

## **SIMULAÇÃO DO MODELO DE DEL RIO-CHANONA PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO A CIANOBACTÉRIA CYANOTHECE SP.**

**ATTCC51142**

Sara Carolina Getirana Folly (PIC/UEM), Murielk Sebrian Valvassore, Cid Marcos G. Andrade (Orientador), e-mail: sara.cgfolly@gmail.com  
Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia / Maringá, PR.

**Área e subárea:** 30600006/30601010

**Palavras-chave:** Produção de hidrogênio, simulação; cianobactéria

### **Resumo**

O hidrogênio é um vetor energético que vem atraindo atenção como alternativa ecoamigável para a produção de energia no futuro. A produção de biohidrogênio utilizando cianobactérias é um método em potencial que vem ganhando consideração e a *Cyanothece sp. ATCC 51142* tem apresentado alta taxa de produção deste combustível. Com o intuito de avaliar tal método de produção, este projeto visou reproduzir o modelo dinâmico para produção de biohidrogênio utilizando *Cyanothece sp. ATCC 51142* em um reator batelada proposto por del Rio-Chanona et. al. (2015). Para alcançar tal objetivo, empregou-se o método de Runge-Kutta utilizando o MATLAB como plataforma de programação. A simulação para o processo de fermentação para a produção de hidrogênio mostrou que o modelo proposto é replicável.

### **Introdução**

Atualmente, o hidrogênio produzido por meio de microrganismos é considerado como uma fonte ecoamigável de combustível com um grande potencial para sustentabilidade. Especificamente, a produção de hidrogênio utilizando cianobactérias possui como pontos atrativos o baixo investimento financeiro e a baixa necessidade energética (KUFRYK, 2013). Dentre os microrganismos utilizados para a produção de hidrogênio biológico, a cianobactéria *Cyanothece sp. ATCC 51142* mostrou taxas extremamente altas de produção de hidrogênio, em torno de 465  $\mu\text{mol}$  por mg de clorofila por hora na presença de glicerol (BANDYOPADHYAY et al., 2010).

Para a escolha do modelo adequado deve-se entender primeiramente as fases de crescimento da *Cyanothece sp. ATCC 51142*, as quais apresentam características distintas e que são cruciais para a produção de hidrogênio (DEL RIO-CHANONA et al., 2015; ZHANG et al., 2015).

Visando prever, controlar, otimizar e estimar modelos dinâmicos de bioprocessos, a modelagem matemática se mostra extremamente importante (BENAVIDES et al., 2015). Dessa forma, há uma dificuldade em propor modelos cinéticos que retratam todas as fases simultaneamente (ZHANG et al., 2015).

O modelo Droop consegue representar o processo de fermentação de forma precisa (validade empírica) (VATCHEVA et al., 2006). Tal modelo vem passando por revisões e alterações visando representar e se aproximar cada vez mais do

comportamento da cianobactéria. Nesta pesquisa utilizou-se o modelo de del Rio-Chanona et. al. (2015).

Com o objetivo de reproduzir o modelo proposto por del Rio-Chanona et. al. (2015), utilizou-se o MATLAB como plataforma de programação visando comparar os resultados alcançados com as fases de crescimento das cianobactérias e avaliar a produção de hidrogênio.

## Materiais e métodos

Neste trabalho será apresentado a reprodução e resolução do modelo de del Rio-Chanona et.al. (2015) dado pelas equações (1) à (9), nas condições iniciais apresentadas na Tabela 01 e as demais constantes necessárias. O modelo será tratado como um Problema de Valor Inicial (PVI). A fim de solucionar o PVI, será utilizado o método de Runge-Kutta, usando a rotina ODE45 presente no software MATLAB na versão R2017b. Os resultados obtidos serão comparados com os resultados do artigo de del Rio-Chanona et al. (2015) e também serão correlacionados com as fases de crescimento da *Cyanothece* sp. ATCC 51142.

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{max} X \left(1 - \frac{k_q}{q}\right) \frac{C}{K_C + C} - \mu_d X^2 \quad (1)$$

$$\frac{dC}{dt} = -Y_{C/X} \mu_{max} X \left(1 - \frac{k_q}{q}\right) \frac{C}{K_C + C} - F_{in} C_{Fed} \quad (2)$$

$$\frac{dN}{dt} = -Y_{N/X} \mu_{max} X \frac{N}{K_N + N} + F_{in} N_{Fed} \quad (3)$$

$$\frac{dq}{dt} = Y_{q/X} \mu_{max} \frac{N}{K_N + N} - \mu_{max} \left(1 - \frac{k_q}{q}\right) q \frac{C}{K_C + C} \quad (4)$$

$$\frac{dO}{dt} = Y_{O/X} \frac{N}{K_N + N} X - Y_d X^2 f(O) + F_{in} O_{Fed} \quad (5)$$

$$\frac{dH}{dt} = Y_{H/X} X (1 - f(O)) f(N) \quad (6)$$

$$f(N) = 0.5 \frac{((N-100)^2)^{0.5} - (N-100)}{[(N-100)^2 + 0.1]^{0.5}} \quad (7)$$

$$f(O) = \frac{O}{(O^2 + 0.1)^{0.5}} \quad (8)$$

$$F_{in} = \frac{0.1}{720 - T} \quad (9)$$

Outro fator importante para a resolução do PVI é que para haver produção de hidrogênio, o ambiente não deve possuir inibidores de nitrogenase, ou seja, o meio deve ser anaeróbico e as concentrações de nitrato devem estar abaixo de 100 mg/L. Dessa forma, as equações (7) e (8) regulam esses pontos. Quando trabalha-se com o meio anaeróbico, a concentração de oxigênio é igual a zero e com isso  $f(O)=0$ . Já quando a concentração de nitrogênio está abaixo do limite  $f(N)=1$ , hidrogênio é gerado. No momento em que a enzima é inibida, tem-se que  $f(N)=0$  e  $f(O)=1$  (DEL RIO-CHANONA et al., 2015; ZHANG et al., 2015).

Tabela 01 – Condições iniciais do modelo experimento.

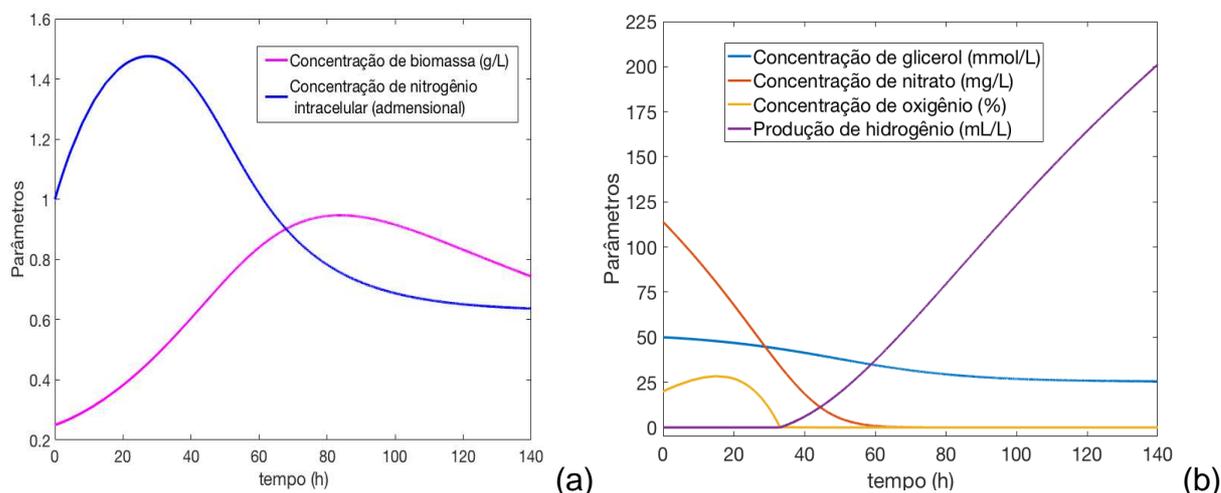
Condição Inicial	Valor	Unidade de medida
Concentração inicial de biomassa	0,25	$\text{g.L}^{-1}$
Tempo de operação total	720	H
Concentração inicial de oxigênio	20	%
Concentração inicial de nitrato	114	$\text{mg.L}^{-1}$
Concentração inicial de glicerol	50	$\text{mmol.L}^{-1}$
Cota inicial de nitrogênio	1	Adimensional
Hidrogênio produzido inicialmente	0	mL
Concentração de entrada de oxigênio	20	%
Concentração de entrada de glicerol	50	$\text{mmol.L}^{-1}$

As constantes definidas são:  $\mu_{\max}$  igual a  $0,04765 \text{ h}^{-1}$ ;  $k_q$  igual a  $0,6281$ ;  $K_C$  igual a  $0 \text{ mmol.L}^{-1}$ ;  $K_N$  igual a  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $\mu_d$  igual a  $0,008559 \text{ L.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ;  $Y_{H/X}$  igual a  $2,34 \text{ mL.g}^{-1}$ ;  $Y_{N/X}$  igual a  $244,6 \text{ mg.g}^{-1}$ ;  $Y_{q/X}$  igual a  $1,723$ ;  $Y_{O/X}$  igual a  $14,60 \text{ L.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ;  $Y_{C/X}$  igual a  $20,83 \text{ mmol.g}^{-1}$ ;  $F_{in}$  igual a  $0 \text{ L.h}^{-1}$ .

Neste trabalho utilizou-se a versão R2017b do MATLAB para a resolução das equações ordinárias do modelo de del Rio-Chanona et. al. (2015).

## Resultados e Discussão

Figura 1 – Gráficos resultantes da resolução do PVI.



Fonte: elaborada pela autora.

A Figura 1(a) apresenta o gráfico da evolução das concentrações de biomassa e de nitrogênio intracelular em função do tempo em horas. Já na Figura 1(b) é possível visualizar o gráfico das evoluções das concentrações de glicerol, nitrato, oxigênio e a produção de hidrogênio em função do tempo em horas.

Através das Figuras 1(a) e (b) observa-se que o modelo compreende as quatro fases de crescimento da cianobactéria, as quais afetam diretamente a produção de hidrogênio. Observou-se que a cultura deve conter nitrato e glicerol, fontes de nitrogênio e carbono respectivamente, para o desenvolvimento do microrganismo, caracterizando a fase de crescimento primário. Pode-se constatar também a utilização da fonte secundária de nitrogênio, o nitrogênio intracelular, para dar continuidade ao crescimento da cianobactéria, visto que a concentração de biomassa continua a aumentar, mesmo quando a concentração de nitrato se iguala a zero, fato característico da fase de crescimento secundário, na qual inicia-se a produção de hidrogênio. Observa-se também consumo mais lento de glicerol nas fases estacionária e de decaimento. Nota-se também que a produção de hidrogênio acontece apenas quando a cultura está em meio anaeróbico e a concentração de nitrato abaixo de 100 mg/L, pois, em tais condições, não há inibição da enzima nitrogenase. Comparando os gráficos com os obtidos com de del Rio-Chanona et. al. (2015), observou-se grande semelhança entre os resultados obtidos. Desta forma, pode-se concluir que o modelo pode ser reproduzido utilizando a rotina ODE45.

## Conclusões

O modelo proposto por del Rio-Chanona et al. (2015) pode ser tratado como um Problema de Valor Inicial. Para sua resolução é possível utilizar o método de Runge-Kutta, usando a rotina ODE45 presente no software MATLAB. Tal modelo apresenta a produção de hidrogênio utilizando a cianobactéria *Cyanothece sp.* ATCC 51142 em um reator batelada, uma alternativa ecoamigável aos combustíveis fósseis. Através da simulação constata-se que o modelo compreende as quatro fases de crescimento da cianobactéria e que afetam diretamente a produção de hidrogênio.

## Referências

- BANDYOPADHYAY, A. et al. High rates of photobiological H<sub>2</sub> production by a cyanobacterium under aerobic conditions. **Nature Communications**, v. 1, n. 9, p. 139, 2010.
- BENAVIDES, M. et al. Parameter identification of Droop model: an experimental case study. **Bioprocess and biosystems engineering**, v. 38, n. 9, p. 1783–1793, 2015.
- DEL RIO-CHANONA, E. A. et al. Optimal Operation Strategy for Biohydrogen Production. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 24, p. 6334–6343, 2015.
- KUFRYK, G. Advances in Utilizing Cyanobacteria for Hydrogen Production. **Advances in Microbiology**, v. 03, n. 06, p. 60–68, 2013.
- VATCHEVA, I. et al. Experiment selection for the discrimination of semi-quantitative models of dynamical systems. **Artificial Intelligence**, v. 170, n. 4–5, p. 472–506, 2006.
- ZHANG, D. et al. Analysis of the cyanobacterial hydrogen photoproduction process via model identification and process simulation. **Chemical Engineering Science**, v. 128, p. 130–146, 2015.