

As vias metabólicas utilizadas pelas microalgas (fotossíntese, respiração, produção de enzimas, toxinas e outras), não alteram a temperatura do meio de cultura. A absorção do calor sob a forma de irradiação é a principal causa para o aumento da temperatura no meio de cultura (PEREIRA et al., 2013). A concentração da biomassa afeta diretamente a irradiação absorvida, sendo que as culturas mais densas absorvem mais radiação e, conseqüentemente, tendem a aumentar a temperatura. Fotobiorreatores, operados sob as condições climáticas tropicais, são mais suscetíveis a elevadas temperaturas que podem reduzir a taxa de crescimento das microalgas ou matar todas as células do cultivo.

Diferentemente do que ocorre com os mecanismos da taxa de crescimento, não há muita literatura sobre modelagem do balanço térmico em fotobiorreatores. Béchet, Shilton e Guieysse (2013) fizeram uma revisão extensa sobre os modelos existentes. Nesse estudo é mostrado que a capacidade de modelar a produtividade das microalgas em condições diferentes de intensidade da luz (irradiação) e temperatura são fundamentais para avaliar a sustentabilidade do cultivo de algas em grande escala. Béchet, Shilton e Guieysse (2013) ainda destacam que a maioria dos modelos até agora descritos na literatura não foram validados sob condições relevantes que favoreçam ao desenvolvimento da engenharia e redução de custos operacionais necessários para o cultivo de microalgas em larga escala.

Os modelos apresentados na revisão de Béchet, Shilton e Guieysse (2013) foram categorizados segundo o fator intensidade luminosa (gradientes de luz e ciclos curtos de luz) e divididos em três tipos, como segue:

- Os modelos do tipo I foram definidos como predição da taxa de fotossíntese de toda a cultura, como uma função da intensidade de luz média ou total que atinge a cultura, considerando ciclos curtos de luz que afetam individualmente as células de microalgas;

- Modelos do tipo II foram definidos como modelos de computação para predição da produtividade sob diferentes condições operacionais e configurações de sistemas de cultivo (fotobiorreatores), que consideram um gradiente de luz;

- Modelos do tipo III foram definidos como modelos considerando-se os impactos de ambos gradientes de luz e ciclos de luz curtos.

O trabalho conclui que os modelos do tipo I, que levam em consideração ciclos curtos de iluminação, são mais simples de implementar, entretanto, não são indicados para predição das condições de cultivo ao ar livre (cultivo industrial ou em larga escala). Por outro lado, os modelos do tipo II, que levam em consideração um gradiente de intensidade luminosa simulando as condições atmosféricas de irradiação solar durante o dia, são os modelos que apresentam o melhor equilíbrio entre precisão e praticidade para aplicação em engenharia para a produção em grande escala de microalgas. E, por fim, os modelos do tipo III mostram-se mais precisos, porém a complexidade exigida nos insumos e entradas desses modelos restringem a aplicação prática dos mesmos. (Béchet, Shilton e Guieysse, 2013)

O primeiro, totalmente focado na mecânica de um sistema fechado, tipo tubular, foi desenvolvido por Béchet et al. (2010), no qual a temperatura do reator é em função da localização geográfica, geometria do equipamento, irradiação em um gradiente de luz durante o dia, temperatura do ar e velocidade dos ventos (Figura 3.1). Esse modelo foi definido para estudo por apresentar um balanço térmico mais completo levando-se em conta todos os fluxos de calor que afetam um fotobiorreator durante um dia.

Outras considerações básicas assumidas foram: (i) como a concentração de microalgas nos reatores é, em média, $1,0 \text{ g L}^{-1}$, todas as propriedades do meio de cultura líquido como a massa específica, capacidade calorífica e emissividade foram assumidos os valores correspondentes para a água à temperatura e pressão padrões; (ii) a irradiação absorvida não depende do comprimento de onda ou ângulo de incidência; (iii) tanto a superfície do solo, quanto a fase líquida no reator é considerada opaca (absortividade = emissividade), o que simula um estado de luz limitante; (iv) como a irradiação da luz absorvida na fotossíntese é em torno de 5% da irradiação solar total, a energia liberada pelas microalgas foi considerada

desprezível; (v) a fração da irradiância que não é absorvida pelo sistema é totalmente refletida; (vi) a temperatura na parede do reator é considerada uniforme e igual à da fase líquida; (vii) a parede do reator é semitransparente e, assim, a transmitância (τ) é definida como uma fração da radiação de entrada sobre a de saída. Dessa forma, a equação do balanço térmico proposta para um fotobiorreator tubular é apresentada na Eq. (3.2), como segue:

$$\rho_w V_r C p_w \frac{dT_r}{dt} = Q_{ra,r} + Q_{ra,d} + Q_{ra,D} + Q_{re,s} + Q_{ra,a} + Q_{re,a} + Q_{ra,g} + Q_{ev} + Q_c + Q_b + Q_{cond} \quad (3.2)$$

Que conclui:

T_r – temperatura da fase líquida no reator [K]

ρ_w e $C p_w$ – massa específica [kg m^{-3}] e capacidade calorífica [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$] da água

$Q_{ra,r}$ – radiação do reator [W]

$Q_{ra,D}$ – radiação solar direta [W]

$Q_{re,s}$ – radiação refletida pelo solo [W]

$Q_{ra,a}$ – radiação do ar ao redor do sistema para o reator [W]

$Q_{re,a}$ – radiação refletida pelo solo [W]

$Q_{ra,g}$ – radiação do solo [W]

Q_{ev} – fluxo de evaporação [W]

Q_c – fluxo de radiação convectiva [W]

Q_b – fluxo de calor por borbulhamento [W]

Q_{cond} – fluxo de condutividade do solo até a base do reator [W]

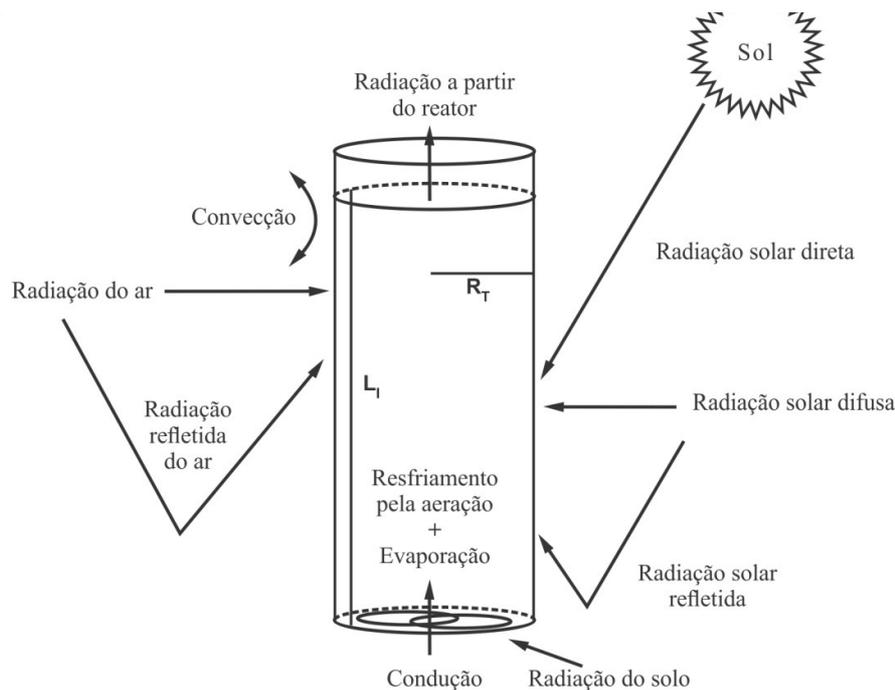


Figura 3.1 - Representação esquemática do fotobiorreator e do fluxo de calor considerado no balanço, proposto por Béchet et al. (2010). Fonte: adaptado de Béchet et al. (2010).

O modelo proposto por Bechet et al., (2010) foi validado com dados de uma série de experimentos com o reator preenchido com água. Na análise do modelo, a configuração do fotobiorreator (diâmetro do tubo) foi variada, mas não apresentou grandes impactos no controle da temperatura. Por último, os autores destacam que o uso de trocadores de calor nos processos de cultivo de microalgas não é menos desafiador, uma vez que o aumento dos custos de capital e de operação será elevado.

Uma análise mais detalhada desse modelo pode levar a diferentes conclusões sobre os parâmetros que afetam o controle da temperatura em fotobiorreatores. Para isso, uma análise de sensibilidade do modelo proposto por Bechet et al., (2010) é apresentada no Capítulo 4 (em formato de artigo).

Nos Capítulos 5 e 6 são apresentados trabalhos em formato de artigo com foco na transmitância do material utilizado no fotobiorreator. Esses trabalhos propõem o desenvolvimento de compósitos poliméricos para a construção de fotobiorreatores, cujo objetivo é o controle ou redução da temperatura em climas em que a temperatura do meio de cultivo pode atingir valores superiores ao limite tolerável para diversas espécies de microalgas.

REFERÊNCIAS

BÉCHET, Q. et al.. Mechanistic modeling of broth temperature in outdoor photobioreactors. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 6, p. 2197–2203, 15 mar. 2010.

BÉCHET, Q.; SHILTON, A.; GUIEYSSE, B. Modeling the effects of light and temperature on algae growth: state of the art and critical assessment for productivity prediction during outdoor cultivation. **Biotechnology Advances**, 2013.

PEREIRA, D. A. et al.. Parametric sensitivity analysis for temperature control in outdoor photobioreactors. **Bioresource Technology**, v. 144, p. 548–53, set. 2013.

CAPÍTULO 4 | ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA PARA CONTROLE DE TEMPERATURA EM FOTOBIORREATORES

Artigo aceito para publicação na revista
Bioresour ce Technology(0960-8524),
Fator de impacto (JCR 2012): 4.75.

RESUMO

Neste estudo, foi realizada uma análise crítica dos parâmetros de entrada de um modelo que descreve o perfil de temperatura do meio de cultura em fotobiorreatores, de placas planas ao longo do dia, a fim de avaliar o efeito de tais parâmetros no modelo. Utilizando o método de planejamento experimental, a variação dos parâmetros selecionados foi introduzida no modelo e a influência de cada um dos parâmetros da temperatura do meio de cultura foi avaliada por uma análise de sensibilidade paramétrica. Os resultados mostram que as variáveis que apresentam maior influência sobre a temperatura do meio são a parede do fotobiorreator e o fator de sombreamento, ambos relacionados com a irradiação solar direta e a refletida. Outro parâmetro que desempenha um papel importante sobre a temperatura é a distância entre as placas. Este estudo apresenta informações importantes para o projeto de fotobiorreatores e estabelece as condições de funcionamento mais adequadas para o cultivo de microalgas em sistemas operados sob as condições atmosféricas locais.

PALAVRAS-CHAVES: Balanço de calor. Análise de sensibilidade. Controle da temperatura.

INTRODUÇÃO

A fim de alcançar a viabilidade e a sustentabilidade econômica na produção de microalgas em grande escala, inconvenientes fisiológicos e tecnológicos significativos devem ser evitados. Atualmente, a produção de biomassa de microalgas comercial faz uso de sistemas abertos à atmosfera, como uma lagoa, principalmente em função do menor custo de manutenção e construção. No entanto, a produtividade em sistemas de lagoas pode ser muito afetada pelo alto valor de pH, salinidade, mudanças climáticas (chuvas e intensa irradiação solar), temperatura e contaminação (GRIMA et al., 1999; GUTIERREZ et al., 2008; BRENNAN E OWENDE, 2010), o que resulta em uma baixa produtividade em termos de quilogramas de biomassa por dia. Uma alternativa adequada para controlar esses parâmetros e alcançar uma maior produtividade é o uso de fotobiorreatores fechados (JORQUERA et al., 2010; CHEN et al., 2011). Os principais desafios para aumento da escala de produção de biomassa em fotobiorreatores fechados não são apenas limitados aos custos. Além disso, a eficiência fotossintética das microalgas depende do balanço entre a exposição à luz e a temperatura, assim, fotobiorreatores fechados requerem manutenção do meio de cultura dentro de um intervalo ótimo de exposição à luz e temperatura em que a concentração da biomassa pode aumentar durante o dia.

Diferentes projetos de fotobiorreatores fechados foram desenvolvidos. Os principais projetos são tubular vertical, tubular horizontal e placas planas. Todos os projetos para um fotobiorreator têm vantagens e desvantagens. Fotobiorreatores de placas planas apresentam maior produtividade de biomassa e menor consumo de energia em comparação com os outros sistemas de cultivo (CARVALHO et al., 2006; POSTEN, 2009; JORQUERA et al., 2010). Por essa razão, o fotobiorreator de placas planas foi escolhido para este estudo.

É necessário modelar o balanço de calor para prever corretamente os efeitos da temperatura e da irradiância nos fotobiorreatores, no aumento de escala da produção de biomassa de microalgas. O primeiro modelo mecanicista que descreve o comportamento da temperatura do meio de cultura foi apresentado por Béchet et al. (2010). Esse modelo foi desenvolvido para um fotobiorreator tubular vertical, no qual a temperatura do meio de cultura é expressa como uma função da localização geográfica, das características da superfície do solo, da geometria do fotobiorreator, da irradiação solar (intensidade e duração), temperatura do ar e outros parâmetros como a velocidade do vento e o estresse hidrodinâmico no fotobiorreator (BÉCHET et al., 2010). A avaliação da qualidade de um modelo é, muitas

vezes, baseada em comparações qualitativas entre os resultados de uma simulação e os dados observados. Embora tal avaliação seja útil, elas não fornece uma avaliação quantitativa do efeito individual de cada parâmetro na resposta do modelo, o que, nesse caso, é a temperatura do meio de cultura. Sabe-se que a temperatura do meio de cultura em fotobiorreatores varia de acordo com a intensidade de irradiação e do tempo de exposição, que é convertida em calor (ZHANG et al., 1999; MASOJIDEK et al., 2003; GUTIERREZ et al., 2008; MASOJIDEK et al., 2009; BÉCHET et al., 2010), no entanto, quais parâmetros devem ser avaliados entre aqueles que mais afetam o perfil da temperatura, no modelo proposto por Béchet et al. (2010), com foco no controle de temperatura.

Com base em uma adaptação do mecanismo de modelo, proposto por Béchet et al. (2010) para fotobiorreatores de placas planas, o presente trabalho tem como objetivo investigar o efeito da interação entre os parâmetros de entrada e a temperatura do meio usando uma análise de sensibilidade paramétrica.

MATERIAIS E MÉTODOS

A geometria do fotobiorreator no modelo, proposto por Béchet et al. (2010), foi alterada de uma coluna vertical para um fotobiorreator de placas planas, no entanto, o volume útil do reator foi mantido constante. As condições ambientais testadas no modelo original para validação, tais como a temperatura do ar, a velocidade do vento e a irradiação solar também permaneceram inalteradas. O MATLAB foi utilizado para a construção do modelo.

A análise de sensibilidade paramétrica do modelo do perfil de temperatura do meio de cultura foi realizada nas seguintes etapas: (1) teste de todos os parâmetros de entrada apresentados no modelo (2) um plano de planejamento fatorial para testar os parâmetros (3) executar o modelo com valores diferentes para cada parâmetro e coletar os dados de temperatura do meio (4) avaliar o efeito de cada parâmetro sobre a resposta do modelo de análise estatística e (5) repetir os passos anteriores com os parâmetros mais influentes.

Segundo Béchet et al., 2010, a equação que descreve o balanço de calor em um fotobiorreator é a seguinte:

$$\rho_w V_r C_{p_w} dT_r/dt = Q_A + Q_B + Q_C + Q_D + Q_E + Q_F + Q_G + Q_H + Q_J + Q_K + Q_L \quad (4.1)$$

em que: T_r é a temperatura do meio de cultura no fotobiorreator (K); ρ_w e C_{p_w} são a massa específica aparente (kg/m^3) e a capacidade calorífica da água (J / kg / K), respectivamente; V_r é o volume de útil do meio ou volume do fotobiorreator (m^3); Q_A é a taxa de transferência de calor devido à radiação do próprio reator (W); Q_B é a taxa de transferência de calor devido à radiação solar direta (W); Q_C é a taxa de transferência de calor devido à difusão da radiação solar (W); Q_D é a taxa de transferência de calor devido à radiação solar refletida do solo (W); Q_E é a taxa de transferência de calor por radiação a partir do ar em torno do reator (W); Q_F é a taxa de transferência de calor devido à radiação no ambiente refletida do solo (W); Q_G é a taxa de transferência de calor por radiação do solo (W); Q_H é o fluxo convectivo (W); Q_J é a taxa de transferência de calor devido ao fluxo de evaporação dentro do reator (W); Q_K é a taxa de transferência de calor a partir das bolhas de ar (sistema de aeração) para o meio de cultura (W) e Q_L é o fluxo por condução da superfície do solo com a superfície da base do reator (W). Nesse equilíbrio, a capacidade calorífica da parede do reator (em J / K) foi considerada insignificante, quando comparada à capacidade calorífica da fase líquida.

Os parâmetros de entrada e as constantes testadas no planejamento fatorial e os respectivos níveis das variáveis testadas estão listados na Tabela 4.1. Todo o fluxo de calor descrito na Eq. 4.1 é uma função dos diferentes parâmetros de entrada a ser avaliado, cuja relação é apresentada na Tabela 4.2.

Um planejamento fatorial (DOE; MEAD, 1990) com todos os 15 parâmetros apresentados no modelo foi realizado utilizando-se o programa *SPSS Statistics*. Cada parâmetro varia em dois níveis nesse planejamento fatorial. Como existem 15 parâmetros que estão sendo investigados, um total DOE fatorial requer 2^{15} ou 32.768 condições de teste. Devido ao alto número de testes, foi utilizado um planejamento fatorial fracionário de 2^8 ou 256 condições de teste. Então, a análise de variância ANOVA foi usada para avaliar os resultados da simulação, ou seja, a temperatura do meio a partir de cada uma das condições dos 256 testes.

Tabela 4.1 - Parâmetros e variáveis constantes e seus respectivos valores para o método DOE.

Definição	Parâmetro	Unidade	Valores testados
<i>Constantes da superfície do solo</i>	Reflectividade do solo	-	0,20 ^a e 0,50 ^b
	Emissividade do solo	-	0,80 ^a e 0,95 ^b
	Capacidade calorífica do solo	J/kgK	750 ^b e 2.400 ^a
	Massa específica do solo	kg/m ³	2,4x10 ^{3a} e 4,0x10 ^{3b}
	Espessura do solo	m	0,02 ^b e 0,10 ^a
	Condutividade do solo	W/mK	1,0 ^b e 2,0 ^a
<i>Constantes do Fotobiorreator</i>	Trasmitância da parede do fotobiorreator	-	0,2 e 0,9
	Emissividade do fotobiorreator	-	0,80 ^c e 0,95 ^d
	Condutividade da parede do fotobiorreator	W/mK	0,2 ^e e 1,05 ^f
	Espessura da parede do fotobiorreator	m	3,0x10 ⁻³ e 6,0x10 ⁻³
	Fração do volume das bolhas de ar do sistema de aeração	m ³ /s	1,3x10 ⁻⁴ e 6,67 x10 ⁻⁶
	Altura do fotobiorreator	m	1,0 e 3,0
	Largura do fotobiorreator	m	0,5 e 2,0
	Distância entre as placas do fotobiorreator	m	0,05 e 0,2
	Fator de sombreamento	-	1,0 e 0,3
	<i>Constantes da água</i>	Massa específica da água	kg/m
Capacidade calorífica da água		J/kgK	4,18 x10 ³
Calor latente da água		J/kg	2,45 x10 ⁶
<i>Constantes do ar</i>	Emissividade do ar	-	1
	Condutividade do ar	W/mK	2,63 x10 ⁻²
	Capacidade calorífica do ar	J/kgK	2,0 x10 ³
	Massa específica do ar	kg/m ³	1,20
	Coefficiente de difusão atmosférica	-	0,20

a. solo argiloso, b. concreto, c. turbidez da água, d. água limpa, e. vidro, f. acrílico.

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

Tabela 4.2 - Descrição dos fluxos de calor e principais parâmetros de entrada correlacionados.

Parâmetros de entrada	Fluxos de calor											
	Q_A	Q_B	Q_C	Q_D	Q_E	Q_F	Q_G	Q_H	Q_J	Q_K	Q_L	
Refletividade do solo				X		X						
Emissividade do solo				X			X					
Capacidade calorífica do solo							X					
Massa específica do solo							X					
Espessura do solo							X					
Condutividade do solo							X					
Transmitância da parede	X	X	X	X	X	X	X					
Emissividade do reator	X	X	X	X	X	X	X					
Condutividade da parede												X
Espessura da parede												X
Taxa do fluxo de ar									X	X		
Altura do reator	X	X	X	X	X	X	X	X				X
Largura do reator	X	X	X	X	X	X	X	X				X
Distância entre as placas do reator	X	X	X	X	X	X	X	X				X
Fator de sombreamento		X		X								

Fonte: adaptado de Béchet et al. (2010).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da análise de variância ANOVA (utilizou-se o *SPSS Statistics*) mostram sete parâmetros de entrada significativos, com um Valor P abaixo de 0,05: refletividade do solo, capacidade calorífica do solo, espessura do solo, transmitância da parede do fotobiorreator, condutividade da parede do fotobiorreator, distância entre as placas e o fator de sombreamento. No entanto, a transmitância da parede do fotobiorreator ($F_{\text{transmitância}} = 144,821$), a distância entre as placas ($F_{\text{distância_placas}} = 62,913$) e o fator de sombreamento ($F_{\text{sombreamento}} = 174,739$) são os parâmetros que mais influenciam o modelo, pois o valor F é maior do que o valor F calculado (31,247). Existe uma correlação negativa entre o fator de sombreamento (-0,549), a distância entre as placas do reator (-0,329) e a temperatura do meio de cultura, assim como uma correlação positiva com a transmitância da parede do reator (0,499). A magnitude dos efeitos principais a partir dos resultados de simulação é observada na Figura 4.1, na qual as temperaturas mínima e máxima do meio (T_{min} e T_{max} , respectivamente) para cada um dos parâmetros são comparadas com a temperatura média. O fator de sombreamento que representa a porcentagem do fotobiorreator protegido da irradiação em 0 (zero) significa sem sombreamento e 1 (um) significa que o fotobiorreator foi totalmente protegido da radiação solar direta. A transmitância da parede tem um efeito semelhante, ou seja, para valores baixos de transmitância menor é a irradiação que atinge o fotobiorreator.

Uma análise dos parâmetros fator de sombreamento, distância entre placas do reator e a transmitância na parede do reator foi realizada com DOE fatorial de cinco níveis para melhor compreensão do efeito desses sobre a temperatura do meio de cultura no fotobiorreator. Os resultados da ANOVA para esses três parâmetros selecionados e a sua combinação são significativos, no entanto, o fator de sombreamento pode ser o parâmetro que mais afeta a temperatura do meio de cultura no fotobiorreator. Os valores médios para T_{max} , fator de sombreamento, transmitância na parede do fotobiorreator e da distância entre as placas são apresentados na Figura 4.2. O efeito do sombreamento no modelo de resposta pode ser claramente observado no gráfico apresentado na Figura 4.3a, em que cinco valores diferentes para sombreamento foram testados e um valor médio para a transmitância da parede do fotobiorreator e da distância entre as placas foi definido. A mesma análise foi feita variando a transmitância na parede do reator (Figura 4.3b) e a distância entre as placas (Figura 4.3c), por fixação de um valor significativo para os outros dois parâmetros.

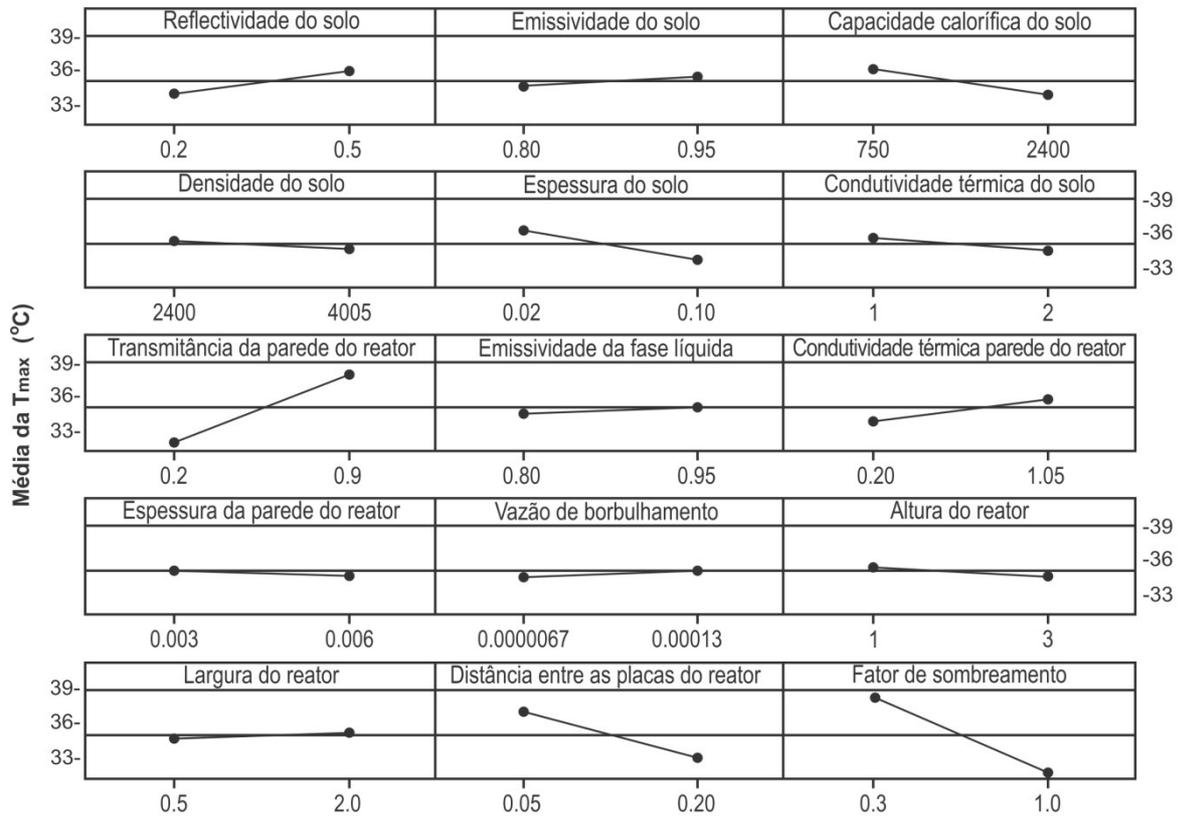


Figura 4.1 - Principais efeitos da temperatura do meio (T_{min} e T_{max}) do planejamento fatorial de dois níveis. Fonte: o próprio autor.

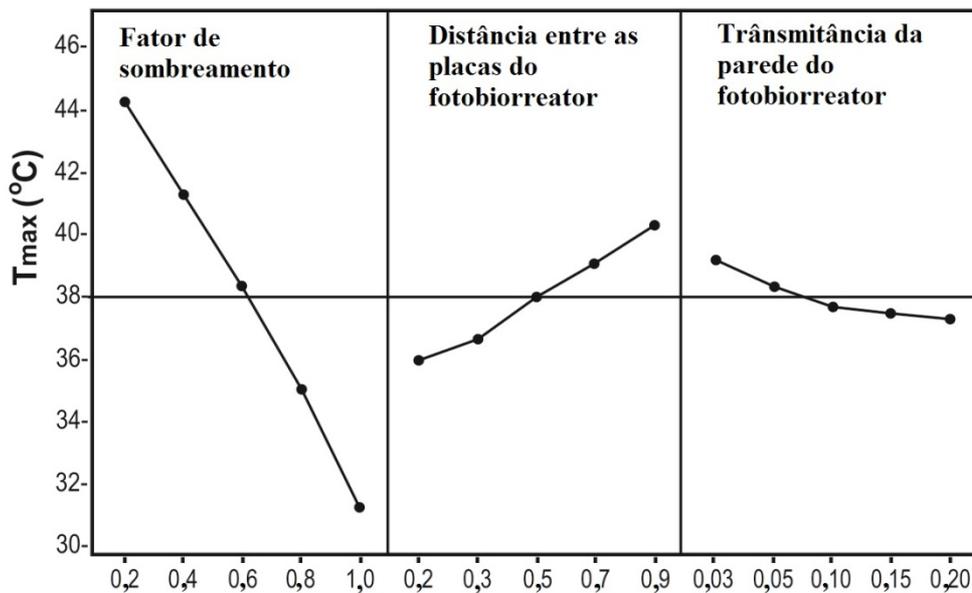


Figura 4.2 - Principais valores para os parâmetros testados e temperatura máxima do fotobiorreator. Fonte: o próprio autor.

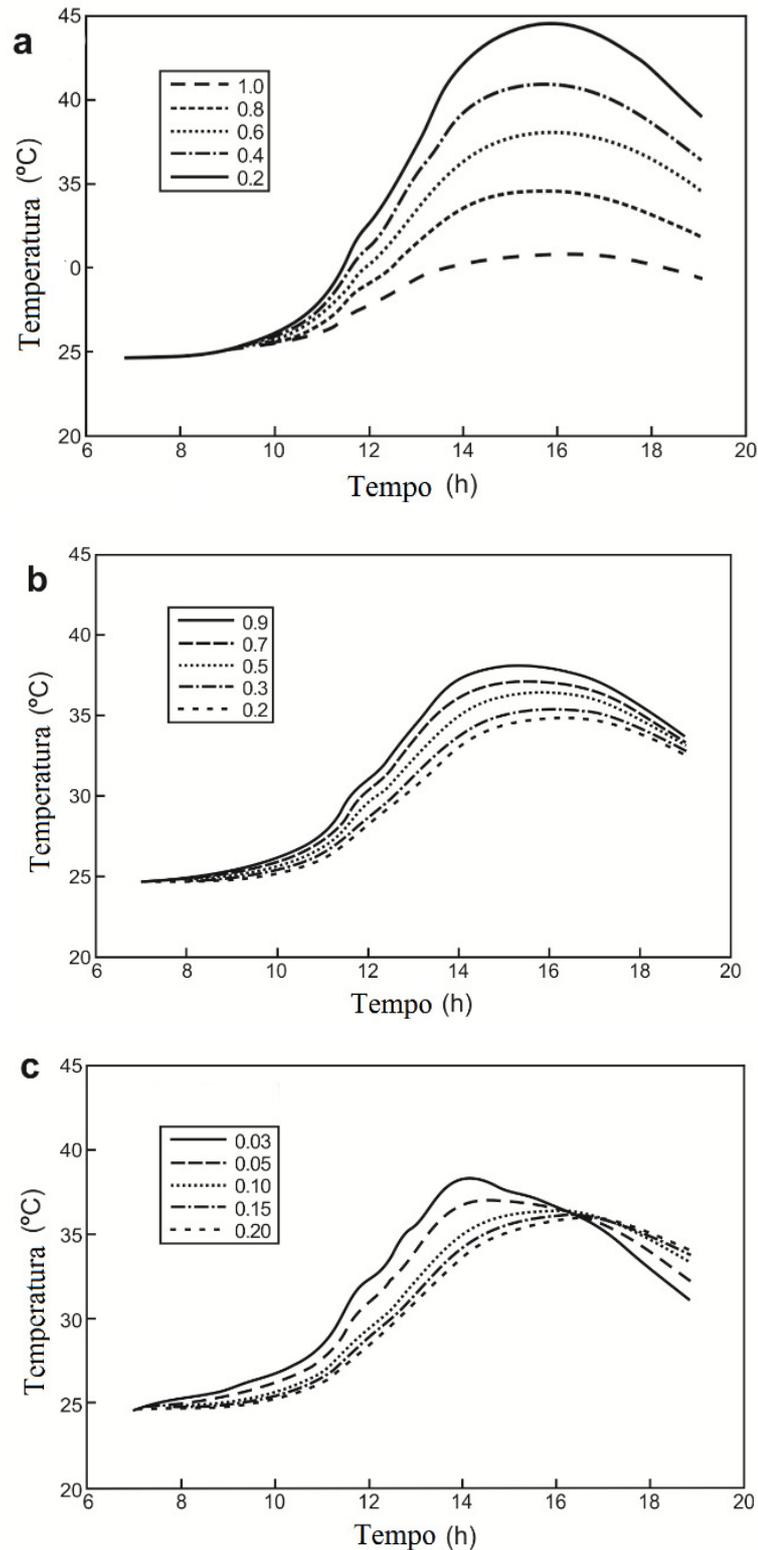


Figura 4.3 - Variação da temperatura do meio de cultura para (a) fator de sombreamento na faixa 0,2 – 1,0, (b) transmitância da parede reator na faixa de 0,2 – 0,9 e (c) a distância entre as placas reator na faixa de 0,03 – 0,2 m. Fonte: O próprio autor.

Os perfis da temperatura de cultivo, observados na Figura 4.3a-c, são semelhantes. No entanto, a amplitude das curvas de sombreamento é maior. Reduzindo a distância entre as placas, ocorre uma pequena variação num curto período de tempo durante o dia na temperatura de cultivo. Um resultado diferente foi descrito por Béchet et al. (2010) sobre a simulação do perfil de temperatura de um fotobiorreator tubular, em que o pico de temperatura previsto diminui quando se reduz o diâmetro do tubo. Isso se explica pelo aumento da convecção forçada no fotobiorreator tubular, o que não é observado em fotobiorreator do tipo placa plana.

Outro fator que deve ser levado em consideração é que a área iluminada para fotobiorreatores do tipo placas planas é maior quando comparado com os fotobiorreatores tubulares verticais ou horizontais. Além disso, existe uma diferença entre a irradiação que atinge a superfície do fotobiorreator e a irradiação absorvida pelo meio de cultura. A irradiação absorvida pelo sistema de cultura depende da concentração de biomassa, em que o meio mais concentrado absorve menos radiação (GARCIA-MALCA et al., 2009; FENG et al., 2011). Geralmente a taxa de crescimento específico (μ) aumenta com o aumento da irradiação, atingindo um valor máximo μ_{\max} (MORITA et al., 2001). No entanto, o excesso de irradiação pode levar à fotoinibição resultando em baixas taxas de crescimento específico (FENG et al., 2011; SATYANARAYANA et al. 2011).

A transmitância da parede do fotobiorreator muda de acordo com a matéria-prima utilizada para construção das placas. Para diferentes tipos de polímeros, a transmitância varia de 0,90–0,80 (COLTRO; BORGHETTI, 2007) e um valor semelhante é usado para o vidro. A transmitância da parede pode ser usada como um parâmetro para bloquear a luz infravermelha ou limitar a irradiância a um espectro ótimo para o cultivo de microalgas (radiação fotossintética ativa PAR 400 a 700 nm).

A distância entre as placas do fotobiorreator é o único parâmetro relacionado com a geometria que está fortemente relacionada à temperatura do cultivo. Essa distância é diretamente proporcional ao volume do fotobiorreator e uma variação de temperatura mais baixa é observada para volumes maiores. Para fotobiorreatores de placas planas, a distância entre as placas é de 0,10 m obteve os melhores resultados em relação a produtividade (GRIMA et al., 1999; ZHANG et al., 1999). Uma distância mínima entre as placas ou paredes do fotobiorreator é necessária para a alternância entre os ciclos claro-escuro das microalgas e

para evitar a fotoinibição (MORITA et al., 2001; YUN; PARK, 2003). Ambos afetam a taxa de crescimento específico e, conseqüentemente, a concentração de biomassa.

De acordo com Béchet et al. (2010), cinco fluxos de calor são dominantes no modelo proposto: radiação do reator (Q_A), radiação solar (incluindo direta (Q_B), difusa (Q_C) e radiações refletidas (Q_F), a radiação do ar (Q_D), a radiação do solo (Q_E) e por convecção (Q_H). No entanto, neste estudo, a radiação solar direta (Q_B) e radiações refletidas (Q_F) têm a maior contribuição na temperatura do meio.

O fator de sombreamento está relacionado com a radiação solar direta e a radiação solar refletida a partir do solo. Esse fator é usado para descrever quando um elemento físico protege o fotobiorreator da irradiação direta. No entanto, o fator de sombreamento não só tem um efeito sobre o fotobiorreator, mas também interage com outros parâmetros que descrevem o fluxo de calor a partir do solo. Isso também tem uma contribuição secundária à temperatura do meio.

Uma análise da redução da taxa de crescimento específico, variando a percentagem de irradiação que atinge o fotobiorreator está apresentada na Tabela 4.3. A taxa de crescimento específica observada para a microalga *Chlorella* sp. a 40 ° C é usada para estimar a redução na taxa de crescimento de diferentes valores de sombreamento. Nesse cálculo, o modelo para a taxa de crescimento específico é descrito na Eq. (4.2)

$$\mu = \exp(1 - I/I_{max}) \times \mu_{max} \times I / I_{max} \quad (4.2)$$

em que μ é a taxa de crescimento específico (1/d); μ_{max} é o valor máximo da taxa de crescimento (1/d); I é a irradiância média absorvida pelo meio de cultura (W/m^2) e I_{max} é a radiação máxima que atinge a superfície do reator (W/m^2).

Supõe-se que a irradiação média é totalmente absorvida por todas as células de microalgas, o meio de cultura é distribuído de forma homogênea e o valor de μ_{max} sem sombreamento é igual aos dados experimentais. Para I e I_{max} , os dados a partir do modelo proposto por Béchet et. al (2010) foram usadas em todos os casos. A fotoinibição não é considerada nesse modelo.

Tabela 4.3 - Valores estimados para taxa específica de crescimento, segundo diferentes fatores de sombreamento testados.

Microalga	Temp. de cultura ideal (°C)	Taxa específica de cresc. máxima (1/d)	Fator de sombreamento	Irradiância na superfície do fotobiorreator, valor médio (W/m ²)	Taxa específica de crescimento estimada (1/d)	Redução da taxa de cresc. (%)
<i>Chlorella sp.</i>	40	5,76 ^a	1,0	53	2,56	56
			0,8	106	4,20	27
			0,6	158	5,16	10
			0,4	211	5,63	2
			0,2	264	5,76	0

Fonte: o próprio autor.

Comparando os valores esperados para a taxa de crescimento específico e os dados experimentais obtidos para μ_{max} , a maior redução nessa taxa é observada quando o fotobiorreator está totalmente protegido contra a radiação solar direta e, assim, nessa condição, o crescimento de microalgas é devido apenas à radiação refletida. No entanto, uma taxa de crescimento específica inferior não resulta diretamente em um decréscimo na produtividade. Outros fatores devem ser considerados, tais como temperatura, concentração de biomassa no meio, a disponibilidade de nutrientes, a dinâmica de fluidos e a geometria do reator.

Outros estudos avaliaram o efeito da temperatura sobre a taxa de crescimento das microalgas e os resultados mostraram uma redução na concentração de biomassa quando a temperatura está acima ou abaixo da faixa com as condições ótimas (GOLDMAN; CARPENTE E.J., 1974; ZHANG et al., 1999; GUTIERREZ et al., 2008; FENG et al., 2011; BERNARD; RÉMOND, 2012). No modelo desenvolvido por Bernard e Rémond (2012) para avaliar o efeito da temperatura e da irradiação sobre o crescimento de microalgas, é observado que uma pequena variação de temperatura leva um decréscimo significativo na taxa de crescimento.

A maioria das espécies de microalgas, cultivadas comercialmente, apresentam temperatura de crescimento ótima, abaixo de 35°C. No entanto, novas espécies termotolerantes são mais adaptadas a condições extremas, tais como a espécie termófila *Desmodesmus* sp., que tem sido estudada. Huang et al. (2012) demonstraram a viabilidade de cultivar *Desmodesmus* sp., em condições tropicais, com temperaturas de até 46°C e forte irradiação de até 2.600 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ (HUANG et al. 2012).

A temperatura é um problema a ser resolvido para qualquer espécie de microalgas, cultivadas em ambientes externos, sob as condições climáticas locais. Para manter a alta produtividade em termos de biomassa, em um sistema de escala industrial, estratégias para o controle de temperatura nos fotobiorreatores podem apresentar custos elevados e um impacto ambiental considerável sobre a avaliação do ciclo de vida dos bioprodutos a partir das microalgas. Uma avaliação detalhada sobre os modelos de temperatura existentes para a produção de biomassa de microalgas pode levar a novas estratégias para o crescimento otimizado.

CONCLUSÕES

Limitar a irradiação que atinge o fotobiorreator parece ser a melhor opção para manter a faixa de temperatura adequada à cultura de microalgas. No entanto, é necessário entender e quantificar a luz e a dependência da temperatura no crescimento de microalgas para o acúmulo de compostos valiosos, tais como lipídios. Os resultados dessa análise são úteis para projetar um fotobiorreator eficiente em termos de produtividade de biomassa, para otimizar sistemas operacionais e estratégias para o controle da temperatura do cultivo.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi apoiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) e a Fundação de Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES).

REFERÊNCIAS

BECHET, Q., A. SHILTON, O.B. FRINGER, R. MUNOZ AND B. GUIEYSSE, 2010. **Mechanistic modeling of broth temperature in outdoor photobioreactors**. Environmental Science & Technology, 44(6): 2197-2203. Available from <Go to ISI>://000275325600051. DOI 10.1021/es903214u.

BERNARD, O., RÉMOND, B., 2012. **Validation of a simple model accounting for light and temperature effect on microalgal growth**. Bioresource Technology, 123 , pp. 520-527

BRENNAN, L. AND P. OWENDE, 2010. **Biofuels from microalgae-a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products**. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 14(2): 557-577. Available from <Go to ISI>://000274165600001. DOI 10.1016/j.rser.2009.10.009.

CARVALHO, A.P., L.A. MEIRELES AND F.X. MALCATA, 2006. **Microalgal reactors: a review of enclosed system designs and performances**. Biotechnology Progress, 22(6): 1490-1506. Available from <Go to ISI>://WOS:000242427200003. DOI 10.1021/bp060065r.

CHEN, C.Y., K.L. YEH, R. AISYAH, D.J. LEE AND J.S. CHANG, 2011. **Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: a critical review**. Bioresource Technology, 102(1): 71-81. Available from <Go to ISI>://000285658300010. DOI 10.1016/j.biortech.2010.06.159.

COLTRO, L. AND J. BORGHETTI, 2007. **Plastic packages for personal care products: evaluation of light barrier properties**. Polímeros, 17: 56-61. Available from http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282007000100013&nrm=iso.

FENG, P., DENG, Z., HU, Z., FAN, L., 201. **Lipid accumulation and growth of Chlorella zofingiensis in flat plate photobioreactors outdoors**. Bioresource Technology, 102 (22) , pp. 10577-105848

GARCIA-MALCA, M.C., F.G. ACIEN, E. DEL RIO, J.M. FERNANDEZ, M.C. CERON, M.G. GUERRERO AND E. MOLINA-GRIMA, 2009. **Production of astaxanthin by haematococcus pluvialis: taking the one-step system outdoors**. Biotechnology and

Bioengineering, 102(2): 651-657. Available from <Go to ISI>://000262540300030. DOI 10.1002/bit.22076.

GOLDMAN, J.C. AND CARPENTE.EJ, 1974. **Kinetic approach to effect of temperature on algal growth**. Limnol. Oceanogr., 19(5): 756-766. Available from <Go to ISI>://A1974U886000004.

GRIMA, E.M., F.G.A. FERNANDEZ, F.G. CAMACHO AND Y. CHISTI, 1999. **Photobioreactors: light regime, mass transfer, and scaleup**. Journal of Biotechnology, 70(1-3): 231-247. Available from <Go to ISI>://000081185800028.

GUTIERREZ, J., M.A. PORTA-GANDARA AND J.L. FERNANDEZ, 2008. **Passive temperature solar control of an outdoor photobioreactor**. Renewable Energy, 33(8): 1892-1903. Available from <Go to ISI>://000255992300018. DOI 10.1016/j.renene.2007.11.004.

HO, S.H., C.Y. CHEN, D.J. LEE AND J.S. CHANG, 2011. **Perspectives on microalgal CO₂-emission mitigation systems - a review**. Biotechnology Advances, 29(2): 189-198. Available from <Go to ISI>://000287959800002. DOI 10.1016/j.biotechadv.2010.11.001.

HUANG, C.-C., HUNG, J.-J., PENG, S.-H., CHEN, C.N.N., 2012. **Cultivation of a thermo-tolerant microalga in an outdoor photobioreactor: Influences of CO₂ and nitrogen sources on the accelerated growth**. Bioresource Technology, 112 , pp. 228-233.

JORQUERA, O., A. KIPERSTOK, E.A. SALES, M. EMBIRUCU AND M.L. GHIRARDI, 2010. **Comparative energy life-cycle analyses of microalgal biomass production in open ponds and photobioreactors**. Bioresource Technology, 101(4): 1406-1413. Available from <Go to ISI>://WOS:000272071800045. DOI 10.1016/j.biortech.2009.09.038.

MASOJIDEK, J., S. PAPACEK, M. SERGEJEVOVA, V. JIRKA, J. CERVENY, J. KUNC, J. KORECKO, O. VERBOVIKOVA, J. KOPECKY, D. STYS AND G. TORZILLO, 2003. **A closed solar photobioreactor for cultivation of microalgae under supra-high irradiance: Basic design and performance**. Journal of Applied Phycology, 15(2-3): 239-248. Available from <Go to ISI>://000183045600021.

MASOJIDEK, J., M. SERGEJEVOVA, K. ROTTNEROVA, V. JIRKA, J. KORECKO, J. KOPECKY, I. ZATKOVA, G. TORZILLO AND D. STYS, 2009. **A two-stage solar**

photobioreactor for cultivation of microalgae based on solar concentrators. Journal of Applied Phycology, 21(1): 55-63. Available from <Go to ISI>://000263877000007. DOI 10.1007/s10811-008-9324-6.

MEAD, R., 1990. **The design of experiments:** statistical principles for practical applications. Cambridge University Press.

MORITA, M., Y. WATANABE AND H. SAIKI, 2001. **Evaluation of photobioreactor heat balance for predicting changes in culture medium temperature due to light irradiation.** Biotechnology and Bioengineering, 74(6): 466-475. Available from <Go to ISI>://000170627100002.

MORITA, M., Y. WATANABE AND H. SAIKI, 2001. Instruction of microalgal biomass production for practically higher photosynthetic performance using a photobioreactor. **Food and Bioproducts Processing**, 79(C3): 176-183. Available from <Go to ISI>://000171219000006.

POSTEN, C., 2009. **Design principles of photo-bioreactors for cultivation of microalgae.** Engineering in Life Sciences, 9(3): 165-177. Available from <Go to ISI>://000268818500004. DOI 10.1002/elsc.200900003.

SATYANARAYANA, K. G., MARIANO, A. B., VARGAS AND J.V. C., 2011. **A review on microalgae, a versatile source for sustainable energy and materials.** Chichester, ROYAUME-UNI: Wiley.

YUN, Y.S. AND J.M. PARK, 2003. **Kinetic modeling of the light-dependent photosynthetic activity of the green microalga chlorella vulgaris.** Biotechnology and Bioengineering, 83(3): 303-311. Available from <Go to ISI>://000183758500006. DOI 10.1002/bit.10669.

ZHANG, K., N. KURANO AND S. MIYACHI, 1999. **Outdoor culture of a cyanobacterium with a vertical flat-plate photobioreactor:** effects on productivity of the reactor orientation, distance setting between the plates, and culture temperature. Applied Microbiology and Biotechnology, 52(6): 781-786. Available from <http://dx.doi.org/10.1007/s002530051591>. DOI 10.1007/s002530051591.

CAPÍTULO 5 | MICROESFERAS OCAS DE VIDRO PARA CONTROLE DE TEMPERATURA E IRRADIÂNCIA EM FOTOBIORREATORES

Artigo aceito para publicação na revista *Bioresource Technology*(0960-8524), Fator de impacto (JCR 2012): 4.75.

RESUMO

Microesferas ocas de vidro (HGM) para modificar a condutividade térmica e propriedade mecânica de polímeros é amplamente usado na indústria. Neste estudo, HGM foram testadas como um novo material de construção para fotobiorreatores com o objetivo de controlar a irradiância e a temperatura do meio de cultivo de microalgas. As propriedades termoisolantes das HGM de três massa específicas diferentes foram testadas em uma matriz polimérica. A transmitância (5 - 50%) e a condutibilidade térmica (182,05 - 190,73 W / m²K) do material compósito foram analisadas. Os resultados foram testados em um modelo para simulação da temperatura do meio de cultura e a taxa de crescimento da biomassa, ambas em função da temperatura e irradiância. A adição de 1,3 e 0,6 vol. % de HGM leva a um aumento na taxa de crescimento de até 37% e uma redução na temperatura de meio de até 9°C. A resistência mecânica dos compósitos testados é semelhante à matriz do polímero.

PALAVRAS-CHAVES: Transferência de calor. Compósitos. Microalga. Fotoinibição. Produtividade de biomassa.

INTRODUÇÃO

Desde os primeiros estudos em biotecnologia, o foco técnico do cultivo de microalgas em massa ao ar livre tem sido o fotobiorreator. O projeto dos fotobiorreatores deve maximizar a quantidade de irradiação solar recebida (CHEN et al., 2011; PEGALLAPATI et al., 2012; MOHSENPOUR & WILLOUGHBY, 2013), portanto, a principal preocupação da produtividade de biomassa é fazer uso eficaz dessa irradiação no cultivo de microalgas (KUMAR et al., 2013). Além do efeito da irradiação solar direta e refletida, a temperatura do meio no reator também tem um impacto sobre as taxas de crescimento de microalgas (GOMEZ & GONZALEZ, 2005; SHENG et al., 2011; FRANZ et al., 2012; PEREIRA et al., 2013).

De acordo com Franz et al. (2012), a taxa de irradiação fornecida ao fotobiorreator durante todo o dia pode ser descrito como uma função das condições geográficas e climáticas prevalentes. Além disso, os rendimentos máximos anuais foram obtidos em regiões com alta incidência e padrões de temperatura próximos da faixa ótima da espécie de microalgas avaliada. As limitações da produção em larga escala de microalgas impostas pela irradiação extrema e as altas temperaturas são geralmente controladas pelo sombreamento da superfície do fotobiorreator ou com o uso de sistemas de resfriamento externo, tais como aspersão de água na superfície do fotobiorreator ou trocadores de calor internos (GUTIERREZ et al., 2008; SERRA et al., 2008; QUINN et al., 2012). Outras soluções concentraram-se na geometria dos fotobiorreatores para diluição espacial de luz, estufas com temperatura controlada ou instalações como um corpo artificial de água para moderar os ciclos dia-noite de temperatura (CARLOZZI & SACCHI, 2001; MASOJÍDEK et al., 2003; CHEN et al., 2011; HULATT & THOMAS, 2011; ONCEL & SABANKAY, 2012). No entanto, a maioria dessas soluções tem elevado custo e consomem grandes quantidades de água e energia.

De fato, a maioria das pesquisas tem-se concentrado na modificação do projeto e geometria do fotobiorreator para aumentar a produtividade de biomassa. No entanto, a maior parte dos novos fotobiorreatores não são adequados para produção em larga escala de biomassa de microalgas devido aos elevados custos de produção e operação. Uma alternativa é avaliar a utilização de novos materiais para construir fotobiorreatores, a fim de controlar a temperatura e a irradiância. Por exemplo, o desenvolvimento de materiais compósitos com propriedades de isolantes térmicos para a construção de fotobiorreatores podem ser testados.

A irradiância pode ser controlada alterando o material de construção do fotobiorreator que irá afetar a troca de calor com o meio ambiente. O material transparente usado em fotobiorreatores é geralmente de polietileno (PE), policarbonato (PC), cloreto de polivinila (PVC), polimetacrilato de metila (PMM), polipropileno (PP), de vidro e de silicato (RICHMOND, 2004). Esses são materiais de baixo custo e, sua fabricação e transporte, também. No entanto, por razões ambientais, o fotobiorreator deve ser reciclado e, portanto, o tereftalato de polietileno (PET) também deve ser testado.

Um número considerável de aditivos foram testados para o desenvolvimento de materiais poliméricos compósitos para diferentes aplicações industriais, com baixa condutividade térmica, tais como microesferas ocas de vidro (HGM). No entanto, um compósito polimérico com HGM pode ser usado como material de construção para fotobiorreatores para cultivo de microalgas representando uma nova questão. HGM é um material inorgânico finamente disperso, esférico e com o núcleo oco que confere a HGM uma característica de isolamento térmico. Li et al. (2011) avaliaram o mecanismo de transferência de calor da HGM demonstrando a baixa condutividade térmica do material. Compósito à base de HGM e polietileno de alta e baixa massa específica térmica (PEAD) foram testados por Patankar & Kranov (2010). Baseado nesses resultados e outros estudos sobre as propriedades termoisolantes da HGM (PARK et al., 2005; DOMBROVSKY et al., 2007; GAO et al., 2013; HU et al., 2013), este trabalho concentra-se na utilização de microesferas ocas de vidro para melhorar o isolamento térmico de um fotobiorreator de placa plana, controlando a irradiação e a temperatura do meio de cultura de microalgas por meio da redução da transmitância de parede do fotobiorreator e a propriedade termoisolante do material compósito. Os resultados da caracterização do compósito polimérico com HGM são utilizados como parâmetros de entrada no modelo desenvolvido por Béchet et al. (2010), para simular a temperatura do meio de cultura. A taxa de crescimento de microalgas será estimada de acordo com o modelo proposto por Bernard e Rémond (2012). Assim, o objetivo geral deste estudo foi o de encontrar a concentração ideal de HGM adicionado ao material de construção do fotobiorreator, a fim de aumentar a taxa de crescimento específico, controlando a temperatura do meio e a transmitância da parede.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados neste estudo incluem uma resina poliéster isoftálica (PR) disponível comercialmente e três tipos diferentes de microesferas ocas de borosilicato comercializadas pela 3M. As características das três HGM testadas são apresentados na Tabela 5.1. Outros parâmetros físicos disponibilizados pelo fornecedor são a massa específica das microesferas ($2,23 \text{ g/cm}^3$), a condutividade térmica ($0,023 \text{ W / mK}$) e a massa específica da fase gasosa dentro da HGM ($7,50 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$). A fração do volume das microesferas no compósito PR HGM testados são 5,0, 2,5, 1,3 e 0,6 % vol. para cada tipo de microesfera. Os métodos para a caracterização e avaliação dos compostos são descritos conforme segue na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Características básicas dos HGM testados.

Amostra	Massa específica (g/cm^3)	Diâmetro da esfera (μm)	Limite de resistência (psi)	Condutividade térmica (W/mK) @ 21°C
HGM C1	0,12	120	250	0,047
HGM V5	0,38	85	5500	0,127
HGM H6	0,60	60	18000	0,200

Fonte: 3M.

Síntese da Matriz Polimérica

A síntese da matriz polimérica foi realizada utilizando uma resina poliéster com a adição de 2% vol. de catalisador peróxido de metil-etil-cetona (matriz ou base). A matriz foi preparada para antes da formação do polímero para em seguida ser transferida para os moldes de silicone.

Preparação dos compósitos

A preparação dos compósitos seguiu o mesmo método descrito acima. Antes de o polímero atingir o estado de gel, a HGM foi adicionada à reação com agitação constante durante dois minutos e, depois, transferida para moldes de silicone.

Técnicas usadas na caracterização dos materiais

Teste de Tração e Teste de Flexão

Ensaio de tração e flexão foram realizados utilizando equipamento de teste universal (EMIC, DL2000) de acordo com a ISO 527 e ISO 178, respectivamente. A velocidade de deslocamento do ensaio de tração foi de 2 mm/min e, para o ensaio de flexão, de 3 mm/min. Em ambos os testes foi utilizada uma carga de 2000 N célula e a distância entre garras igual a 100mm. Além disso, para os testes de tração e flexão foram utilizados oito e seis corpos de prova, respectivamente, conforme exige a normatização.

Transmitância

A avaliação da transmitância da matriz e dos compósitos foi realizada em um espectrofotômetro Cary 60 UV-V e, medidas na região de 400–1100 nm, a temperatura ambiente. Foram realizadas três leituras para cada amostra de 0,5 x 0,5 cm de material compósito.

Condutividade térmica

A condutividade térmica da matriz PR e compósitos PR HGM foi avaliada utilizando-se o software MATLAB para a construção do modelo apresentado por Liang & Li (2007):

$$k_{eff} = \left(\frac{1}{k_p} (1 - 6\phi_f / \pi)^{1/3} + 2 (k_p (4\pi/3\phi_f)^{1/3} + \pi(2\phi_f / 9\pi)^{1/3} (k_g ((\rho_s - \rho_a)/(\rho_g - \rho_a)) + k_a ((\rho_g - \rho_s)/(\rho_g - \rho_a)) - k_p))^{-1} \right)^{-1} \quad (5.1)$$

no qual k_{eff} é a condutividade térmica específica (W/mK); k_p , k_g e k_a são as condutividades térmicas da resina poliéster, do vidro das HGM e da fase gasosa no interior das HGM, respectivamente (W/mK); ϕ_f é a fração de volume do compósito de HGM (vol. %); e ρ_s , ρ_g e ρ_a são as massas específicas da HGM, do vidro das HGM e da fase gasosa interna das HGM, respectivamente (kg/m³).

Temperatura do meio e taxa de crescimento

A taxa de crescimento no fotobiorreator usando o compósito PR HGM como material de construção foi avaliada em duas etapas. Em primeiro lugar, os resultados de transmitância e da condutividade térmica do compósito foram utilizados como parâmetros de entrada no modelo apresentado por Béchet et al. (2010), adaptado para um fotobiorreator de placa plana para prever a temperatura do meio (Eq. 5.2). Em seguida, os resultados da temperatura do meio e os dados de irradiação foram usados como parâmetros de entrada no modelo apresentado por Bernard e Rémond (2012), para, finalmente, calcular a taxa de crescimento em uma planta industrial operada nas condições climáticas locais (Eq. 5.3–5.7). Para os dois modelos foi utilizado o MATLAB para a simulação.

A equação que descreve o balanço de calor em um fotobiorreator (BÉCHET et al., 2010):

$$\rho_w V_r C_{p_w} dT_r/dt = Q_A + Q_B + Q_C + Q_D + Q_E + Q_F + Q_G + Q_H + Q_J + Q_K + Q_L \quad (5.3)$$

em que T_r é a temperatura do meio do reator (K); ρ_w e C_{p_w} são a massa específica aparente (kg/m³) e a capacidade calorífica específica da água (J / kg / K), respectivamente; V_r é o volume de trabalho do meio ou do reator (m³); Q_A é a taxa de transferência de calor devido à radiação do próprio do reator (W); Q_B é a taxa de transferência de calor devido à radiação solar direta (W); Q_C é a taxa de transferência de calor devido à difusão da radiação solar (W); Q_D é a taxa de transferência de calor devido à radiação solar refletida a partir do solo (W); Q_E é a taxa de transferência de calor por radiação a partir do ar em torno do reator (W); Q_F é a taxa de transferência de calor devido à radiação refletida do solo (W); Q_G é a taxa de transferência de calor por radiação a partir do solo (W); Q_H é o fluxo convectivo (W); Q_J é a taxa de transferência de calor devido ao fluxo de evaporação dentro do reator (W); Q_K é a taxa

de transferência de calor a partir das bolhas de ar para o meio (W); e Q_L é o fluxo condutivo da superfície do solo com a superfície da base do reator (W). Nesse equilíbrio, a capacidade calorífica da parede do reator (em J / K) foi considerada insignificante quando comparada com a capacidade calorífica da fase líquida.

A relação entre a intensidade luminosa e a temperatura com base na taxa de crescimento específico (μ) é expressa como (BERNARD & RÉMOND, 2012):

$$\mu = \mu_{opt}(I) \cdot \varphi(T) \quad (5.4)$$

$$\mu_{opt}(I) = \mu_m \cdot I / [I + \mu_m/\alpha \cdot (I/I_{opt} - 1)^2] \quad (5.5)$$

$$\varphi(T) = (T - T_{max}) \cdot (T - T_{min})^2 / [(T_{opt} - T_{min}) \cdot (f(T) - g(T))] \quad (5.6)$$

$$f(T) = (T_{opt} - T_{min}) \cdot (T - T_{opt}) \quad (5.7)$$

$$g(T) = (T_{opt} - T_{max}) \cdot (T_{opt} + T_{min} - 2 \cdot T) \quad (5.8)$$

na qual $\mu(\text{dia}^{-1})$ é a taxa de crescimento específico; $\varphi(T)$ é a temperatura com um termo de inflexão que representa a influência da temperatura; α é o declive inicial da curva de resposta à luz; I_{opt} ($\mu\text{E}/\text{m}^2\text{s}$) é a irradiância onde a taxa específica de crescimento atinge seu valor máximo (em relação à luz); μ_{opt} (dia^{-1}) é a taxa de crescimento máximo que ocorre à temperatura T_{opt} ($^{\circ}\text{C}$); mM (dia^{-1}) é a taxa de crescimento máximo com irradiância ótima e temperatura T_{opt} ($^{\circ}\text{C}$); T_{min} ($^{\circ}\text{C}$) é a temperatura abaixo da qual se presume que o crescimento seja igual a zero; T_{max} ($^{\circ}\text{C}$) é a temperatura acima da qual não há crescimento; T ($^{\circ}\text{C}$) é a temperatura de meio; e, I ($\mu\text{E}/\text{m}^2\text{s}$) é a intensidade de luz que atinge o meio.

Os parâmetros de entrada e as constantes, utilizados para a simulação da temperatura de meio, são apresentados na Tabela 5.2. As condições ambientais testadas na validação do modelo original, tais como a temperatura do ar, a velocidade do vento e a irradiação solar permaneceram inalteradas.

Tabela 5.2 - Parâmetros e variáveis testadas para o modelo de temperatura do meio.

Definição	Parâmetro	Unidade	Valores testados
<i>Superfície do solo</i>	Emissividade do solo	-	0,95
<i>Constantes para o concreto</i>	Capacidade calorífica do solo	J/kgK	750
	Massa específica do solo	kg/m ³	2,5x10 ³
	Espessura do solo	m	0,02
	Condutividade do solo	W/mK	0,7
<i>Constantes da água</i>	Massa específica da água	kg/m ³	998
	Capacidade calorífica da água	J/kgK	4,18x10 ³
	Calor latente da água	J/kg	2,45x10 ⁶
<i>Constantes do ar</i>	Emissividade do ar	-	1,0
	Condutividade do ar	W/mK	2,63x10 ⁻²
	Capacidade calorífica do ar	J/kgK	2,0x10 ³
	Massa específica do ar	kg/m ³	1,20
	Coeficiente de difusão atmosférica	-	0,20
	<i>Constantes do Fotobiorreator</i>	Emissividade fase líquida no reator	-
Espessura da parede		m	3,0 x10 ⁻³
Fração do volume de bolhas de ar		m ³ /s	6,7 x10 ⁻⁸
Altura do reator		m	2,0
Largura do reator		m	1,0
Distância entre as placas do reator		m	0,1
Fator de sombreamento		-	Sem sombra das 7h às 19h
Transmitância da parede		-	Ver Figura 5.1
Condutividade da parede		W/mK	Ver Tabela 5.4

Fonte: o próprio autor.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Teste de tração e Teste de flexão

Os resultados dos ensaios de tração e de flexão mostram que a adição de HGM não aumenta a resistência do compósito em termos de alongamento à ruptura (%) (Tabela 5.3). No entanto, no Comp. C1, V5 e H6 há uma ligeira redução na tensão máxima de ruptura em relação à matriz de PR quando a concentração volumétrica é maior. Isso acontece porque o HGM é feito de borosilicato preenchido com ar, que pode levar a um aumento da fragilidade do material. No entanto, esses resultados não indicam que a parede de um fotobiorreator, construído com o material compósito à base de HGM, deve ser mais espessa a fim de suportar a pressão hidráulica do meio.

Entre os três tipos diferentes de HGM testados, o aumento do teor de H6 leva a uma maior tensão e força de flexão suportada pelo composto em comparação com C1 e V5 na ruptura (Tabela 5.3). O Comp. C1 suporta um valor de resistência à flexão inferior e isso pode ser resultado do tamanho da esfera e da baixa força de esmagamento da microesfera (Tabela 5.1). A adição de HGM H6 conduz a valores mais elevados de força de tensão e força de flexão que pode ser devido à concentração das microesferas em termos de número no compósito e a resistência ao esmagamento. Isso indica que Comp. H6 tem mais resistência física e é mais adequado para processos de produção do fotobiorreator.

Tabela 5.3 - Resultados dos testes mecânicos realizados na resina poliéster e compósitos.

Amostra	Conc. HGM (% vol.)	Tração máxima, na força de ruptura (MPa)	Alongamento até a ruptura com força de tração máxima (%)	Resistência a flexão na ruptura máxima (MPa)	Alongamento, força de flexão máxima na ruptura (%)
PR	0	3,86 ± 0,18	16,69 ± 0,14	2,05 ± 0,09	28,7 ± 3,3
Comp. C1	5,0	2,25 ± 0,70	2,48 ± 0,18	1,63 ± 0,07	5,5 ± 0,2
	2,5	2,53 ± 0,49	3,40 ± 0,19	1,50 ± 0,12	6,6 ± 0,5
	1,3	2,86 ± 0,55	2,94 ± 0,38	1,64 ± 0,08	8,8 ± 0,9
	0,6	3,47 ± 0,36	3,39 ± 0,18	1,69 ± 0,14	17,8 ± 3,3

Amostra	Conc. HGM (% vol.)	Tração máxima, na força de ruptura (MPa)	Alongamento até a ruptura com força de tração máxima (%)	Resistência a flexão na ruptura máxima (MPa)	Alongamento, força de flexão máxima na ruptura (%)
Comp. V5	5,0	2,53 ± 0,51	3,05 ± 0,19	1,59 ± 0,04	9,99 ± 1,4
	2,5	2,69 ± 0,47	4,95 ± 0,14	1,46 ± 0,07	8,2 ± 0,4
	1,3	3,21 ± 0,70	4,81 ± 0,19	1,65 ± 0,12	15,2 ± 0,8
	0,6	3,42 ± 0,51	6,94 ± 0,17	1,81 ± 0,17	22,5 ± 0,8
Comp. H6	5,0	2,74 ± 0,39	3,65 ± 0,19	1,85 ± 0,06	9,45 ± 0,90
	2,5	3,15 ± 0,42	3,80 ± 0,11	1,92 ± 0,08	13,41 ± 1,2
	1,3	3,41 ± 0,54	4,28 ± 0,16	1,89 ± 0,08	16,6 ± 1,9
	0,6	3,50 ± 0,41	4,10 ± 0,29	1,91 ± 0,05	22,5 ± 1,4

Fonte: o próprio autor.

Transmitância

A Figura 5.1 apresenta os resultados para a transmitância medida em um comprimento de onda próximo ao infravermelho UV (400 - 1100 nm). A transmitância do controle com resina de poliéster pura com o catalisador é de 99,6% com um desvio padrão de menos de 3%. Os três tipos de HGM não são transparentes e, devido ao seu pequeno tamanho, possuem coloração branca. A concentração testada nos compósitos PR HGM é baseada no volume total da matriz, assim, Comp. C1 tem menos microesferas, em termos de número, que o Comp. V5 e H6, respectivamente. Devido ao número menor de microesferas no Comp. C1, os resultados mostram uma transmitância maior para todas as quatro concentrações diferentes, quando comparados aos outros dois compósitos (Figura 5.1). A distribuição das microesferas, no compósito, afetam os resultados de transmitância, diferenciando o desempenho das amostras testadas. Isso pode explicar os resultados de Comp. H6 com 5,0 e 2,5 vol. % serem muito semelhantes (Figura 5.1c).

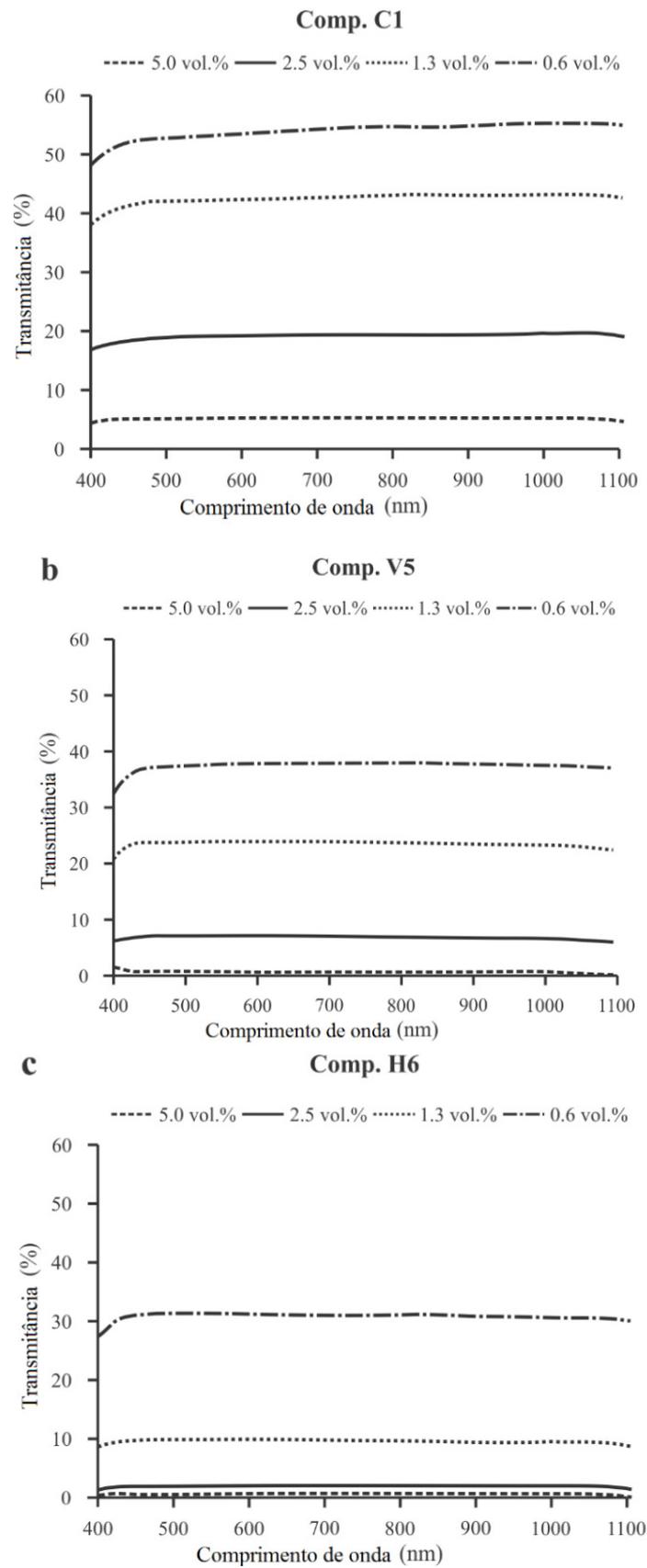


Figura 5.1 - Resultados de transmitância dos compósitos PR HGM. Fonte: o próprio autor.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.4, a condutividade térmica dos diferentes compostos é semelhante. Há uma pequena redução na condutividade para os compósitos com a concentração de 5% vol. de HGM, no entanto, isso não tem um impacto significativo sobre a transferência de calor da parede do fotobiorreator para o meio. Maiores concentrações de HGM podem levar a taxas mais baixas de condutividade térmica. Por outro lado, uma maior concentração de HGM irá reduzir ainda mais a transmitância da parede do fotobiorreator e pode afetar negativamente a produção de biomassa.

A redução da condutividade térmica comparando o PR e Comp. C1, V5 e H6 varia de 5 a 9%, o que representa uma redução de 1-2°C na temperatura do meio. Liang & Li (2007) observaram uma diminuição de 25% na condutividade térmica no compósito HGM com 20% vol. do HGM. A condutividade térmica a 25°C do controle de polietileno de alta massa específica, testado por Patankar e Kranov (2010) reduziu de 0,52 W / mK a 0,37 W / mK, com a adição de 30% HGM.

Conforme esperado, devido à condutividade térmica mais baixa do HGM, os compósitos resultantes de HGM têm condutividade térmica significativamente menor, que diminui com o aumento do teor de HGM no compósito (Tabela 5.4). O desempenho das três HGM testadas foi semelhante, em termos de condutividade térmica.

Tabela 5.4 - Condutividade térmica dos compósitos e a taxa de crescimento específica
Resultados simulados dos fotobiorreatores feitos com compósitos HGM.

Amostra	Conc. HGM (% vol.)	Condutividade térmica simulada (W/mmK)	Taxa de crescimento específica simulada (dia ⁻¹)
PR	0	200	0,89
Comp. C1	5,0	182,05	0,72
	2,5	185,40	1,07
	1,3	188,31	1,22
	0,6	190,73	1,22

Amostra	Conc. HGM (% vol.)	Condutividade térmica simulada (W/mmK)	Taxa de crescimento específica simulada (dia ⁻¹)
Comp. V5	5,0	182,05	0,23
	2,5	185,49	0,80
	1,3	188,31	1,12
	0,6	190,73	1,21
Comp. H6	5,0	182,05	0,21
	2,5	185,49	0,46
	1,3	188,31	0,89
	0,6	190,73	1,18

Fonte: o próprio autor

Temperatura do meio e Taxa de crescimento

As Figuras 5.2 a, c, e, g mostram os resultados dos dados de entrada nas constantes do fotobiorreator no modelo para a temperatura do meio de cultura utilizando uma resina de poliéster e compósito HGM. A adição de 5% vol. de HGM levou a uma redução de 15°C ou a uma queda de 33% na temperatura do meio de cultura no fotobiorreator construído com os materiais compósitos. No entanto, usando uma concentração de 0,6% vol. , a redução média é de 5°C para Comp. C1, 7°C para Comp., V5 e 9°C para Comp. H6.

De modo geral, compósitos HGM comportam-se de uma forma semelhante. A diferença média de temperatura do meio é de 2°C a menos cada vez que o teor de microesferas na parede do fotobiorreator é dobrado. A temperatura média do meio de cultura, na Figura 5.2 , é inferior a 35°C para os três tipos de HGM. Essa é a temperatura ótima para a maioria da cultura de microalgas. Os valores mais baixos para a temperatura do meio foram observados no Comp. H6, que também apresenta valores de transmitância mais baixos. Isso indica que o efeito na temperatura do meio é influenciado principalmente pelo valor da transmitância da parede do fotobiorreator, e a condutividade térmica tem um efeito significativo menor.

Os resultados da simulação da taxa de crescimento das microalgas são apresentados nas Figuras 5.2 b, d, f, h, utilizando os valores dos parâmetros da espécie *Chlorella pyrenoidosa* no modelo desenvolvido por Bernard e Rémond (2012). Os dados de entrada para a irradiação utilizada nessa simulação são os mesmos usados no mecanismo do modelo para a temperatura de meio. No entanto, a redução dos valores de irradiação foi aplicada de acordo com os valores da transmitância apresentada na Figura 5.1 de cada composto.

A utilização dos compostos com a adição de 5% vol. de HGM na construção de fotobiorreatores não tem impacto positivo sobre a taxa de crescimento específico e, por outro lado, observa-se um pequeno aumento na taxa de crescimento com 2,5% vol. HGM para Comp C1 (Tabela 5.4). Com 5% e 2,5% vol. de HGM os valores de transmitância são próximos de 20%, no entanto, apenas Comp C1 tem uma taxa de crescimento média positiva (Tabela 5.4). Os resultados do efeito de transmitância nos compósitos são mais claros nas Figuras 5.2 d e 5.2f, em que a amplitude entre as curvas para a taxa de crescimento é maior. Existe uma pequena diferença no caso de 0,6% em volume de HGM (Figura 5.2h), devido à semelhança com a condutividade térmica e com a transmitância das amostras.

Os dados de irradiância no modelo, proposto por Béchet et al. (2010), apontam que, às 7h da manhã começam com $50 \mu\text{E}/\text{m}^2\text{s}$, às 10h, cerca de $1.400 \mu\text{E}/\text{m}^2\text{s}$, atingem um pico às 12h com $4.400 \mu\text{E}/\text{m}^2\text{s}$ e, depois, cai durante o resto do dia. A redução na taxa de crescimento específico para o fotobiorreator feito de resina de poliéster pode ser observada 12-16h. Durante esse tempo, a temperatura do meio de cultura também atinge o valor máximo (Figura 5.2). No entanto, a adição de HGM na parede do fotobiorreator mostra que ela pode ser minimizada e a produtividade aumentada no sistema de cultivo.

A massa específica das células no meio de cultura não é considerada no modelo proposto por Béchet et al. (2010), e a emissividade do fotobiorreator estimada é de 0,97 (Tabela 5.3). No primeiro dia do cultivo, quando a massa específica da biomassa é mais baixa, é esperada uma diminuição de temperatura, tal como apresentado na Figura 5.2. No entanto, a redução na temperatura do meio pode ser ainda maior para uma elevada concentração de biomassa, devido à diminuição da emissividade. O equilíbrio entre a emissividade e a transmitância na parede do fotobiorreator pode ser avaliada para reduzir o teor de HGM nos compósitos.

A redução média na condutividade térmica da parede do fotobiorreator é de 8%, e a redução do coeficiente de transmissão varia de 95% a 45%, de acordo com o teor de HGM. O uso de HGM de um tamanho maior e menor massa específica no compósito para construir fotobiorreatores parece produzir melhores resultados em termos de aumento da taxa de crescimento. No entanto, o tamanho e a massa específica da microesfera parecem não ter influência nos compósitos com 0,6% vol. HGM, conforme observado na Figura 5.2h.

Neste estudo, o melhor equilíbrio entre o isolamento térmico e a transmitância que leva a uma maior concentração de biomassa é observado para Comp. C1, com 1,3 ou 0,6% vol.. No entanto, o processo de fabricação de um fotobiorreator, feito a partir de um compósito de HGM, pode exigir o uso de HGM mais resistente devido aos processos de extrusão e termoformagem. Nesse caso, Comp. V5 ou H6 em 0,6 % vol. são a melhor opção.

Os sistemas de resfriamento externos, tais como aspersão de água na superfície do reator ou trocadores de calor internos para controlar a temperatura do meio de cultura estão associados a elevados volumes de água e consumo de energia. Com o uso de um desses sistemas de troca térmica citados para controle da temperatura de uma unidade de produção de biodiesel, a partir de microalgas, a energia total necessária é maior do que a energia produzida (RAS et al., 2013). Além disso, algumas soluções como aspersão de água sobre a superfície do fotobiorreator requerem sistemas de controle para ativar o sistema quando a temperatura do meio é maior do que a condição ótima.

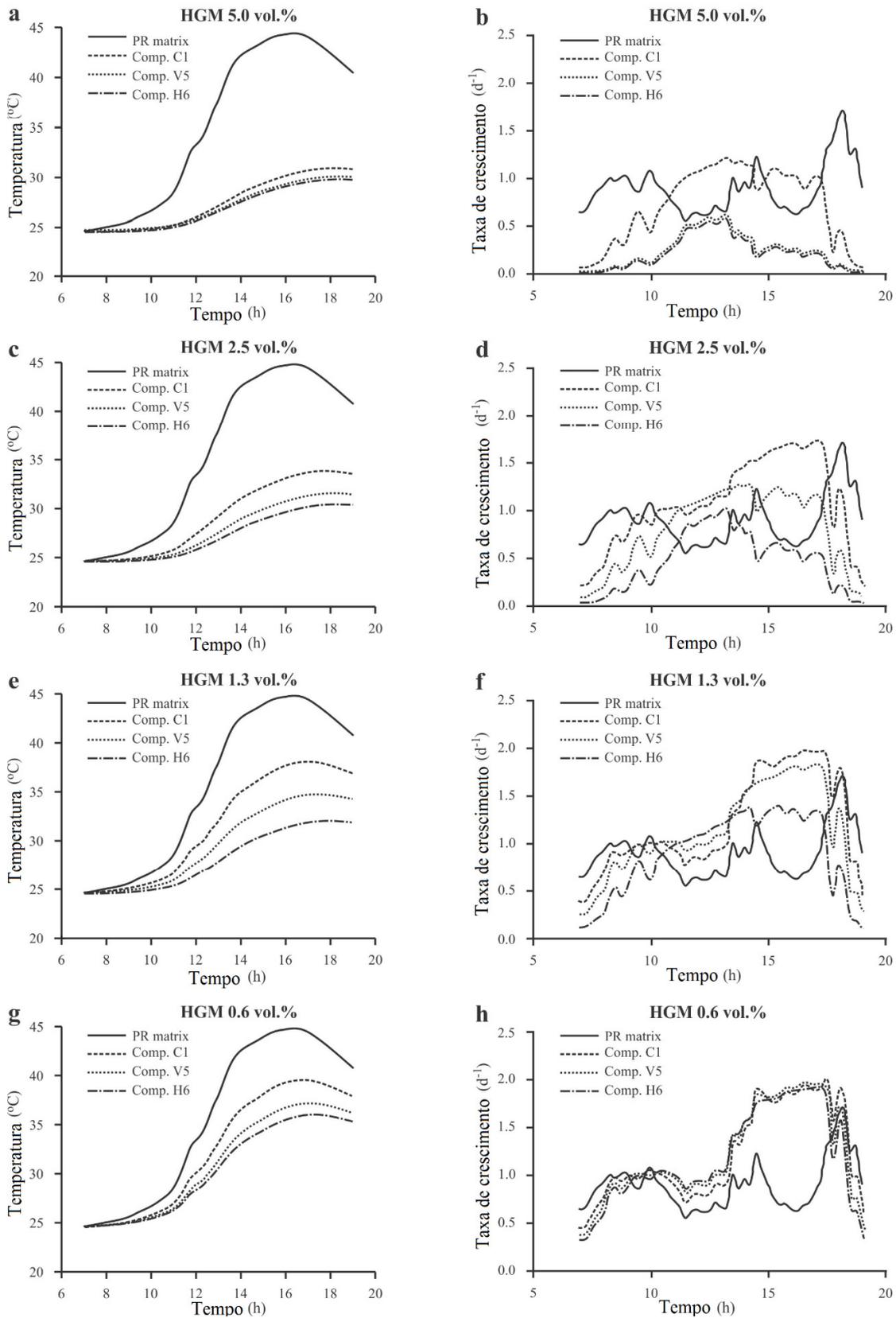


Figura 5.2 - Os resultados de simulação para a temperatura de meio (a, c, e, g) e taxa de crescimento específico (b, d, f, h). Fonte: O próprio autor.

HGM é um material inerte e pode ser usado como aditivo para qualquer processo industrial de polimerização. De acordo com Norsker et al. (2011), o custo para uma planta industrial com fotobiorreatores de placas planas em chapa de polietileno é de € 9,76 por kg de biomassa seca, para uma unidade de produção de 1 a 100 ha. O custo médio das HGM é de € 9 por kg (com base em dados da 3M, Brasil). O custo adicional de um fotobiorreator de polietileno ($\rho = 0,94 \text{ g/cm}^3$) é de € 0,09 por unidade usando 0,6% vol. HGM nas dimensões descritas na Tabela 5.2. Como se pode observar, a redução média da temperatura do meio de cultura usando 0,6% vol. HGM é de 5°C (Figura 5.1a). A energia necessária para um processo de transferência de calor para reduzir em 5°C a temperatura do meio de cultura é de, aproximadamente, 1,2 kW h. O custo médio da energia elétrica para os usuários industriais na Europa é de € 0,15 por kW h. Além disso, outros custos adicionais como bombeamento, linhas de tubulação e manutenção devem ser considerados nos sistemas de refrigeração para transferência de calor interno.

Uma alternativa para o controle da temperatura do meio é o sombreamento com telas, semelhante às que são utilizadas na agricultura. Essas telas podem reduzir a luz incidente de 30 a 80%. Os custos médios para essa solução é de € 2,7 por m², incluindo a instalação (com base em dados do Grupo Nortene, Brasil), no entanto, a manutenção e os custos trabalhistas extras também devem ser incluídos. Por fim, em termos de custos, a adição de HGM no material de construção do fotobiorreator é uma alternativa de baixo custo para controlar a temperatura do meio de cultura e não há custos adicionais a serem considerados como de equipamentos, energia, manutenção e de trabalho para controlar a temperatura do meio.

CONCLUSÕES

Três tipos de HGM foram testados em matriz de resina de poliéster em material compósito para ser utilizado como material de construção para fotobiorreatores, a fim de reduzir a temperatura do meio e aumentar as taxas de crescimento na cultura de microalgas. A temperatura do meio de cultura no fotobiorreator, feito de um material compósito HGM, tem um impacto significativo na utilização de um trocador de calor. Ele reduz significativamente a quantidade de energia necessária para o controle da temperatura do meio. Portanto, o uso de materiais compósitos à base de HGM, na fabricação de reatores, é uma maneira de reduzir custos e viabilizar economicamente a produção de microalgas, em grande escala.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi apoiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) e Fundação de Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES) (DAP). Gostaríamos também de agradecer a ajuda do Dr. Orlando Jorquera, o Sr. E. Petrus Lencioni Filho, a Yassuoka Corporativa e a Empresa Solven.

REFERÊNCIAS

BERNARD, O., RÉMOND, B. 2012. Validation of a simple model accounting for light and temperature effect on microalgal growth. *Bioresource Technology*, 123(0), 520-527.

CARLOZZI, P., SACCHI, A. 2001. Biomass production and studies on *Rhodospseudomonas palustris* grown in an outdoor, temperature controlled, underwater tubular photobioreactor. *Journal of Biotechnology*, 88(3), 239-249.

Chen, C.-Y., Yeh, K.-L., Aisyah, R., Lee, D.-J., Chang, J.-S. 2011. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. *Bioresource Technology*, 102(1), 71-81.

DOMBROVSKY, L.A., RANDRIANALISOA, J.H., BAILLIS, D. 2007. Infrared radiative properties of polymer coatings containing hollow microspheres. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 50(7-8), 1516-1527.

FRANZ, A., LEHR, F., POSTEN, C., SCHAUB, G. 2012. Modeling microalgae cultivation productivities in different geographic locations - estimation method for idealized photobioreactors. *Biotechnol J*, 7(4), 546-57.

GAO, J., WANG, J., XU, H., WU, C. 2013. Preparation and properties of hollow glass bead filled silicone rubber foams with low thermal conductivity. *Materials & Design*, 46(0), 491-496.

GOMEZ, P.I., GONZALEZ, M.A. 2005. The effect of temperature and irradiance on the growth and carotenogenic capacity of seven strains of *Dunaliella salina* (Chlorophyta) cultivated under laboratory conditions. *Biol Res*, 38(2-3), 151-62.

- GUTIÉRREZ, J., PORTA-GÁNDARA, M.A., FERNÁNDEZ, J.L. 2008. Passive temperature solar control of an outdoor photobioreactor. *Renewable Energy*, 33(8), 1892-1903.
- HU, Y., MEI, R., AN, Z., ZHANG, J. 2013. Silicon rubber/hollow glass microsphere composites: Influence of broken hollow glass microsphere on mechanical and thermal insulation property. *Composites Science and Technology*, 79(0), 64-69.
- HULATT, C.J., THOMAS, D.N. 2011. Energy efficiency of an outdoor microalgal photobioreactor sited at mid-temperate latitude. *Bioresource Technology*, 102(12), 6687-6695.
- KUMAR, K., SIRASALE, A., DAS, D. 2013. Use of image analysis tool for the development of light distribution pattern inside the photobioreactor for the algal cultivation. *Bioresource Technology*, 143(0), 88-95.
- LIANG, L. Z., LI, F. H. 2007. Heat transfer in polymer composites filled with inorganic hollow micro-spheres: I. A theoretical model. *Polym Test*, 26(8), 1025-1030.
- LI, B., YUAN, J., AN, Z., ZHANG, J. 2011. Effect of microstructure and physical parameters of hollow glass microsphere on insulation performance. *Materials Letters*, 65(12), 1992-1994.
- MASOJÍDEK, J., PAPÁČEK, Š., SERGEJEVOVÁ, M., JIRKA, V., ČERVENÝ, J., KUNC, J., KOREČKO, J., VERBOVIKOVA, O., KOPECKÝ, J., ŠTYS, D., TORZILLO, G. 2003. A closed solar photobioreactor for cultivation of microalgae under supra-high irradiance: basic design and performance. *Journal of Applied Phycology*, 15(2-3), 239-248.
- MOHSENPOUR, S.F., WILLOUGHBY, N. 2013. Luminescent photobioreactor design for improved algal growth and photosynthetic pigment production through spectral conversion of light. *Bioresource Technology*, 142(0), 147-153.
- NORSKER, N.-H., BARBOSA, M. J., MARIAN, V.H., WIJFFELS, R. H. 2011. Microalgal production - A closed look at the economics. *Biotechnology Advances*, 29, 24-27.
- ONCEL, S., SABANKAY, M. 2012. Microalgal biohydrogen production considering light energy and mixing time as the two key features for scale-up. *Bioresource Technology*, 121(0), 228-234.

PARK, S.-J., JIN, F.-L., LEE, C. 2005. Preparation and physical properties of hollow glass microspheres-reinforced epoxy matrix resins. *Materials Science and Engineering: A*, 402(1–2), 335-340.

PATANKAR, S.N., KRANOV, Y.A. 2010. Hollow glass microsphere HDPE composites for low energy sustainability. *Materials Science and Engineering: A*, 527(6), 1361-1366.

PEGALLAPATI, A.K., ARUDCHELVAM, Y., NIRMALAKHANDAN, N. 2012. Energy-efficient photobioreactor configuration for algal biomass production. *Bioresource Technology*, 126(0), 266-273.

PEREIRA, D.A., RODRIGUES, V.O., GOMEZ, S.V., SALES, E.A., JORQUERA, O. 2013. Parametric sensitivity analysis for temperature control in outdoor photobioreactors. *Bioresour Technol*, 144, 548-53.

QUINN, J.C., YATES, T., DOUGLAS, N., WEYER, K., BUTLER, J., BRADLEY, T.H., LAMMERS, P.J. 2012. Nannochloropsis production metrics in a scalable outdoor photobioreactor for commercial applications. *Bioresource Technology*, 117(0), 164-171.

RAS, M., STEYER, J.-P., BERNARD, O. 2013. Temperature effect on microalgae: a crucial factor for outdoor production. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 12(2), 153-164.

RICHMOND, A., 2004. Handbook of Microalgae Culture: Biotechnology and Applied Phycology, Oxford: Blackwell Publishing, 566.

SHENG, J., KIM, H.W., BADALAMENTI, J.P., ZHOU, C., SRIDHARAKRISHNAN, S., KRAJMALNIK-BROWN, R., RITTMANN, B.E., VANNELA, R. 2011. Effects of temperature shifts on growth rate and lipid characteristics of *Synechocystis* sp. PCC6803 in a bench-top photobioreactor. *Bioresource Technology*, 102(24), 11218-11225.

SIERRA, E., ACIÉN, F.G., FERNÁNDEZ, J.M., GARCÍA, J.L., GONZÁLEZ, C., MOLINA, E. 2008. Characterization of a flat plate photobioreactor for the production of microalgae. *Chemical Engineering Journal*, 138(1–3), 136-147.

CAPÍTULO 6 | COMPÓSITO POLIMÉRICO PARA CONTROLE DE TEMPERATURA EM FOTOBIORREATORES

Artigo submetido para publicação na revista *Environmental Science & Technology*, em outubro de 2014.

RESUMO

Os compósitos poliméricos são utilizados em várias aplicações industriais. Neste estudo, grânulos de poliestireno expandido (EPS) foram testados para reduzir a condutividade térmica e transparência de uma matriz polimérica. O compósito com EPS foi testado como material de construção para fotobiorreatores, com o objetivo de controlar a temperatura e a irradiância em cultivo de microalgas. As principais características dos compósitos avaliados foram testadas em um modelo para predição da temperatura de cultivo e a taxa de crescimento de microalgas, ambos em função da temperatura e irradiância. A adição de 6,0% em volume de grânulos de EPS com um diâmetro de 1,0 milímetro ou 12,5% em volume de grânulos de diâmetro de 2,0 milímetros, levou a uma redução na temperatura de cultivo de até 6 °C e um aumento na taxa de crescimento de até 47%. No entanto, a redução da condutividade térmica da parede do fotobiorreator não resultou numa redução significativa da temperatura de cultivo.

PALAVRAS-CHAVES: Transferência de calor. Compósitos. Microalga. Produtividade de biomassa.

1. INTRODUÇÃO

O interesse crescente na biomassa de microalgas como um recurso valioso de moléculas orgânicas para as indústrias farmacêuticas, de alimentos e energia renovável tem levado a pesquisa a se concentrar no desenvolvimento de instalações economicamente viáveis para a produção em larga escala. Essas instalações podem ser compostas por uma lagoa aberta ou por sistemas fechados para o cultivo de biomassa. A produtividade em tais sistemas depende do controle de parâmetros que influenciam a taxa de crescimento da biomassa, tais como intensidade de luz e temperatura. Os sistemas fechados, em particular, como os fotobiorreatores, têm sido amplamente investigados devido à sua capacidade de fazer uso efetivo de irradiação de luz e alcançar altas taxas de conversão de luz a partir da biomassa (CHISTI, 2007a; RAS; STEYER; BERNARD, 2013; PEREIRA et al., 2014). No entanto, elevadas intensidades luminosas resultam em um aumento de temperatura no cultivo de microalgas em fotobiorreator, caso ele não disponha de um sistema para remoção do calor. Graves danos e, até mesmo a morte celular, podem ocorrer se o estresse térmico é prolongado. Uma solução biológica para esse problema é a utilização de espécies de microalgas termotolerantes que podem prosperar em elevadas intensidades de luz e em temperaturas elevadas de até 40°C, tais como a espécie *Desmodesmus s.p* (HO et al., 2014). Entretanto, em regiões tropicais, a temperatura de um cultivo de microalgas em fotobiorreatores pode chegar a 45°C.

Várias estratégias técnicas têm sido propostas para aumentar a taxa de aproveitamento da irradiância para produção de biomassa. Eles incluem o aumento da vazão de ar no sistema de cultivo para aumentar a turbulência e mudar a geometria dos fotobiorreatores, de modo a encurtar o trajeto da luz, aumentando a área superficial em relação ao volume. (NAG et al., 2010; CHEN et al., 2011; CUARESMA et al., 2011). A maioria dessas estratégias não tem um efeito significativo sobre a diminuição da temperatura do cultivo para manter uma alta produtividade de biomassa, portanto, outras soluções para superar o problema de aquecimento são necessárias. Tais soluções incluem sistemas como sombreamento da superfície do reator, arrefecimento externo, como, por pulverização de água sobre a superfície do reator, imergindo o reator em um banho de água ou de trocadores de calor interno (GUTIERREZ et al., 2008; SERRA et al., 2008). De todas as soluções citadas, limitar a irradiância que atinge a parede do reator parece ser a melhor, tecnicamente, para manter a faixa de temperatura adequada para a cultura de microalgas (LIAO et al., 2014; PEREIRA et al., 2014).

Uma solução técnica é avaliar o material escolhido para a construção de fotobiorreatores fechados. Atualmente, polímeros são os materiais preferidos devido ao seu processo de fabricação de baixo custo, resistência mecânica, resistência à exposição à luz, elevada transmitância e baixa condutividade térmica (POSTEN, 2009). A transmitância e condutividade térmica do polímero são as principais características que podem ser alteradas de modo a controlar a temperatura do cultivo. A pesquisa sobre compósitos poliméricos é importante, pois pode levar a uma solução técnica e econômica para a utilização da luz e controle da temperatura de cultivo em fotobiorreatores para produção em massa.

As cargas usadas em compósitos poliméricos podem reagir quimicamente com o polímero ou não. A fim de preservar compostos ativos ou prolongar a durabilidade dos produtos, alguns aditivos químicos para reflexão do ultravioleta (UV) e reflexão do infravermelho (IR) foram testados em embalagens plásticas para indústrias de alimentos e cosméticos (SILVESTRE et al., 2011; RHIM; KIM, 2014). Cargas inertes com baixa condutividade térmica também foram testadas, tais como microesferas ocas de vidro (HGM), fibras naturais e sintéticas, poliestireno e outros (LIANG, 2013; WANG; QIU, 2010; AL-OQLA; SAPUAN, 2014).

A adição de HGM numa matriz de polímero para construção de fotobiorreatores foi testada por Pereira et al. (2014). Os resultados mostraram um aumento de 37% na taxa de crescimento de microalgas, reduzindo a transmitância da parede do fotobiorreator em 30%, ou seja, com adição de 0,6% em volume de HGM no compósito. Além desses resultados, a condutividade térmica do polímero compósito HGM (191 W/mmK) não variou significativamente, quando comparada com o polímero puro testado (200 W/mmK).

Outro material largamente utilizado na indústria é o poliestireno expandido (EPS) para isolantes térmicos. O EPS é um material de baixo custo, 100% reciclável, com baixa massa específica e impermeável. Com base na propriedade de isolamento térmico desse polímero, este estudo concentra-se na utilização de poliestireno expandido (EPS) como uma carga para um polímero compósito na construção de fotobiorreatores. As propriedades térmicas do compósito com EPS será avaliada. Os resultados dessa caracterização foram utilizados como parâmetros de entrada no modelo desenvolvido por Béchet et al. (2010) para prever a temperatura no cultivo de microalgas. A taxa de crescimento de microalgas foi estimada de acordo com o modelo desenvolvido por Bernard & Rémond (2012). Um experimento em escala de laboratório com fotobiorreatores de placas planas foi construído para comparar os

resultados da simulação com os resultados experimentais. O objetivo global deste estudo é avaliar o efeito da carga de EPS adicionado-a ao polímero para a construção de fotobiorreatores. Basicamente, será observado o efeito sobre a taxa de crescimento específico das microalgas, a redução da temperatura de cultivo, a irradiância que atinge o fotobiorreator e a condutividade térmica das suas paredes.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados neste estudo incluem uma resina epóxi (ER) disponível comercialmente e um catalisador (Aradur® 2969 BR), ambos da marca Huntsman e, ainda, grânulo de poliestireno expandido. As características principais do polímero matriz (ER) e da carga (EPS) são apresentadas na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Propriedades dos materiais utilizados nos experimentos.

Material	Massa específica (g/cm ³)	Condutividade térmica (W/mK)	Tamanho dos grânulos (mm)
ER	1,10	0,168	-
EPS1	0,020	0,031	1
EPS2	0,010	0,043	2

Fonte: O próprio autor.

O tamanho dos grânulos foi definido de acordo com a espessura média de parede de fotobiorreatores disponível na literatura, que é de 3 mm. Os métodos para caracterização dos polímeros são detalhados a seguir.

Síntese da Matriz Polimérica

A síntese da matriz polimérica foi realizada utilizando-se uma resina epóxi com a adição de 50% vol. de catalisador peróxido de metil-etil-cetona (matriz). A matriz foi preparada para antes da formação do polímero para em seguida ser transferida para os moldes de silicone.

Preparação dos compósitos

A preparação dos compósitos seguiu o mesmo método descrito acima. Antes de o polímero atingir o estado de gel, o EPS foi adicionado à reação com agitação constante durante um minuto e, depois, foi colocando em moldes de silicone. A concentração de EPS 1 no compósito testado foi de 3,0 e 6,0% vol., de EPS 2 foi de 12,5 e 25% vol..

Técnicas usadas na caracterização dos materiais

Transmitância e fator de sombreamento

A transmitância da resina epóxi é 99,4% após o processo de polimerização. Para os grânulos de EPS, a transmitância é zero. Como não há reação química entre a ER e os grânulos de EPS, eles, por sua vez, produzem um efeito de sombreamento. Dessa forma, é possível estimar o fator de sombreamento de acordo com a concentração de EPS em cada compósito. Para isso, 1mg de EPS com 1 e 2 mm foram pesados e contado o número de grânulos em cada amostra. A Eq. (6.1) apresenta a fórmula utilizada para definição do fator de sombreamento para cada compósito testado.

$$S_f = (n \cdot \pi \cdot D^2 \cdot N/0.001) / A_c \quad (6.1)$$

Na fórmula, S_f é o fator de sombreamento; n (mg) é a massa de EPS, adicionada como carga no compósito; D (mm) é o diâmetro do grânulo de EPS; N é, o número de grânulos presentes em 1 mg de amostra de EPS; e A_c é a área superficial do compósito.

Condutividade térmica

A condutividade térmica do compósito com EPS foi estimada segundo a equação do modelo de Maxwell (WONG; BOLLAMPALLY, 1999) (Eq. 6.2) para uma mistura de duas fases, com distribuição randômica e sem interação entre elas, utilizando-se o software MATLAB, como segue:

$$k_c = k_m \cdot [(k_f + 2k_m + 2 \cdot \phi \cdot (k_f - k_m)) / (k_f + 2 \cdot k_m + \phi \cdot (k_f - k_m))] \quad (6.2)$$

na qual k_c , k_f e k_m são a condutividade térmica do compósito, da matriz polimérica e da carga (W/mK), respectivamente; e ϕ é a concentração em volume da carga no compósito.

Temperatura do meio de cultura

Os resultados para os valores de transmitância, fator de sombreamento e condutividade térmica para os compósitos ER EPS foram utilizados como parâmetros de entrada no modelo para predição da temperatura do cultivo proposto por Béchet et al. (2010), adaptado por Pereira et al. (2013) para um fotobiorreator de placas planas apresentado na equação a seguir (Eq. 6.3):

$$\rho_w V_r C_{p_w} dT_r/dt = Q_A + Q_B + Q_C + Q_D + Q_E + Q_F + Q_G + Q_H + Q_J + Q_K + Q_L \quad (6.3)$$

na qual T_r é a temperatura do meio do reator (K); ρ_w e C_{p_w} são a massa específica aparente (kg/m^3) e a capacidade calorífica específica da água (J/kg/K), respectivamente; V_r é o volume de trabalho do meio ou do reator (m^3); Q_A é a taxa de transferência de calor devido à radiação do próprio reator (W); Q_B é a taxa de transferência de calor devido à radiação solar direta (W); Q_C é a taxa de transferência de calor devido à difusão da radiação solar (W); Q_D é a taxa de transferência de calor devido à radiação solar refletida a partir do solo (W); Q_E é a taxa de transferência de calor por radiação a partir do ar em torno do reator (W); Q_F é a taxa de transferência de calor devido à radiação refletida do solo (W); Q_G é a taxa de transferência de calor por radiação a partir do solo (W); Q_H é o fluxo convectivo (W); Q_J é a taxa de transferência de calor devido ao fluxo de evaporação dentro do reator (W); Q_K é a taxa de transferência de calor a partir das bolhas de ar para o meio (W) e Q_L é o fluxo condutivo da superfície do solo com a superfície da base do reator (W). Nesse equilíbrio, a capacidade calorífica da parede do reator (em J / K) foi considerada insignificante quando comparada com a capacidade calorífica da fase líquida.

Os dados de entrada do modelo e respectivas constantes utilizadas na simulação, onde utilizou-se o software MATLAB são apresentados na Tabela 6.2. Os dados meteorológicos do verão tropical em Salvador, obtidos no “INMET, Instituto Nacional de Meteorologia” (2014) também foram utilizados na simulação.

Tabela 6.2 - Parâmetros e variáveis testadas para o modelo de temperatura do meio.

Definição	Parâmetro	Unidade	Valores testados
<i>Superfície do solo</i>	Emissividade do solo	-	0,95
	Capacidade calorífica do solo	J/kgK	750
<i>Constantes para o concreto</i>	Massa específica do solo	kg/m ³	2,5 x 10 ³
	Espessura do solo	M	0,02
	Condutividade do solo	W/mK	0,7
<i>Constantes da água</i>	Massa específica da água	kg/m ³	998
	Capacidade calorífica da água	J/kgK	4,18x10 ³
	Calor latente da água	J/kg	2,45x10 ⁶
<i>Constantes do ar</i>	Emissividade do ar	-	1,0
	Condutividade do ar	W/mK	2,63x10 ⁻²
	Capacidade calorífica do ar	J/kgK	2,0x10 ³
	Massa específica do ar	kg/m ³	1,20
	Coeficiente de difusão atmosférica	-	0,20
<i>Constantes do Fotobiorreator</i>	Emissividade fase líquida no reator	-	0,97
	Espessura da parede	m	3,0x10 ⁻³
	Fração do volume de bolhas de ar	m ³ /s	6,7x10 ⁻⁸
	Altura do reator	m	2,0
	Largura do reator	m	1,0
	Distância entre as placas do reator	m	0,1
	Transmitância da parede	-	99,4
	Fator de sombreamento	-	Ver Tabela 6.3
Condutividade da parede	W/mK	Ver Tabela 6.3	

Fonte: o próprio autor

Para validação da simulação, cinco fotobiorreatores com dimensões 0,3 m de altura, 0,2 m de largura e 0,1 m de distância entre as placas foram construídos. Os materiais desses reatores são: resina epóxi pura, compósito com 3,0 e 6,0% vol. do EPS 1, e 12,5 e 25% vol. de EPS 2. Para os testes de validação do perfil de temperatura, assim como na simulação, os fotobiorreatores foram preenchidos com água e colocados sob condições atmosféricas do verão tropical, conforme mencionado acima. Para a simulação o modelo foi operado no MATLAB.

Taxa de crescimento das microalgas

Os resultados da modelagem para a temperatura do meio de cultura mais os dados climáticos da irradiação (INMET, 2014), foram utilizados como parâmetros de entrada no modelo proposto por Bernard and Rémond (2012), com o objetivo de estimar a taxa de crescimento das microalgas. Esse modelo correlaciona a temperatura e a irradiação para estimar condições reais de crescimento microalgal nas condições atmosféricas reais (Eq. 6.4–6.8), como segue:

$$\mu = \mu_{opt}(I) \cdot \varphi(T) \quad (6.4)$$

$$\mu_{opt}(I) = \mu_m \cdot I / [I + \mu_m/\alpha \cdot (I/I_{opt} - 1)^2] \quad (6.5)$$

$$\varphi(T) = (T - T_{max}) \cdot (T - T_{min})^2 / [(T_{opt} - T_{min}) \cdot (f(T) - g(T))] \quad (6.6)$$

$$f(T) = (T_{opt} - T_{min}) \cdot (T - T_{opt}) \quad (6.7)$$

$$g(T) = (T_{opt} - T_{max}) \cdot (T_{opt} + T_{min} - 2 \cdot T) \quad (6.8)$$

na qual μ (dia^{-1}) é a taxa de crescimento específico; $\varphi(T)$ é a temperatura cardeal com um termo de inflexão que representa a influência da temperatura; α é o declive inicial da curva de resposta à luz; I_{opt} ($\mu E/m^2 s$) é a irradiância em que o crescimento seja máximo (em relação à luz); μ_{opt} (dia^{-1}) é a taxa de crescimento máximo que ocorre à temperatura T_{opt} ($^{\circ}C$); mM (dia^{-1}) é a taxa de crescimento máximo com irradiância ótima e temperatura T_{opt} ($^{\circ}C$); T_{min} ($^{\circ}C$) é a temperatura abaixo da qual se presume que o crescimento seja igual a zero; T_{max} ($^{\circ}C$) é a temperatura acima da qual não há crescimento; T ($^{\circ}C$) é a temperatura de meio; e, I ($\mu E/m^2 s$) é a intensidade de luz que atinge o meio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Transmitância, Fator de sombreamento e Condutividade térmica

A carga de EPS no compósito não alterou a transmitância do material final e, sendo assim, um fator de sombreamento é sugerido e calculado a partir da Eq. 6.1. Esses resultados estão apresentados na Tabela 6.3. A condutividade térmica calculada para cada amostra de compósito (Tabela 6.3) apresentou uma pequena variação. A aplicação da carga do EPS de 1 mm nas concentrações de 3.0 e 6.0% vol., reduziu a condutividade térmica do compósito em 3,6 e 6,5%, respectivamente, quando comparada com a matriz de resina epóxi (ER). Para o compósito com EPS2, a redução na condutividade térmica foi um pouco maior, 12% para EPS2 12,5% vol. e 23% para EPS2 25,0% vol. Essa redução é atribuída ao tamanho dos grânulos do EPS2 (2 mm) e à massa específica do material (0,010 g/cm³). O fator de sombreamento para o compósito ER EPS 1 com 3,0% vol. e ER EPS 2 com 12,5% vol. foi semelhante, entretanto, a condutividade térmica do compósito ER EPS2 foi 6% menor devido à diferença de massa específica dessas amostras de EPS. A redução média em termos de condutividade térmica, utilizando-se grânulos de EPS, foi maior quando comparada ao estudo em que microesferas ocas de vidro são testadas no compósito (PEREIRA et al., 2014), porém, a concentração da carga de EPS no compósito é, em média, 40 vezes maior quando comparado ao outro estudo.

Tabela 6.3 - Resultados da caracterização dos compósitos e matriz.

Amostra	Carga (% vol.)	Fator de sombreamento (%)	Condutividade térmica (W/mK)
Matriz ER	-	-	0,168
ER EPS1	3,0	16 ± 0,5	0,162
	6,0	32 ± 0,5	0,157
ER EPS2	12,5	33 ± 0,6	0,148
	25,0	65 ± 0,5	0,129

Fonte: o próprio autor.

Temperatura do meio de cultura

Os resultados da simulação com o modelo mecanicista de Béchet et al. (2010), adaptado para um fotobiorreator de placas planas são apresentados na Figura 6.1a e Tabela 6.4. Conforme o esperado, o aumento da carga de EPS no compósito diminui a temperatura do meio de cultura. Isso pode ter sido ocasionado pelo efeito de sombreamento dos grânulos de EPS. Em comparação com a matriz ER, o aumento no teor de carga EPS1 de 3 a 6% vol. resulta em uma redução de 2,0°C na temperatura do meio de cultura, enquanto que, para os compósitos EPS2 12,5-25,0% vol., a redução é de 2,4°C. As amostras do compósito ER EPS1 6,0% vol. e ER EPS2 12,5% vol. têm um fator de sombreamento semelhante (Tabela 6.3), no entanto, a diferença na condutibilidade térmica sugere uma redução da temperatura do meio de cultura em 0,8°C para o compósito com a carga de EPS2.

Tabela 6.4 - Temperatura do meio de cultura e taxa específica de crescimento. Resultados das simulações e dados experimentais.

Amostra	Carga (% vol.)	Resultados experimentais para temperatura do meio (°C)	Resultados da simulação para temp. do meio (°C)	Resultados da simulação para taxa de crescimento (dia ⁻¹)	
Matriz ER	-	Máx.	48,9 ± 0,6	Máx.	49,7
		Médio	36,4 ± 0,5	Médio	36,5
ER EPS1	3,0	Máx.	47,9 ± 0,8	Máx.	48,7
		Médio	35,8 ± 0,6	Médio	35,6
	6,0	Máx.	45,0 ± 0,4	Máx.	47,9
		Médio	34,0 ± 0,6	Médio	34,9
ER EPS2	12,5	Máx.	43,6 ± 0,4	Máx.	44,5
		Médio	33,0 ± 0,5	Médio	33,4
	25,0	Máx.	37,9 ± 0,5	Máx.	37,2
		Médio	30,1 ± 0,5	Médio	31,3

Fonte: o próprio autor.

A redução máxima na temperatura do meio de cultura é atingida usando o compósito ER EPS2 25,0% vol., na qual a temperatura média é 18% menor em comparação à matriz ER (Tabela 6.4). Usando ER EPS 25,0% vol., os picos de temperatura do meio, às 14h, diminuem de 49,7°C para 37°C, ou seja, uma queda de 26%. Esse valor é mais elevado do que as amostras com o compósito com HGM em que a redução máxima foi de 9 °C ou uma queda de 20% na temperatura do meio de cultura no fotobiorreator (PEREIRA et al., 2014). A condutividade térmica do EPS é, em média, 10 vezes menor do que as HGM, no entanto, tal como observado no estudo de HGM, a condutividade térmica do compósito ER EPS não tem um efeito significativo sobre a temperatura do meio de cultura, esta é responsável por uma redução de 0,5% da temperatura final. Isso pode ser causado pela espessura da parede fotobiorreator estabelecida em 3 mm para simulação e ensaios experimentais. Uma parede fotobiorreator muito fina aumenta a transferência de calor por convecção do ambiente para o meio de cultura.

Os resultados do experimento com os fotobiorreatores em escala de laboratório, sob as mesmas condições climáticas utilizadas na simulação, são semelhantes, como mostra a Figura 6.1b. As maiores diferenças podem ser observadas durante o período em que a temperatura do meio atinge o pico e na inclinação da curva entre 16h e 19h. Essas diferenças representam menos de 5%.

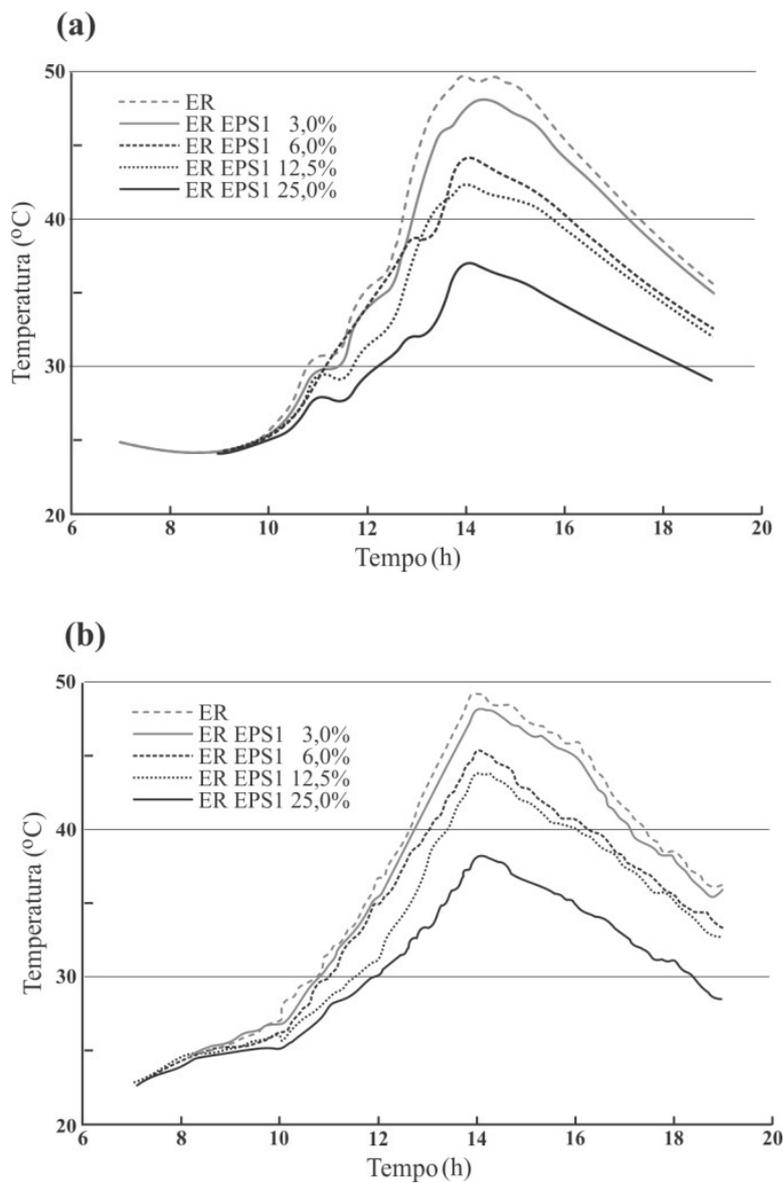


Figura 6.1 - Resultados da simulação (a) e dados experimentais (b) para temperatura do meio de cultura. Fonte: o próprio autor.

Taxa específica de crescimento

Os resultados da simulação para a taxa de crescimento de microalgas são apresentados na Figura 6.2. Foram utilizados os dados de entrada da espécie de microalga *Chorella pyrenoidosa* no modelo desenvolvido por Bernard e Rémond (2012). Os dados de entrada para irradiância utilizados nessa simulação são os mesmos utilizados no modelo mecanicista e as temperaturas do meio de cultura são os resultados desse primeiro modelo (Figura 6.1a).

A taxa específica de crescimento das 7h às 12h, nos cinco fotobiorreatores, apresenta um comportamento semelhante. A temperatura do meio de cultura aumenta para além da condição ideal para a microalga *C. pyrenoidosa* (T_{max}. 45,8°C) durante o período de alta incidência solar no ER e ER EPS1 3,0% vol., levando a uma taxa de crescimento nula. Não é possível definir o efeito do superaquecimento nessa cultura de microalgas, no entanto, essa redução na taxa de crescimento pode ter sido causada por fotoinibição ou morte de algumas células de microalgas. Das 13h30 até as 15h30, a taxa de crescimento de microalgas aumentou nos fotobiorreatores construídos com os compósitos ER EPS1 6,0% vol. e ER EPS2 12,5 e 25,0% vol. Os valores máximos são na photobioreactor ER EPS1 6,0% vol. e ER EPS2 12,5% vol., tendo, ambos, o fator de sombreamento e a curva de temperatura do meio de cultura similar.

Os fotobiorreatores com a matriz ER e o compósito ER EPS1 3,0% vol. têm temperatura média do meio de cultura próximo da temperatura de crescimento ideal para *C. pyrenoidosa* (38,7°C) (BERNARD; REMOND, 2012), no entanto, isso não resulta em melhores condições para a cultura. O fotobiorreator com o compósito ER EPS2 25,0% vol. apresenta a menor temperatura média (Tabela 6.4) e menor variação de temperatura durante o tempo de simulação. No entanto, isso não leva a uma taxa de crescimento mais elevada, provavelmente devido ao fator de sombreamento superior. As melhores condições de irradiância são alcançadas com um fator de sombreamento próximo de 30%. Esse percentual resultou na maior taxa de crescimento, de 0,92 dia⁻¹ para o compósito ER EPS1 6,0% vol. e EPS2 12,5% vol. (Tabela 6.4). No estudo com fotobiorreatores e compósito com HGM (PEREIRA et al., 2014), a maior taxa de crescimento alcançado foi de 1,18 dia⁻¹, também com uma transmitância da parede fotobiorreator de 30%.

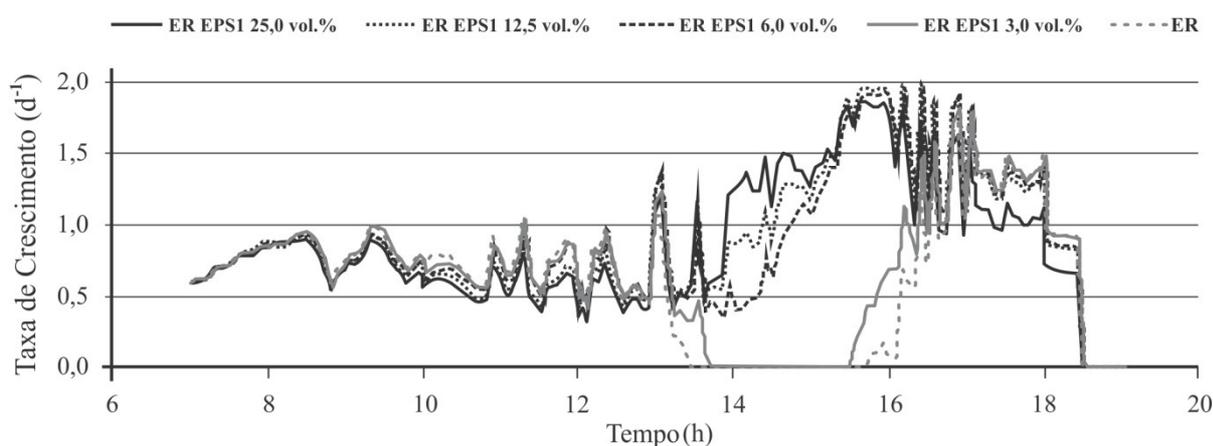


Figura 6.2 - Resultados da simulação para a taxa específica de crescimento. Fonte: o próprio autor.

Nos processos de produção de biomassa de microalgas, a eletricidade é requerida principalmente para injeção de gases no meio de cultura, bombeamento do meio de cultura, a colheita da biomassa de microalgas e para os sistemas de arrefecimento. De acordo com Norsker et al. (2011), a energia necessária para 1 ha de produção de microalgas representa 22% dos custos totais; para 100 ha o custo da energia se eleva a 42% desse total. Com a aplicação da carga de EPS, como um material para um compósito, foi possível reduzir em 6°C a temperatura do meio de cultura. Isso representa uma redução significativa na procura de eletricidade para arrefecer o meio de cultura em fotobiorreatores.

O custo estimado para uma planta de fotobiorreatores de placas planas feitas de folhas de polietileno é € 9,76 por kg de biomassa seca, para uma unidade de produção de 1 a 100 ha segundo Norsker et al. (2011). A energia necessária para um sistema de arrefecimento reduzir a temperatura do meio de cultura em 6°C é, cerca de 1,4 kWh. O custo médio da energia elétrica para os usuários industriais na Europa é de € 0,15 por kW h e para o EPS ($\rho = 0,010 \text{ g/cm}^3$) é € 1,3 por kg. Sendo assim, o custo adicional para fotobiorreator de polietileno ($\rho = 0,94 \text{ g/cm}^3$) de 1,5 m³ de volume é € 0,02 por unidade, com adição de 12,5% vol. de EPS2. Sendo assim, é possível reduzir os custos de operação para a produção de microalgas em larga escala usando EPS para controlar a temperatura do meio de cultura.

O ponto de fusão (ou *melting point*, T_m) para o EPS é de 240°C, no entanto, a massa específica do material muda acima de 100°C. Isso pode ser uma limitação para a produção de compósito usando grânulos de EPS como carga. Por exemplo, o tereftalato de polietileno

(PET) é um polímero de baixo custo, cujas condições de processamento requerem temperaturas de até 280°C. Outros polímeros recicláveis que poderiam ser utilizados com os compostos EPS são de polipropileno ($T_m = 176^\circ\text{C}$) e de polietileno de baixa massa específica ($T_m = 115^\circ\text{C}$).

CONCLUSÕES

Poliestireno expandido (EPS) pode ser usado como uma carga para compósitos visando a construção de fotobiorreatores, a fim de controlar a irradiância e reduzir a temperatura do meio de cultura. O tamanho dos grânulos e a massa específica do EPS não representam um impacto significativo sobre a condutividade térmica do compósito. A principal vantagem é a redução da área iluminada do fotobiorreator com aplicação de um material de baixo custo reciclável. A área ocupada pelos grânulos de EPS no compósito ou o fator de sombreamento deve ser próximo de 30% da área total iluminada do fotobiorreator para que não haja impactos negativos na taxa de crescimento da biomassa.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi apoiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) e Fundação de Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES) (DAP).

REFERÊNCIAS

AHLGREN, G. Temperature Functions in Biology and Their Application to Algal Growth Constants. *Oikos*, v. 49, n. 2, p. 177–190, 1987.

BÉCHET, Q. et al.. Mechanistic modeling of broth temperature in outdoor photobioreactors. *Environmental science & technology*, v. 44, n. 6, p. 2197–2203, 15 mar. 2010.

BÉCHET, Q.; SHILTON, A.; GUIEYSSE, B. Modeling the effects of light and temperature on algae growth: State of the art and critical assessment for productivity prediction during outdoor cultivation. *Biotechnology Advances*, 2013.

BERGES, J.; VARELA, D.; HARRISON, P. Effects of temperature on growth rate, cell composition and nitrogen metabolism in the marine diatom *Thalassiosira pseudonana* (Bacillariophyceae). *Marine Ecology Progress Series*, v. 225, p. 139–146, 2002.

BOROWITZKA, M. A. Commercial production of microalgae: ponds, tanks, tubes and fermenters. *Journal of Biotechnology*, v. 70, n. 1-3, p. 313–321, abr. 1999.

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

CAMACHO, F. G. et al.. Photobioreactor scale-up for a shear-sensitive dinoflagellate microalga. *Process Biochemistry*, v. 46, n. 4, p. 936–944, abr. 2011.

CARVALHO, A. P.; MEIRELES, L. A; MALCATA, F. X. Microalgal reactors: a review of enclosed system designs and performances. *Biotechnology progress*, v. 22, n. 6, p. 1490–506, 2006.

CHEN, C.-Y. et al.. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: a critical review. *Bioresource technology*, v. 102, n. 1, p. 71–81, jan. 2011.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology advances*, v. 25, n. 3, p. 294–306, 2007.

CHIU, S.-Y. et al.. The air-lift photobioreactors with flow patterning for high-density cultures of microalgae and carbon dioxide removal. *Engineering in Life Sciences*, v. 9, n. 3, p. 254–260, jun. 2009.

Climate Charts. Disponível em: <<http://www.climate-charts.com/World-Climate-Maps.html>>. Acesso em: 1 ago. 2014.

CUARESMA, M. et al.. Horizontal or vertical photobioreactors? How to improve microalgae photosynthetic efficiency. *Bioresource technology*, v. 102, n. 8, p. 5129–37, abr. 2011.

DASGUPTA, C. N. et al.. Recent trends on the development of photobiological processes and photobioreactors for the improvement of hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 19, p. 10218–10238, out. 2010.

DE JESUS RAPOSO, M. F.; DE MORAIS, R. M. S. C.; DE MORAIS, A. M. M. B. Health applications of bioactive compounds from marine microalgae. *Life sciences*, v. 93, n. 15, p. 479–86, 10 out. 2013.

DE LA HOZ SIEGLER, H. et al.. The dynamics of heterotrophic algal cultures. *Bioresource technology*, v. 102, n. 10, p. 5764–74, maio 2011.

FILIPPIS, D.; UNIVERSITÀ, S. Microalgae Culturing in Thin-layer Photobioreactors. 1970.

GEBICKI, J. et al.. Development of photobioreactors for anoxygenic production of hydrogen by purple bacteria. *Chem Eng Trans*, v. 18, p. 363–366, 2009.

GHIRARDI, M. Microalgae: a green source of renewable H₂. *Trends in Biotechnology*, v. 18, n. 12, p. 506–511, 1 dez. 2000.

GRIMA, E. M.; ACIE, F. G.; CHISTI, Y. Photobioreactors : light regime , mass transfer , and scaleup. *Journal of Biotechnology*, v. 70, p. 231–247, 1999.

GUEDES, A. C. et al.. Fatty acid composition of several wild microalgae and cyanobacteria, with a focus on eicosapentaenoic, docosahexaenoic and α -linolenic acids for eventual dietary uses. *Food Research International*, v. 44, n. 9, p. 2721–2729, nov. 2011.

HARUN, R. et al.. Bioprocess engineering of microalgae to produce a variety of consumer products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 3, p. 1037–1047, abr. 2010.

HAYNES, C. Photobioreactors AM Breakout Session Emerging Ideas Workshops. 2012.

HO, S.-H. et al.. Perspectives on microalgal CO₂-emission mitigation systems--a review. *Biotechnology advances*, v. 29, n. 2, p. 189–98, 2011.

HO, S.-H. et al.. Achieving high lipid productivity of a thermotolerant microalga *Desmodesmus* sp. F2 by optimizing environmental factors and nutrient conditions. *Bioresource technology*, v. 156, p. 108–16, mar. 2014.

ID, A. Design of a Novel Photobioreactor for Culture of Microalgae. v. 7, n. 4, p. 486–492, 2002.

INMET, Instituto Nacional de Meteorologia. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=estacoes/estacoesAutomaticas>>.

JANSSEN, M. et al.. Enclosed outdoor photobioreactors: light regime, photosynthetic efficiency, scale-up, and future prospects. *Biotechnology and bioengineering*, v. 81, n. 2, p. 193–210, 20 jan. 2003.

JEON, Y.-C.; CHO, C.-W.; YUN, Y.-S. Measurement of microalgal photosynthetic activity depending on light intensity and quality. *Biochemical Engineering Journal*, v. 27, n. 2, p. 127–131, dez. 2005.

JORQUERA, O. et al.. Comparative energy life-cycle analyses of microalgal biomass production in open ponds and photobioreactors. *Bioresource technology*, v. 101, n. 4, p. 1406–13, fev. 2010.

KLEIN, B.; BUCHHOLZ, R. Microbial Production of Food Ingredients, Enzymes and Nutraceuticals. Elsevier, 2013. p. 559–570

LEE, Y. Microalgal mass culture systems and methods : Their limitation and potential. p. 307–315, 2001.

LEHR, F.; POSTEN, C. Closed photo-bioreactors as tools for biofuel production. *Current opinion in biotechnology*, v. 20, n. 3, p. 280–5, jun. 2009.

LIAO, Q. et al.. A novel photobioreactor generating the light/dark cycle to improve microalgae cultivation. *Bioresource technology*, v. 161, p. 186–91, jun. 2014.

LUCAS, T. M. et al.. Thermal properties of infrared absorbent gold nanoparticle coatings for MEMS applications. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 198, p. 81–86, ago. 2013.

MABBETT, I. et al.. Effects of highly absorbing pigments on near infrared cured polyester/melamine coil coatings. *Progress in Organic Coatings*, v. 76, n. 9, p. 1184–1190, set. 2013.

MARKOU, G.; NERANTZIS, E. Microalgae for high-value compounds and biofuels production: a review with focus on cultivation under stress conditions. *Biotechnology advances*, v. 31, n. 8, p. 1532–42, dez. 2013.

MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 1, p. 217–232, jan. 2010.

METTING, B.; PYNE, J. W. Biologically active compounds from microalgae. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 8, n. 7, p. 386–394, jul. 1986.

MOAZAMI, N. et al.. Biomass and lipid productivities of marine microalgae isolated from the Persian Gulf and the Qeshm Island. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 5, p. 1935–1939, maio 2011.

MOLINA GRIMA, E. Encyclopedia of bioprocess: fermentation, biocatalysis and bioseparations. New York: Wiley, 1999. p. 1753–1769

MORWEISER, M. et al.. Developments and perspectives of photobioreactors for biofuel production. *Applied microbiology and biotechnology*, v. 87, n. 4, p. 1291–301, jul. 2010.

NAG, C. et al.. Recent trends on the development of photobiological processes and photobioreactors for the improvement of hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010.

O., P. Photobioreactors: production systems for phototrophic microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 57, n. 3, p. 287–293, 1 out. 2001.

PEREIRA, D. A. et al.. Parametric sensitivity analysis for temperature control in outdoor photobioreactors. *Bioresource technology*, v. 144, p. 548–53, set. 2013.

PEREIRA, D. A. et al.. Hollow glass microspheres for temperature and irradiance control in photobioreactors. *Bioresource technology*, v. 158, p. 98–104, abr. 2014.

POSTEN, C. Design principles of photo-bioreactors for cultivation of microalgae. *Engineering in Life Sciences*, v. 9, n. 3, p. 165–177, jun. 2009.

POSTEN, C. Design and Performance Parameters of Photobioreactors. p. 38–45, 2012.

PRUVOST, J.; POTTIER, L.; LEGRAND, J. Numerical investigation of hydrodynamic and mixing conditions in a torus photobioreactor. *Chemical Engineering Science*, v. 61, n. 14, p. 4476–4489, jul. 2006.

RAS, M.; STEYER, J.-P.; BERNARD, O. Temperature effect on microalgae: a crucial factor for outdoor production. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v. 12, n. 2, p. 153–164, 10 mar. 2013.

RATKOWSKY, D. A. et al.. Model for bacterial culture growth rate throughout the entire biokinetic temperature range. *J. Bacteriol.*, v. 154, n. 3, p. 1222–1226, 1 jun. 1983.

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

SIERRA, E. et al.. Characterization of a flat plate photobioreactor for the production of microalgae. *Chemical Engineering Journal*, v. 138, n. 1-3, p. 136–147, maio 2008.

SPOLAORE, P. et al.. Commercial applications of microalgae. *Journal of bioscience and bioengineering*, v. 101, n. 2, p. 87–96, fev. 2006.

TAN, L. T. Bioactive natural products from marine cyanobacteria for drug discovery. *Phytochemistry*, v. 68, n. 7, p. 954–79, abr. 2007.

UGWU, C. U.; AOYAGI, H.; UCHIYAMA, H. Photobioreactors for mass cultivation of algae. *Bioresource technology*, v. 99, n. 10, p. 4021–8, jul. 2008.

WANG, B. et al.. CO₂ bio-mitigation using microalgae. *Applied microbiology and biotechnology*, v. 79, n. 5, p. 707–18, jul. 2008.

WANG, Z. W. et al.. Microstructure and infrared emissivity property of coating containing TiO₂ formed on titanium alloy by microarc oxidation. *Current Applied Physics*, v. 11, n. 6, p. 1405–1409, nov. 2011.

WIJFFELS, R. H.; BARBOSA, M. J. An outlook on microalgal biofuels. *Science* (New York, N.Y.), v. 329, n. 5993, p. 796–9, 13 ago. 2010.

WONG, C. P.; BOLLAMPALLY, R. S. Thermal Conductivity, Elastic Modulus, and Coefficient of Thermal Expansion of Polymer Composites Filled with. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 74, n.14, p. 3396–3403, 1999.

WU, G.; YU, D. Preparation of a novel infrared low-emissive coating from the Cu powder modified by the polyethylene wax. *Infrared Physics & Technology*, v. 55, n. 1, p. 26–31, jan. 2012.

XU, L. et al.. Microalgal bioreactors: Challenges and opportunities. *Engineering in Life Sciences*, v. 9, n. 3, p. 178–189, jun. 2009.

YUN, Y.-S.; PARK, J. M. Kinetic modeling of the light-dependent photosynthetic activity of the green microalga *Chlorella vulgaris*. *Biotechnology and bioengineering*, v. 83, n. 3, p. 303–11, 5 ago. 2003.

CAPÍTULO 7 | CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

7.1 Conclusões gerais dos trabalhos

O desenvolvimento desta Tese ocorreu em duas etapas. A primeira foi a escolha de um modelo que descreve os fluxos de calor que afetam a temperatura de um cultivo de microalgas. O modelo escolhido foi reconstruído utilizando-se o MATLAB para simular o perfil de temperatura para um fotobiorreator de placas planas e foi sobre essa adaptação que os parâmetros de entrada foram avaliados. Os resultados da análise paramétrica sugerem:

- que a temperatura do cultivo tem relação direta com a irradiação solar recebida;
- outros parâmetros do modelo também são destacados na simulação, que são: a transmitância da parede do fotobiorreator, a distância entre essas paredes ou placas, e o fator de sombreamento;
- o único fator relacionado com a geometria do fotobiorreator que impacta no perfil de temperatura do cultivo de microalgas é a distância entre as placas, que tem forte correlação com o volume útil do sistema;
- o modelo utilizado permite considerar diferentes materiais para a construção de fotobiorreatores de placas planas que podem ser testados a fim de reduzir a irradiação solar incidente, porém o impacto no cultivo e na produção de biomassa devem ser avaliados experimentalmente.

Baseado nesses resultados, a segunda etapa deste trabalho incluiu o desenvolvimento de um polímero que permita variar a irradiância e, conseqüentemente, a temperatura do cultivo sem que ocorra uma redução significativa na taxa de crescimento das microalgas. Duas bases poliméricas foram testadas para a formação de compósitos, resina poliéster e resina epóxi. A resina poliéster testada para a formação de um compósito contendo microesferas ocas de vidro, e a resina epóxi para o compósito com poliestireno expandido. Nesses trabalhos foram avaliadas as características físicas das resinas polimerizadas e comparadas com os resultados dos compósitos a diferentes concentrações de microesferas ocas de vidro e grânulos de poliestireno expandido. Os principais resultados desses estudos apontam:

- a utilização de microesferas ocas de vidro podem ser aplicadas como um aditivo no polímero para a construção de fotobiorreatores de modo que uma pequena concentração resultou em um impacto significativo na redução da temperatura do meio de cultura sem que a taxa de crescimento apresente-se desfavorável para uma possível produção em larga escala;

- em ambos os compósitos houve uma redução na condutividade térmica do material utilizado na parede do fotobiorreator, porém o impacto na temperatura do cultivo foi inferior a 1°C;

- os compósitos atuam de forma diferente no controle da irradiação solar. Os compósitos com as microesferas apresentaram uma redução maior na temperatura do cultivo alterando gradualmente a transmitância das amostras. Os compósitos com poliestireno expandido atuaram como fator de sombreamento, onde os grânulos impediram a passagem total da irradiação solar;

- a redução máxima na temperatura do meio de cultura foi atingida usando o compósito com poliestireno expandido com grânulos de 2,0 mm a uma concentração de 25,0% vol., na qual a temperatura média observada foi 18% menor em comparação à matriz de resina pura, e a redução no pico de temperatura foi de 12,7°C. Esse valor é maior do que o obtido com as amostras do compósito com microesferas ocas de vidro em que a redução máxima foi de 9°C, porém em termos percentuais houve uma queda de 20% na temperatura do meio de cultura no fotobiorreator com o compósito de microesferas em comparação com sua respectiva matriz. Esse comportamento foi atribuído às diferentes condutividade térmica das amostras dos compósitos poliméricos.

- em termos de taxa específica de crescimento, para ambos os compósitos observou-se um aumento de médio de 30% nessa taxa. Esse percentual foi atingido usando os compósitos de microesferas ocas de baixa massa específica (HGM C1) a 0,6% vol., e para os compósitos com poliestireno expandido de 2 mm a uma concentração de 12,5% vol. e 1 mm na concentração de 6,0% vol. quando, em ambos os casos, esses compósitos são comparados com suas matrizes de resina pura. Porém, a taxa de crescimento específica simulada é maior para o compósito de microesferas ocas ($1,18 \text{ dia}^{-1}$) do que o valor obtido para o compósito de poliestireno ($0,92 \text{ dia}^{-1}$).

- esses resultados ainda comprovam a tese de que um material compósito pode ser desenvolvido para atender as demandas comerciais, tecnológicas e ambientais para a viabilização de um cultivo em larga escala de microalgas.

7.2 Recomendações para trabalhos futuros

- realizar testes com polímeros comerciais como o politereftalato de etileno (PET), polipropileno e policarbonato com a adição das microesferas ocas de vidro, em que se deve observar as possíveis alterações no processo de polimerização e extrusão do compósito polimérico com as microesferas ocas de vidro para a produção de fotobiorreatores;

- desenvolver uma metodologia para termoformagem das placas para fotobiorreatores. A adição das microesferas poderá interferir nesse processo e a espessura das chapas pode vir a ser outro parâmetro a ser levado em consideração;

- variar a espessura das placas dos fotobiorreatores com o intuito de reduzir a condutividade térmica do material e aumentar a concentração do aditivo para formação dos compósitos;

- testar materiais de baixo custo para a produção de novos compósitos poliméricos, como fibras naturais por exemplo, desde que as questões econômicas e ambientais sejam consideradas como as principais;

- comparar os resultados de diferentes compósitos para a redução da temperatura do meio de cultura em fotobiorreatores de placas planas com os resultados obtidos na aplicação de filtros para ultravioleta e infravermelho disponíveis no mercado;

- avaliar o efeito da redução da temperatura do meio de cultura em diferentes fotobiorreatores, comparando o sistema de placas planas com o sistema tubular vertical e horizontal;

- comparar o efeito de sombreamento parcial da área iluminada do fotobiorreator com os resultados de redução da transmitância do material da parede do mesmo, de modo que sejam comparados o crescimento da biomassa no caso de uma redução da fração total da irradiação solar incidente e de uma diluição espacial da irradiação.