



Grupo de Estudo de Geração Térmica-GGT

Avaliação da captação e remoção de dióxido de carbono e óxidos de nitrogênio em usinas termoeletricas através de microalgas

EDUARDO MASSASHI YAMAO(1); THIAGO CARVALHO DE MELLO(1); BRUNO MIYAWAKI(1); WALQUIRIA BISCAIA(1) CAROLINA MENE SAVIAN(1); CINTIA DE CARVALHO TOLEDO(2); LACTEC(1);UEGA(2);

RESUMO

A geração de energia elétrica é responsável por quase um terço da emissão de dióxido de carbono do Brasil. Em conjunto com o CO₂, há também a emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x). Assim, são necessárias alternativas para redução das emissões de gases do efeito estufa com o intuito de ampliar a oferta de energia para o setor elétrico, causando mínimo de impacto ambiental. Esta pesquisa tem como objetivo investigar e desenvolver um sistema de produção de biomassa de microalgas e biofixação de emissões geradas por termoeletricas.

PALAVRAS-CHAVE

Emissões, CO₂, NO_x, Microalgas, Biofixação

1.0 - INTRODUÇÃO

A geração de energia elétrica é responsável por quase um terço da emissão de dióxido de carbono do Brasil, ou seja, cerca de 455 milhões de toneladas de CO₂ por ano. Em conjunto com o CO₂, porém em menor quantidade, há também a emissão de outros poluentes, como os óxidos de nitrogênio (NO_x) e monóxido de carbono (CO) que, em 2014, totalizaram a quantidade emitida de 8,7 milhões de toneladas. Neste sentido, a Conferência do Clima de Paris (COP-21) estabeleceu, através da assinatura de 175 países, a necessidade da redução das emissões de gases do efeito estufa com o objetivo que não haja elevação superior a 1,5 °C na temperatura do planeta neste século.

Analisando o contexto da geração de energia elétrica a partir de usinas termoeletricas, a Empresa de Pesquisa Energética (EPE) informou, através do Plano Decenal de Expansão de Energia (PDE), o planejamento da expansão de 22% da contratação de usinas térmicas, preferencialmente movidas a gás natural, no horizonte de 2014 a 2023, ampliando ainda mais a participação deste setor nas emissões brasileiras de gases do efeito estufa. Neste contexto, há a necessidade do desenvolvimento de tecnologias que sejam capazes de mitigar a emissão de dióxido de carbono e os demais poluentes produzidos, e que essas tecnologias sejam ambientalmente e economicamente viáveis. Por estas razões, o Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (Instituto Lactec) e a Usina Elétrica a Gás de Araucária (UEGA), através do Programa de Pesquisa e Desenvolvimento da ANEEL, estudam alternativas para captação e redução das emissões de gases do efeito estufa e poluentes com o intuito de ampliar a oferta de energia para o setor elétrico, causando mínimo de impacto ambiental. Dentre as alternativas possíveis para tal, destacam-se os cultivos de microalgas (Fig.1).

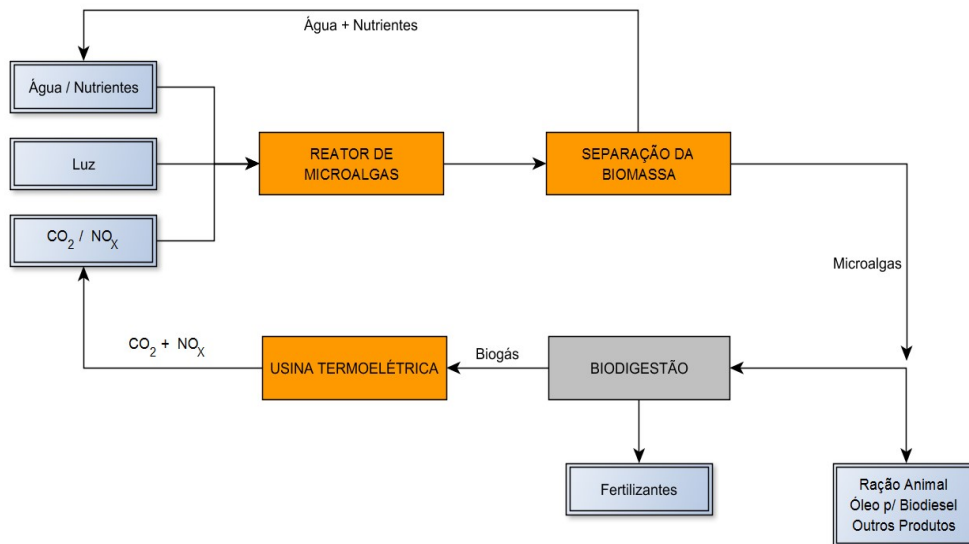


Figura 1. Diagrama de utilização de microalgas em termoeletricas.

As microalgas são os microrganismos fotossintetizantes que apresentam o mais acelerado crescimento no planeta Terra. Através da fotossíntese, esses organismos utilizam a energia luminosa para realizar o processo metabólico de transformação de carbono (CO_2), nitrogênio (NH_4^+ , NH_3^- , NO_3^- , NO_2^- , NO_x) e diferentes micronutrientes do meio ambiente, e assim produzir as moléculas de interesse celular como proteínas, lipídeos, carboidratos e pigmentos. Atualmente as microalgas são produzidas em todas as partes do mundo, tendo como principal finalidade a produção de biomassa para produção de alimentos nutraceuticos. Dentre as maiores barreiras na produção de biomassa de microalgas em grande escala, podem ser citados o fornecimento de nutrientes com baixo custo, escolha e desenvolvimento de um sistema de cultivo eficiente com alta concentração de biomassa e também baixos níveis de contaminação. Observando tais desafios, a utilização de um sistema de cultivos de microalgas acoplado a uma central termelétrica, se apresenta como possível ferramenta de redução de impactos no meio ambiente pelo setor de geração de energia elétrica, ao mesmo tempo em que fornece meios para o desenvolvimento e produção de biomassa microalgal, que por seguinte pode ser utilizada na produção de alimentos, ração, pigmentos e biocombustíveis. Desta forma, este trabalho teve como objetivo principal verificar e investigar a utilização de um sistema de produção de biomassa de microalgas com foco na redução de emissões gasosas geradas por termelétricas (CO_2 e NO_x). Foram testadas três espécies diferentes de microalgas, as quais foram cultivadas em diferentes regimes de cultivo com gás sintético similar ao gerado na usina comparados aos controles cultivados apenas com ar ambiente.

2.0 - MATERIAL E MÉTODOS

Devido à possibilidade de ocorrerem inibições nos cultivos de microalgas em consequência da presença de compostos nocivos ao metabolismo microbiano, é fundamental realizar testes de tolerância, nos quais serão avaliados os diversos parâmetros de acompanhamento do cultivo, tais como: pH, crescimento celular e produtividade de biomassa. Para estes testes, foram estabelecidas três concentrações diferentes de gases de alimentação e acompanhado o desenvolvimento dos microrganismos ao longo do tempo.

As microalgas utilizadas neste estudo pertencem ao Laboratório de Microalgas – Instituto LACTEC – LEME, onde foram desenvolvidos os testes de tolerância. As espécies selecionadas foram *Chlorella vulgaris*, *Haematococcus pluvialis* e *Scenedesmus subspicatus*. As cepas foram mantidas em meio Bold's Basal Medium (BBM), contendo em sua composição: 75 mg.L^{-1} de K_2HPO_4 , 175 mg.L^{-1} de KH_2PO_4 , 75 mg.L^{-1} de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 250 mg.L^{-1} de NaNO_3 , 25 mg.L^{-1} de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 25 mg.L^{-1} de NaCl , 50 mg.L^{-1} de $\text{EDTA} - \text{Na}_2$, 5 mg.L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 11.5 mg.L^{-1} de H_3BO_3 , 1.5 mg.L^{-1} de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.2 mg.L^{-1} de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.25 mg.L^{-1} de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.15 mg.L^{-1} de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0.2 mg.L^{-1} de $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (YADAV et al., 2015). Para os testes de tolerância as microalgas foram cultivadas em fotobiorreatores de 2 L, acondicionados a 22°C , com um fotoperíodo de 10 horas luz/14 horas sombra, fornecidos por lâmpadas LED de 40 W (JIANG et al., 2013; MOHANG et al., 2015; RADMANN et al., 2011; VAZ; COSTA; MORAIS, 2016) a uma exposição de aproximadamente $150 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. A aeração foi suprida por meio de cilindros industriais contendo gás simulado (CO_2 e NO_x).

Para o experimento inicial foi estabelecido uma concentração de 10% de CO_2 e 60 ppm de NO_x . O teste teve duração de 16 dias. Foram estabelecidos dois tratamentos: o tratamento controle (TC) sem injeção de gás e o tratamento com injeção (TI). Cada tratamento foi realizado em triplicata. A agitação dos cultivos ocorreu por meio da injeção de ar ambiente utilizando compressor da marca Schultz modelo médico/odontológico (20/250) com uma vazão constante de 1 L.min^{-1} . A taxa de fornecimento de gás ocorreu com a mesma vazão (1 L.min^{-1}), esta que foi controlada por válvulas solenoides durante a fase de 10 h luz (Adaptado de RADMANN et al., 2011). O inóculo inicial (aproximadamente 10% v/v) foi utilizado a uma concentração de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ (YADAV et al., 2015).

O nitrogênio é elemento essencial para o crescimento microalgal, e se apresenta como nutriente essencial e com maior custo em relação a formulação dos meios de cultura. A disponibilidade de nitrogênio emitido através de emissões termoeleétricas em sua forma oxidada (NO_x) pode ser uma possível fonte de nitrogênio aos cultivos desses microrganismos. Pensando nisso, foi realizado um experimento para avaliar a capacidade de remoção de nitrogênio em forma de sais de nitrato (NANO_3) do meio de cultivo pelo metabolismo da espécie *S. subspicatus*. O experimento foi realizado em fotobiorreator com volume útil de 2 L. O meio utilizado foi o BBM citado anteriormente. Após atingir metade da fase logarítmica de crescimento, as microalgas foram coletadas através da centrifugação do cultivo em 5000 rpm por 3 minutos, em seguida a biomassa foi lavada com água deionizada e ressuspendidas até que a densidade óptica lida em 700nm atingisse aproximadamente 0.2. Este procedimento foi realizado para remover possíveis traços de nitrogênio no meio do inóculo utilizado no experimento.

Para realizar os testes de consumo de nitrogênio, foram preparadas diferentes concentrações deste elemento no meio de cultivo, sendo as concentrações 91, 182 e 364 mg.L^{-1} ($0.5\times$, $1.0\times$ e $2.0\times \text{NO}_3^-$). O experimento foi realizado em triplicata, sendo o cultivo mantido a 24°C com fotoperíodo de 24h de densidade luminosa de $120\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ e aeração constante. Ao final do cultivo, uma amostra de 250mL de cultivo foi coletada e centrifugada a 5000 rpm por 5min. A biomassa foi seca e estocada, enquanto 50mL do sobrenadante foi coletado para análises de nitrato pelo método de redução de Cádmio (APHA, 1995), de forma a averiguar a quantidade de nitrogênio removido do meio de cultivo pelas microalgas.

2.1 PARÂMETROS AVALIADOS

Parâmetros como pH e absorvância foram avaliados a cada 24 horas, enquanto que a produção de biomassa foi verificada a cada 48 horas. O pH foi analisado em pHmêtro digital e a absorvância foi analisada em espectrofotômetro a um comprimento de onda de 670 nm (RADMANN et al., 2011). Com relação à produção de biomassa, realizou-se o método de gravimetria. Para tanto, foram coletados 10 mL de amostras de cada unidade experimental, os quais foram filtrados em microfiltros de fibra de vidro (GF^{-1} , 25 mm) (LI et al., 2015). Todas essas análises foram realizadas em triplicata, obtendo-se um $n=9$. Os dados obtidos foram tabulados em planilhas do Microsoft Excel 2010, calculadas as suas médias e desvios-padrão. As análises de tolerância das microalgas basearam-se em comparações entre os tratamentos TC e TI. Para todas as análises estatísticas, o nível de significância estabelecido foi de 95% ($p \leq 0,05$).

3.0 - RESULTADOS

Com relação ao acompanhamento do crescimento das microalgas no experimento realizado, os tratamentos com injeção de gás (TI) apresentaram um crescimento maior que o tratamento controle, resultados que corroboram com a hipótese de que as espécies são tolerantes à exposição a diferentes concentrações de CO_2 e NO_x . Os resultados de pH, concentração celular, densidade ótica estão dispostos nas Figuras 2, 3 e 4 abaixo:

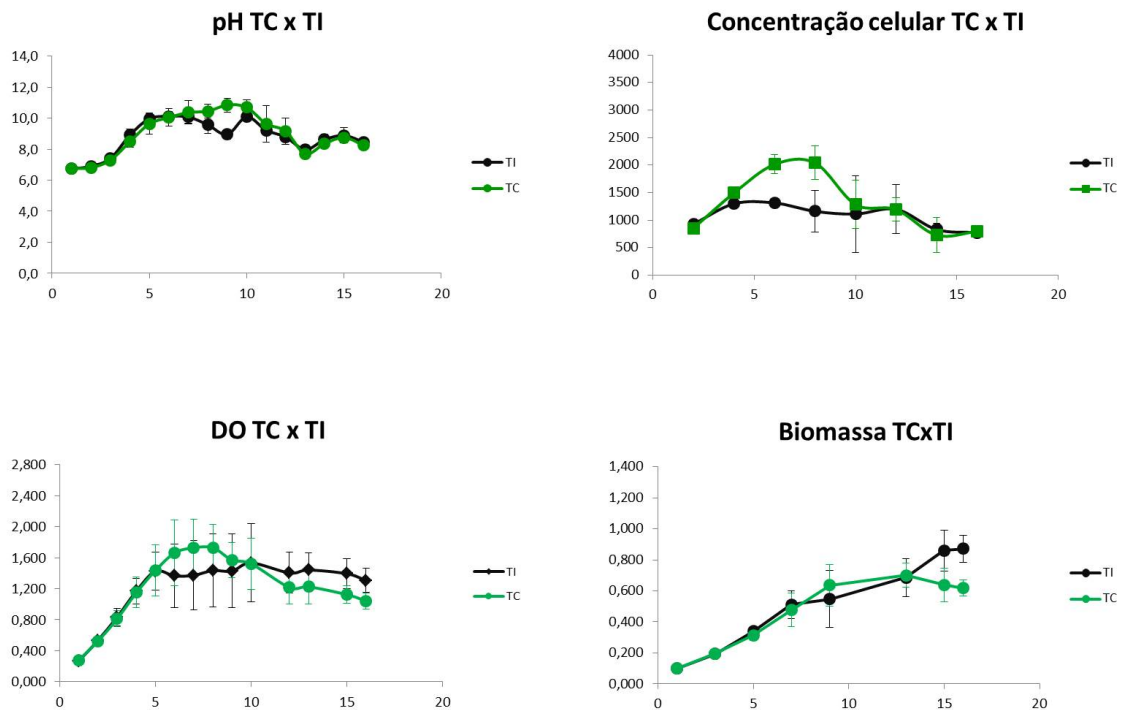


Figura 2. Resultados do Teste de Injeção de CO_2 e NO_x para a Microalga *Chlorella vulgaris*.

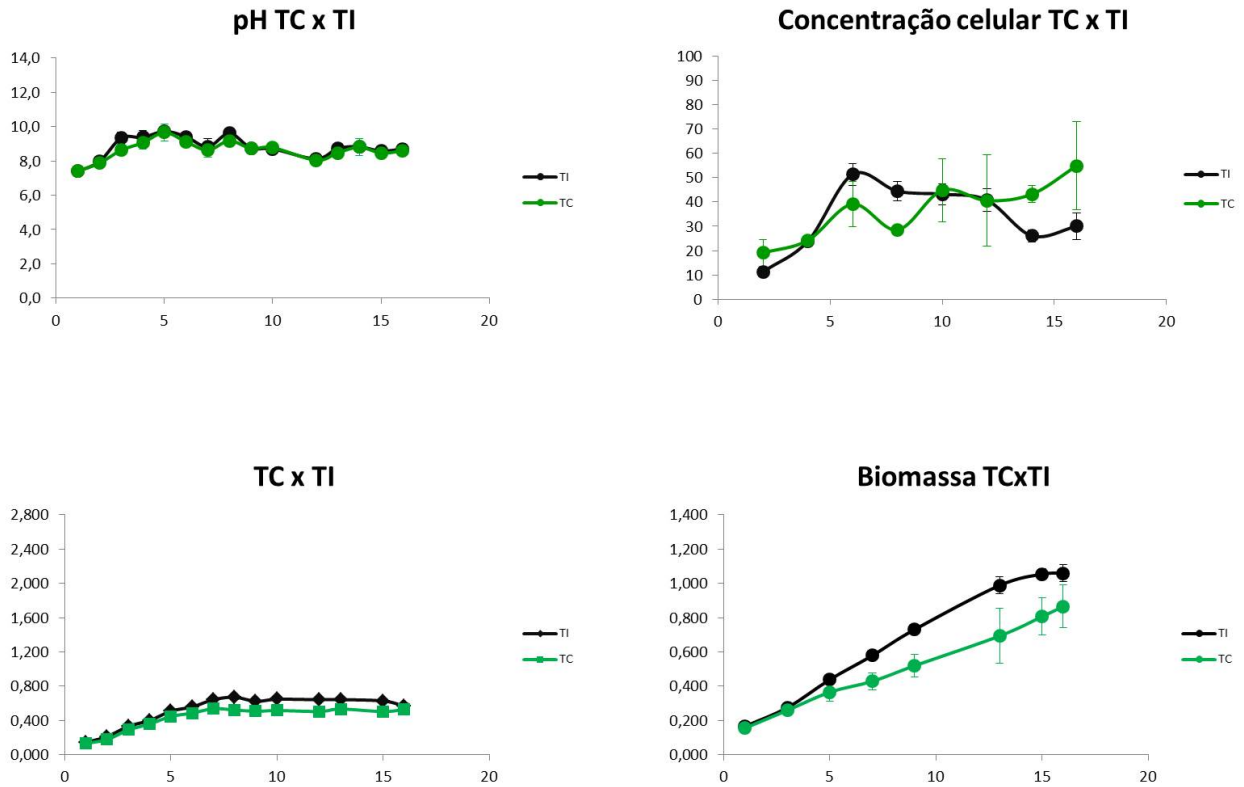


Figura 3. Resultados do Teste de Injeção para a Microalga *Haematococcus pluvialis*.

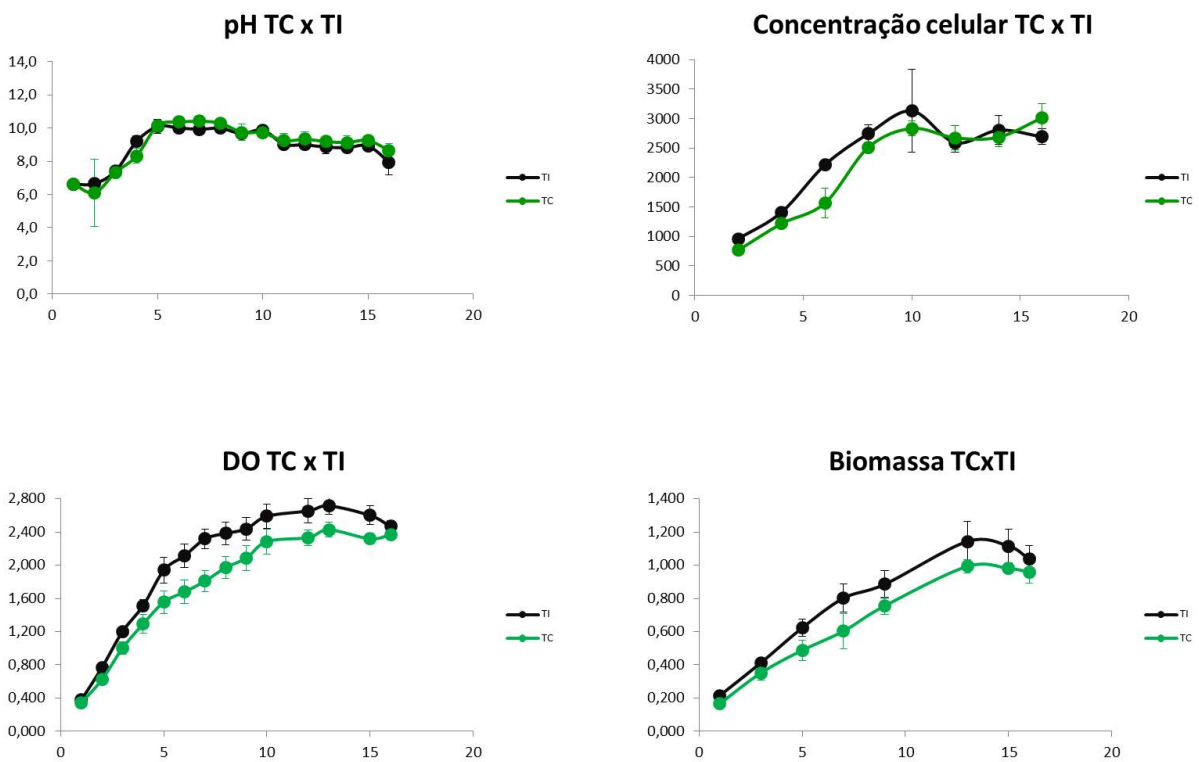


Figura 4. Resultados do Teste de Injeção para a Microalga *Scenedesmus subspicatus*.

Ao finalizar o teste de tolerância, iniciaram-se comparações entre as três espécies de microalgas avaliadas. Desta forma, foram estabelecidos três testes: Teste 1 – 5% de CO₂ (v/v) e 30 ppm de NO_x (v/v); Teste 2

– 7% de CO₂ (v/v) e 40 ppm de NO_x (v/v) e Teste 3 – 10% de CO₂ e 60 ppm de NO_x. Os testes tiveram duração de 16 dias. Devido ao fato de que durante o teste de tolerância O₂ ocorreu um problema de contaminação com os cultivos de *Haematococcus pluvialis*, as análises apresentadas neste relatório comparam apenas *C. vulgaris* e *S. subspicatus* entre os três testes realizados.

Ao verificar o crescimento por densidade ótica (DO670nm), os valores obtidos demonstraram mudanças no crescimento das duas espécies (*C. vulgaris* e *S. subspicatus*) quando expostas à diferentes concentrações de gases. A *C. vulgaris* apresentou os maiores valores de DO para TI durante o teste 1, seguido pelos testes 2 e 3, consecutivamente, o que indicou uma redução no crescimento proporcional ao aumento da concentração dos gases (Fig. 5A). Ainda assim, todos os tratamentos com injeção de gases apresentaram um crescimento significativamente maior que o tratamento controle, corroborando com a hipótese de que a espécie é capaz de crescer quando exposta a diferentes concentrações de CO₂ e NO_x.

Com relação ao acompanhamento do crescimento de *S. subspicatus*, nos três testes realizados, os tratamentos com injeção de gás (TI) apresentaram um crescimento significativamente maior que o tratamento controle. Ao comparar o crescimento em diferentes concentrações, observou-se uma semelhança entre as curvas de crescimento dos testes 1 e 3, estes que apresentaram os maiores crescimentos, seguidos pelo teste 2 (Fig. 5B). Estes resultados corroboram com a hipótese de que esta espécie é tolerante à exposição a diferentes concentrações de CO₂ e NO_x.

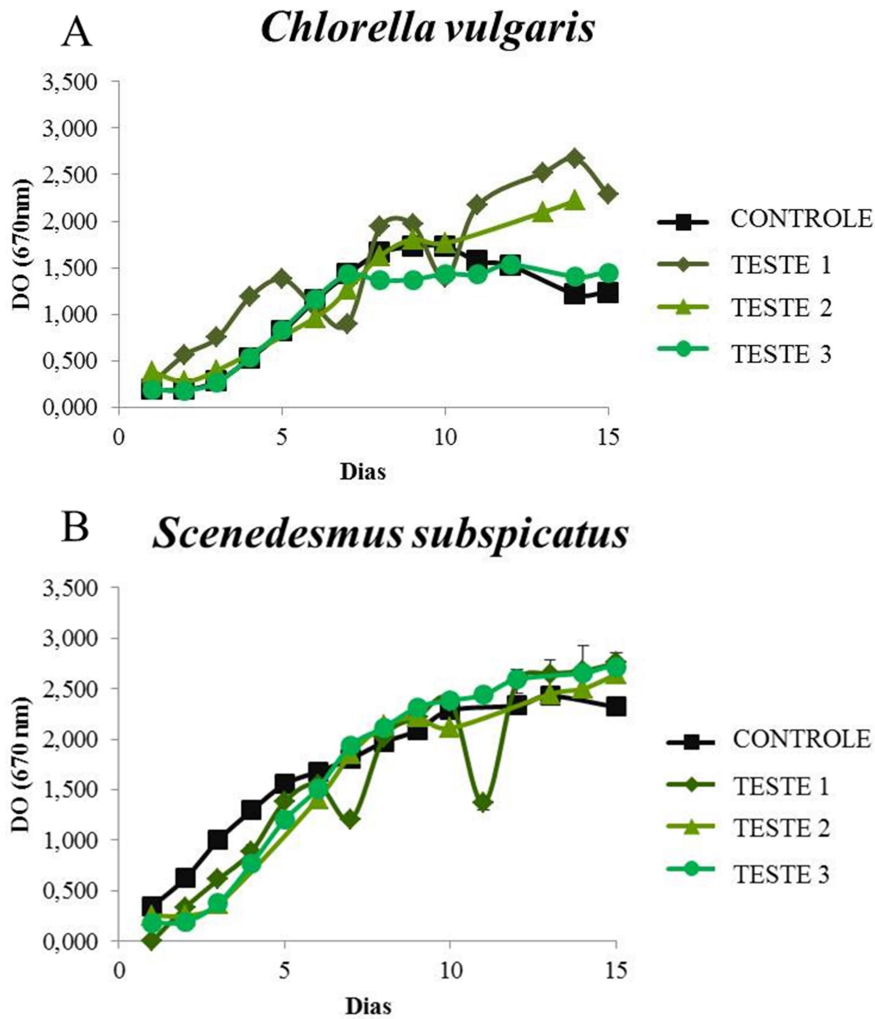


Figura 5. Resultado do crescimento celular dos ensaios de injeção de gás. A) Microalga *C. vulgaris* e B) Microalga *S. subspicatus*.

Ao analisar os resultados obtidos a partir do desenvolvimento do teste de tolerância, constatou-se que a microalga *C. vulgaris* apresentou uma tendência de redução no crescimento proporcional ao aumento da concentração dos gases. *S. subspicatus* foi a espécie que apresentou o maior crescimento em todos os testes, não apresentando grandes diferenças de crescimento entre as menores e as maiores concentrações de gases testadas com relação aos valores de pH obtidos em todos os testes, os dados seguiram uma linearidade nos três ensaios, com uma faixa de variação entre 6,9 e 10,2 durante os 15 dias de cultivos. Estes dados indicam que a injeção de gases não interferiu nos valores de pH de forma a impossibilitar o crescimento das microalgas, visto que a injeção de gases no meio de cultivo pode levar a alterações no pH, o que interfere no desenvolvimento das microalgas por

diminuir a biodisponibilidade de alguns nutrientes como o fósforo e o carbono inorgânico (MORAIS; COSTA, 2007; RADMANN et al., 2011), além de alterar a solubilidade de CO_2 no meio (MORAIS; COSTA, 2007; YADAV et al., 2016).

Após a finalização dos experimentos foi realizada a análise de conteúdo de carbono e nitrogênio da biomassa das microalgas, as amostras foram enviadas para o Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo para realização do método de análise elementar CHN. Para tanto, 5 mg de amostras foram processadas em um analisador elementar (Perkin Elmer – CHN 2400 series II), no qual foi realizada a combustão da biomassa em um ambiente de oxigênio puro. Os gases resultantes foram mensurados automaticamente.

Os valores de nitrogênio obtidos foram utilizados para o cálculo de proteína bruta da biomassa, para o qual foi adotado o valor de conversão de 4,44 proposto por López et al. (2010). Os teores de proteína bruta da biomassa obtida ao final dos cultivos apresentaram valores médios com diferenças significativas entre os tratamentos para as três espécies de microalgas. Para *C. vulgaris*, o tratamento TI 3 apresentou o maior valor com 15,1%. O menor valor foi observado para o tratamento TI 1 (5% de CO_2 + 30 ppm de NO_x). Com relação aos valores obtidos por *H. pluvialis*, entre os tratamentos com injeção de gases, o maior teor de proteína bruta foi obtido para TI 3 (25%). Ao avaliar *S. subspicatus*, os tratamentos TI 3 e TI 2 apresentaram os valores médios de proteína, 14% e 11,7%, respectivamente, os quais foram significativamente maiores que o obtido para a concentração TI 1 (5% de CO_2 + 30 ppm de NO_x), que apresentou o menor valor (8,2 %). Ao analisar as três espécies nos tratamentos com injeções do gás simulado, *H. pluvialis* apresentou os maiores valores de proteína bruta, entre 10,0 e 25,0%, seguida por *C. vulgaris* (9,9 – 15,7%) e *S. subspicatus* (8,2 – 14,1%).

Para avaliar os efeitos do nitrato no crescimento microalgal, a partir diferentes concentrações de NaNO_3 adicionadas ao meio de cultivo, é possível observar na Fig. 6, que em concentrações de 1x e 2x de nitrato proporcionaram um crescimento celular mais acelerado que em 0.5x. A remoção do nitrogênio do meio variou em 91, 95 e 79 % (0.5x, 1.0x and 2.0x NO_3^-), respectivamente (Fig. 7).

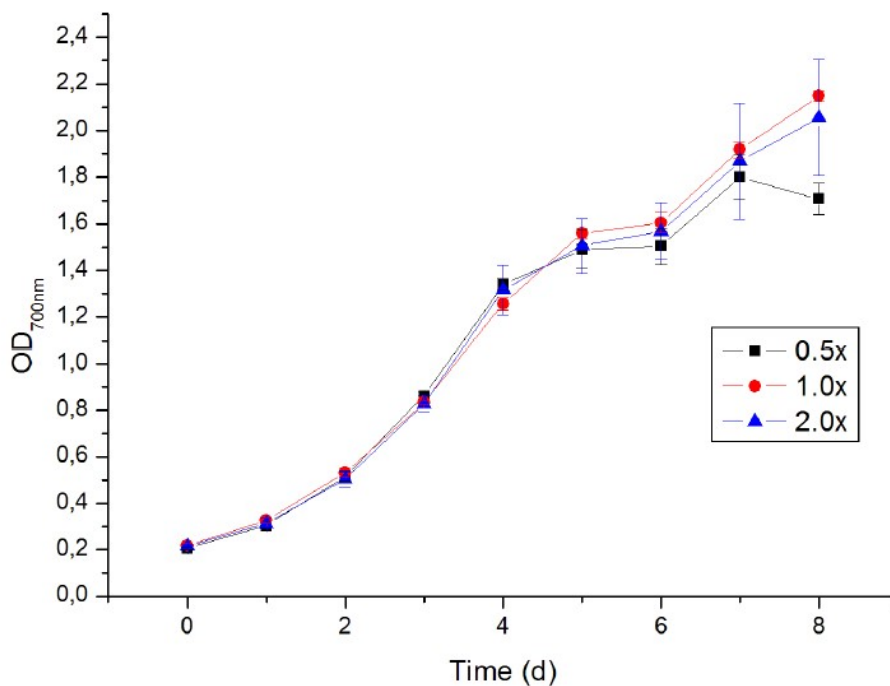


Figura 6. Crescimento celular de *S. subspicatus* em diferentes concentrações de NaNO_3 .

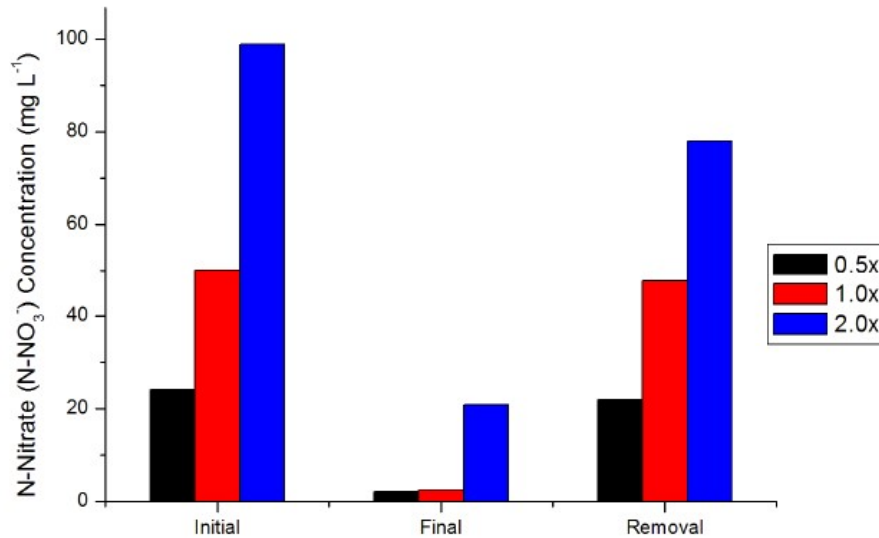


Figura 7. Remoção de nitrogênio-nitrato em cada concentração inicial de nitrato (NO_3^-).

A produção de microalgas é uma tecnologia eficiente na geração de biomassa e fixação de emissões. Com base nos resultados alcançados neste experimento, pode-se estimar a geração de biomassa em escala industrial e a possibilidade de geração de bioprodutos, como proteínas que podem ser direcionadas para a produção de ração e alimentos nutracêuticos. Um hectare de terra destinado para geração de biomassa microalgal pode gerar 10 toneladas/mês de biomassa. Paralelamente isto significa a biofixação de 20 toneladas de CO_2 . Este modelo de negócio surge como uma possibilidade de agregar valor ao processo de geração de energia por termoelétricas que necessitam tratar emissões, através de um sistema biotecnológico de geração de bioprodutos.

4.0 - CONCLUSÃO

Os resultados comprovam a tolerância das microalgas na presença de gases como o CO_2 e NO_x como fonte de nutrientes para produção de biomassa. As três espécies apresentaram boa adaptação e crescimento quando expostas as diferentes concentrações de gases. Contudo, a espécie *S. subspicatus* apresentou maior crescimento em todos os testes realizados, se apresentando como organismo com melhor desenvolvimento resistência a concentrações altas de CO_2 e NO_x no meio. Isto indica sua aplicabilidade para esta finalidade. A remoção de nitrogênio se mostrou mais eficiente no meio com a concentração encontrada na literatura e indicada nos protocolos de formulação do meio. Outros testes devem ser realizados para investigar utilização direta da emissão como fonte de Nitrogênio para as microalgas. Esta pesquisa contribui para o conhecimento sobre respostas biológicas de microalgas em sistemas de biofixação, o que pode intensificar seu uso em sistemas integrados de biofixação e produção de biocombustíveis.

5.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) JIANG, Y.; ZHANG, W.; WANG, J.; CHEN, Y.; SHEN, S.; LIU, T. *Utilization of simulated flue gas for cultivation of Scenedesmus dimorphus*. **Bioresource Technology**, v. 128, p. 359-364, 2013.
- (2) LI, X. K.; XU, J. L.; GUO, Y.; ZHOU, W. Z.; YUAN, Z. H. *Effects of simulated flue gas on components of Scenedesmus raciborskii WZKMT*. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 339-344, 2015.
- (3) Morais, M. G., Costa, J. A. V., 2007. Isolation and selection of microalgae from coal fired thermoelectric power plant for biofixation of carbon dioxide. **Energy Conversion and Management** 48, 2169-2173.
- (4) MOHANG, S. V.; ROHIT, M. V.; CHIRANJEEVI, P.; CHANDRA, R.; NAVANEETH, B. *Heterotrophic microalgae cultivation to synergize biodiesel production with waste remediation: progress and perspectives*. **Bioresource Technology**, v. 184, p. 169-178, 2015.
- (5) RADMANN, E. M.; CAMERINI, F. V.; SANTOS, T. D.; COSTA, J. A. V. Isolation and application of SO_x and NO_x resistant microalgae in biofixation of CO_2 from thermoelectricity plants. **Energy Conversion and Management**, v. 52, p. 3132-3136, 2011.
- (6) VAZ, B. S.; COSTA, J. A. V.; MORAIS, M. G. *CO_2 Biofixation by the cyanobacterium Spirulina sp. LEB 18 and the green alga Chlorella fusca LEB 111 grown using gas effluents and solid residues of thermoelectric origin*. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 178, p. 418-429, 2016.

- (7) YADAV, G.; KAREMORE, A.; DASH, S. K.; SEN, R. Performance evaluation of a green process for microalgal CO₂ sequestration in closed photobioreactor using flue gas generated in-situ. **Bioresource Technology**, v. 191, p. 399-406, 2015.
- (8) BISCAIA, W. MICROALGAE TOLERANCE TO SIMULTANEOUS EXPOSURE OF CO₂ AND NO_x FOR THE BIOFIXATION OF GREENHOUSE GASES - Simpósio Nacional de Recuperação de Áreas Degradadas, 2017.

6.0 - DADOS BIOGRÁFICOS



Autor principal: Bruno Miyawaki
Formação acadêmica: Biotecnologia e Bioprocessos
MSc. Engenharia e Ciência dos Materiais
Pesquisador LACTEC

Eduardo Massashi Yamao
Mestrado em Engenharia Elétrica (Curitiba, 2016)
Pesquisador LACTEC

Thiago Carvalho de Mello
Mestrado em Engenharia Mecânica (Curitiba, 2016)
Pesquisador LACTEC

Walquiria Biscaia
Mestrado em Biotecnologia (Curitiba, 2017)
Bolsista LACTEC

Carolina Mene Savian
Graduanda em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia
Estagiária LACTEC

Cintia de Carvalho Toledo
Especialização em Sistemas de Energia Elétrica (Florianópolis, 2006)
Diretora Técnica UEG Araucária