

UEM- UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA - PEQ

Murielk Sebrian Valvassore

**OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO PELA *Cyanothece sp.* ATCC
51142**

MARINGÁ/PR

2018

UEM- UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA - PEQ

Murielk Sebrian Valvassore

**OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO PELA *Cyanothece sp.* ATCC
51142**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof. Dra. Caliane Bastos Borba Costa
Co-orientador: Prof Dr. Cid Marcos Gonçalves Andrade

MARINGÁ/PR

2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR, Brasil)

V215o Valvassore, Murielk Sebrian
Otimização da produção de hidrogênio pela
Cyanotheca sp. ATCC 51142 / Murielk Sebrian
Valvassore. -- Maringá, PR, 2018.
68 f.: il. color.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Caliane Bastos Borba
Costa.
Co-orientador: Prof. Dr. Cid Marcos Gonçalves
Andrade.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, 2018.

1. Hidrogênio - Produção. 2. Produção de
hidrogênio - Simulação. 3. Produção de hidrogênio -
Otimização. I. Costa, Caliane Bastos Borba, orient.
II. Andrade, Cid Marcos Gonçalves, orient. III.
Universidade Estadual de Maringá. Centro de
Tecnologia. Departamento de Engenharia Química.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV.
Título.

CDD 23.ed. 665.81

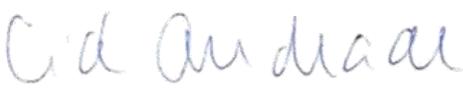
Márcia Regina Paiva de Brito – CRB-9/1267

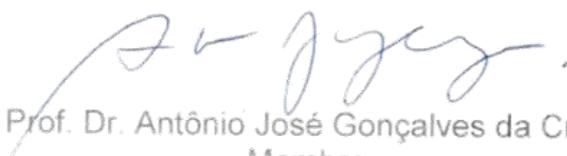
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

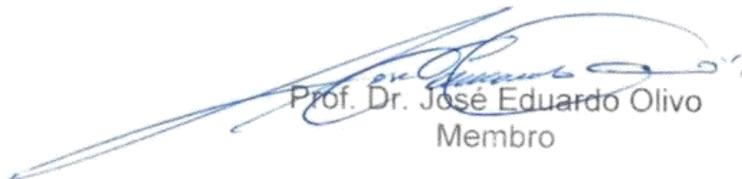
Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Murielk Sebrían Valvassore perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 17 de julho de 2018.

COMISSÃO JULGADORA


Prof.^a Dr.^a Caliane Bastos Borba Costa
Orientadora / Presidente


Prof. Dr. Cid Marcos Gonçalves Andrade
Coorientador


Prof. Dr. Antônio José Gonçalves da Cruz
Membro


Prof. Dr. José Eduardo Olivo
Membro

Dedico este trabalho,
à minha família, a minha mãe Antonia por todo o apoio na minha vida,
aos meus tios, Euclides e Izabel, pelo carinho e ensinamentos,
aos primos Helb, Kintsia e Rief, que considero como irmãos

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por essa vida e as pessoas especiais que me apresentou até este momento.

A família, aos amigos e a todos que estão ao meu redor, que compartilharam minha caminhada até este momento, que me ensinaram os diferentes formatos e aspectos de encarar a vida.

Em especial, minha mãe Antonia, meus tios Euclides e Izabel (tia Nena) e meus primos Helb, Kintsia e Riel, que me incentivaram e acreditaram em mim até mesmo quando já não tinha mais vontade de terminar as metas que um dia demarquei, não digo obrigado, pois jamais fizeram por obrigação, mas sim digo “agradecido”, pois ao carinho sincero dos mesmos, lhes dou minha singela gratidão.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Caliane Bastos Borba Costa, pela confiança no meu potencial, e pela orientação na construção desta dissertação e ensinamentos que levarei para minha vida acadêmica, profissional e pessoal.

Ao Prof Dr. Cid Marcos Gonçalves Andrade, co-orientador desta dissertação, que acreditou no meu trabalho e me acolheu no primeiro momento, pela paciência e ajuda que foram de suma importância em minha formação.

Ao Hanniel Ferreira Sarmiento de Freitas, aluno de doutorado do programa, pelos *scripts* do PSO em Python e pela paciência e ajuda durante a aprendizagem com essa linguagem.

A CAPES e ao CNPq por todo o apoio financeiro durante o período de realização deste trabalho.

O acaso não existe, se estou onde estou e se cheguei até este momento da forma como cheguei, nada mais é se não a colheita de uma fase da vida, a qual eu tive a liberdade de semear pela reflexão dos resultados das experiências absorvidas dos semelhantes a quem chamo de família, amigos, irmãos e companheiros, que me proporcionaram o amadurecimento pessoal, cultural e intelectual. Uma jornada da minha vida que termina e os novos ventos que tragam um novo rumo a seguir e para aqueles semelhantes que seguiram passos diferentes em busca de sua própria exaltação, espero que em futuro próximo possamos nos ver de novo.

*“A mente que se abre a uma nova
ideia jamais voltará ao seu tamanho
original.”*

(Oliver Wendell Holmes)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fases de crescimento da cianobactéria durante o processo em batelada. (1) Fase Lag; (2) Primeira fase de crescimento; (3) Segunda fase de crescimento; (4) Fase estacionária; (5) Fase de decaimento.	26
Figura 2 – Fluxograma do <i>Particle Swarm Optimization</i>	32
Figura 3 – Esquema do processo batelada/batelada alimentada.....	35
Figura 4 – Evolução das concentrações de biomassa (g/L) e glicerol (mmol/L) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 1.....	45
Figura 5 – Evolução da produção de hidrogênio (mL/L) e da concentração de nitrato (mg/L) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 1	46
Figura 6 – Evolução ótima da concentração de nitrato (mg/L) alimentado para o caso de estudo 1.....	46
Figura 7 – Evolução da concentração de oxigênio (%) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 1	47
Figura 8 – Evolução das concentrações de biomassa (g/L) e glicerol (mmol/L) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 2.....	49
Figura 9 – Evolução da produção de hidrogênio (mL/L) e da concentração de nitrato (mg/L) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 2	49
Figura 10 – Evolução ótima da concentração de nitrato (mg/L) alimentado para o caso de estudo 2.....	50
Figura 11 – Evolução da concentração de oxigênio (%) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 2.....	50
Figura 12 – Evolução das concentrações de biomassa (g/L) e glicerol (mmol/L) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 3	52
Figura 13 – Evolução da produção de hidrogênio (mL/L) e da concentração de nitrato (mg/L) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 3	53
Figura 14 – Evolução ótima da concentração de nitrato (mg/L) alimentado para o caso de estudo 3.....	53
Figura 15 – Evolução da concentração de oxigênio (%) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 3.....	54

Figura 16 – Evolução das concentrações de biomassa (g/L) e glicerol (mmol/L) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 4	56
Figura 17 – Evolução da produção de hidrogênio (mL/L) e da concentração de nitrato (mg/L) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 4	56
Figura 18 – Evolução ótima da concentração de nitrato (mg/L) alimentado para o caso de estudo 4	57
Figura 19 – Evolução da concentração de oxigênio (%) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 4	57
Figura 20 – Evolução das concentrações de biomassa (g/L) e glicerol (mmol/L) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 5	59
Figura 21 – Evolução da produção de hidrogênio (mL/L) e da concentração de nitrato (mg/L) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 5	59
Figura 22 – Evolução ótima da concentração de nitrato (mg/L) alimentado para o caso de estudo 5	60
Figura 23 – Evolução da concentração de oxigênio (%) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 5	60
Figura 24 – Comparação entre as estratégias de perfis de concentração de nitrato alimentado de Del Rio-Chanona et al. (2015) e do caso de estudo 2 deste trabalho	62
Figura 25 – Comparação entre os perfis de produção de hidrogênio de Del Rio-Chanona et al. (2015) e do caso de estudo 2 deste trabalho	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades do hidrogênio	21
Tabela 2- Densidade energética de diferentes combustíveis	21
Tabela 3 – Valores dos parâmetros do modelo representado pelas Equações 5-13	36
Tabela 4 – Condições operacionais para o processo combinado batelada/batelada alimentada.....	36
Tabela 5 – Limites das variáveis de busca indicados para o PSO no caso 1	38
Tabela 6 – Limites das variáveis de busca indicados para o PSO no caso 2	39
Tabela 7 – Limites das variáveis de busca indicados para o PSO no caso 3	40
Tabela 8 – Limites das variáveis de busca indicados para o PSO no caso 4	40
Tabela 9 – Limites das variáveis de busca indicados para o PSO no caso 5	43
Tabela 10- Valores ótimos das variáveis de busca no caso 1	44
Tabela 11- Valores ótimos das variáveis de busca no caso 2.....	47
Tabela 12- Valores ótimos das variáveis de busca no caso 3.....	51
Tabela 13- Valores ótimos das variáveis de busca no caso 4.....	54
Tabela 14- Valores ótimos das variáveis de busca no caso 5.....	58
Tabela 15- Valores otimizados da produção de hidrogênio	61

LISTA DE SIMBOLOS

<i>a</i>	Coeficiente angular da reta (mg/L·h)
<i>A₁</i>	Parâmetro que define a concavidade ou convexidade da curva
<i>A₂</i>	Parâmetro que define a concavidade ou convexidade da curva
<i>b</i>	Coeficiente linear da reta (mg/L)
<i>C</i>	Concentração de glicerol (mmol/L)
<i>C_{Fed}</i>	Concentração de entrada de glicerol (mmol/L)
<i>c₁</i>	Parâmetro cognitivo
<i>c₂</i>	Parâmetro social
<i>F_{in}</i>	Vazão de entrada (L/h)
<i>f(N)</i> e <i>f(O)</i>	Funções de troca
<i>H</i>	Produção de hidrogênio (mL/L)
<i>i</i>	Índice relativo à partícula
<i>k</i>	Índice relativo à iteração
<i>K_C</i>	Constante de meia velocidade de glicerol (mmol/L)
<i>K_{H₂,1}</i>	Coeficiente de rendimento de hidrogênio (mL/g)
<i>K_{H₂,2}</i>	Taxa de rendimento de hidrogênio (mL/g·h)
<i>K_N</i>	Constante de meia velocidade de nitrogênio (mg/L)
<i>k_q</i>	Concentração da fonte de nitrogênio intracelular mínima normalizada
<i>N</i>	Concentração de nitrato (mg/L)
<i>N_F</i>	Valor final da concentração de alimentação de nitrato (mg/L)
<i>N_{Fed}</i>	Concentração de entrada de nitrato (mg/L)

N_0	Valor inicial da concentração de alimentação de nitrato (mg/L)
O	Concentração de oxigênio (%)
O_{Fed}	Concentração de entrada de oxigênio (%)
pb	Posição local
pg	Posição global
PSO	<i>Particle Swarm Optimization</i> (Otimização por Enxame de Partículas)
q	Quota de nitrogênio
r_1 e r_2	Valores aleatórios obtidos da distribuição uniforme entre 0 e 1
T	Tempo de transição (h)
V	Volume do reator (L)
i	
v_k	Velocidade da partícula i na iteração k
X	Concentração de biomassa (g/L)
i	
x_k	Posição da partícula i na iteração k
w	Parâmetro de inércia
$Y_{C/X}$	Coefficiente de rendimento de glicerol (mmol/g)
Y_d	Coefficiente de consumo de oxigênio ($L^2/g^2 \cdot h$)
$Y_{H/X}$	Razão de produtividade de hidrogênio pela biomassa (mL/g)
$Y_{N/X}$	Coefficiente de rendimento de nitrato (mg/g)
$Y_{O/X}$	Coefficiente de rendimento de oxigênio (L/g·h)
$Y_{q/X}$	Coefficiente de rendimento da quota de nitrogênio
μ_d	Taxa de respiração específica de biomassa (L/g·h)
μ_{max}	Taxa específica máxima de crescimento de biomassa (1/L)

RESUMO

O alto consumo energético e uso extensivo de combustíveis fósseis, que possuem reservas limitadas e liberam grandes quantidades de poluentes na atmosfera, impulsionaram a procura por novas fontes de energia limpa e sustentável. O hidrogênio insere-se nesse contexto como um vetor energético que tem recebido considerável atenção devido a sua alta eficiência energética e sua combustão sem emissão de poluentes. Dentre os métodos de obtenção de hidrogênio, a produção biológica de hidrogênio vem ganhando atenção, pois diferentes microrganismos podem gerar hidrogênio e diversas fontes de carbono podem ser utilizadas como substrato, tais como o glicerol e resíduos industriais. Entre os diferentes microrganismos que podem produzir hidrogênio, a cianobactéria fixadora de nitrogênio *Cyanothece* sp. ATCC 51142 destaca-se pela sua taxa de produção de hidrogênio. No entanto, a compreensão e melhoria do processo de produção de hidrogênio por essa cianobactéria ainda apresentam alguns desafios. Estudos de modelagem, simulação e otimização são ferramentas importantes que podem ajudar nessa tarefa. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi realizar um estudo de simulação e otimização do processo de produção de hidrogênio pela *Cyanothece* sp. ATCC 51142 por meio de batelada seguida por batelada alimentada, utilizando um modelo matemático disponível na literatura, a fim de maximizar a quantidade de hidrogênio gerado durante todo o processo. Os resultados demonstram que diferentes perfis de alimentação podem melhorar a produção de hidrogênio, levando a melhoria de até 19% na produção quando comparados com dados relatados na literatura de estudos de otimização matemática nesse mesmo processo.

Palavras chave: Hidrogênio, Simulação, Otimização, Processo combinado de Batelada/Batelada Alimentada, *Cyanothece* sp. ATCC 51142.

ABSTRACT

The high energy consumption and extensive use of fossil fuels, which have limited reserves and release massive amounts of pollutants to atmosphere, have generated the need to find new sources of clean and sustainable energy. Hydrogen, in this context, is an energetic vector that has received considerable attention due to its high energy efficiency and its combustion with no pollutants. Among the methods of obtaining hydrogen, the biological production of hydrogen has been gaining attention, since different microorganisms can generate hydrogen several sources of carbon can be used as substrate, such as glycerol and industrial waste. Among the different microorganisms that can produce hydrogen, the nitrogen-fixing cyanobacterium *Cyanothece* sp. ATCC 51142 stands out for its rate of hydrogen production. However, there are still some challenges for understanding and improving the hydrogen production process by this cyanobacterium. Modeling, simulation and optimization studies are important tools that can help in this task. Bearing the exposed in mind, the aim of this work was to carry out a simulation and optimization study of the hydrogen production process by *Cyanothece* sp. ATCC 51142 in batch process followed by a fed-batch one, using a mathematical model available in the literature, in order to maximize the amount of hydrogen generated during the entire process. The results demonstrate that different profiles of feeding can improve the hydrogen production, leading to 19% improvement at production when compared with data reported in the literature for mathematical optimization of the same process.

Keywords: Hydrogen, Simulation, Optimization, Batch/Fed-batch Process, *Cyanothece* sp. ATCC 51142.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	OBJETIVOS DO TRABALHO	19
1.2	ESTRUTURA DO TRABALHO.....	19
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	20
2.1	PANORAMA ENERGÉTICO E O HIDROGÊNIO	20
2.2	PRODUÇÃO BIOLÓGICA DE HIDROGÊNIO.....	22
2.2.1	<i>Cyanothece sp.</i> ATCC 51142	24
2.3	MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO	27
2.4	PYTHON	33
3	METODOLOGIA.....	34
3.1	PROCESSO COMBINADO BATELADA/BATELADA ALIMENTADA.....	34
3.2	MODELO E CONDIÇÕES OPERACIONAIS	35
3.3	MODELO DE OTIMIZAÇÃO	37
3.3.1	CASO DE ESTUDO 1: ALIMENTAÇÃO A CONCENTRAÇÃO CONSTANTE.....	37
3.3.2	CASO DE ESTUDO 2: ALIMENTAÇÃO COM CONCENTRAÇÃO VARIANDO LINEARMENTE COM O TEMPO.....	38
3.3.3	CASO DE ESTUDO 3: ALIMENTAÇÃO COM CONCENTRAÇÃO VARIANDO SEGUNDO CURVA DO TIPO 1.....	39
3.3.4	CASO DE ESTUDO 4: ALIMENTAÇÃO COM CONCENTRAÇÃO VARIANDO SEGUNDO CURVA DO TIPO 2.....	40
3.3.5	CASO DE ESTUDO 5: ALIMENTAÇÃO COM CONCENTRAÇÃO VARIANDO SEGUNDO COMBINAÇÃO DAS CURVAS TIPO1 E TIPO 2.	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
4.1	CASO DE ESTUDO 1	44
4.2	CASO DE ESTUDO 2	47
4.3	CASO DE ESTUDO 3	51

4.4	CASO DE ESTUDO 4	54
4.5	CASO DE ESTUDO 5	58
4.6	COMPARAÇÃO COM RESULTADOS DA LITERATURA.....	61
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	64
	REFERÊNCIAS.....	66

1 INTRODUÇÃO

O consumo mundial de energia tem aumentado nos últimos anos em consequência do crescimento da população, urbanização e industrialização, o que vem gerando desafios no setor energético para encontrar novas fontes de energia sustentável e limpa. Além disso, a dependência da demanda energética por combustíveis fósseis acarreta diversos problemas relacionados com suas fontes limitadas e danos ambientais por causa de sua combustão (DINCER; ACAR, 2017; MARBÁNN; VALDÉS-SOLÍS, 2007).

Alguns fatores devem ser levados em conta para o futuro do abastecimento energético mundial, entre eles a proteção ambiental e a segurança no fornecimento de energia. Assim, uma alternativa que tem atraído olhares nos últimos anos é o hidrogênio, uma vez que pode ser convertido com alta eficiência em energia por meio de uma combustão limpa, livre de gases poluentes (YILMAZ; BALTA, 2017; ZHANG et al., 2015a).

O hidrogênio pode ser gerado por diferentes métodos, utilizando fontes renováveis ou não renováveis. Atualmente a maior parte da produção de hidrogênio é ainda derivada do uso de matéria-prima fóssil e apenas uma pequena porcentagem é gerada por meio da eletrólise da água. Porém, esses processos mais comuns exigem uma alta densidade energética e/ou não são atrativos ao meio ambiente (GHIMIRE et al., 2015). Desta forma, a produção de hidrogênio ainda tem diversos desafios tais como os custos de operação e manutenção tão bem como o desenvolvimento de sistemas eficientes, com baixas impurezas e emissões (DINCER; ACAR, 2017).

Nesse contexto, a produção biológica de hidrogênio tem ganhado atenção como uma área promissora, uma vez que diferentes microrganismos geram hidrogênio em suas rotas metabólicas, além de permitir o uso de diferentes fontes de carbono como substrato, por exemplo, o glicerol e outros resíduos industriais (GHOSH et al., 2017).

Dentre os diferentes microrganismos produtores de hidrogênio, as cianobactérias fixadoras de nitrogênio tem atraído a atenção, em especial a *Cyanothece sp.* ATCC 51142 tem apresentado uma alta taxa de produção (DECHATIWONGSE et al., 2014). Além disso, segundo Bandyopadhyay et al.

(2010), na presença de fonte adicional de carbono, essa cianobactéria apresenta um alto crescimento das células, o que melhora a produção de hidrogênio.

Assim, alguns estudos foram conduzidos buscando melhorar a produção de hidrogênio pela cianobactéria, explorando diferentes efeitos, como alimentação de nutrientes, condições de respiração unicelular durante o crescimento cianobacterial, entre outros (ALAGESAN et al., 2013a; DECHATIWONGSE; MAITLAND; HELLGARDT, 2015; MIN; SHERMAN, 2010; ZHANG; DECHATIWONGSE; HELLGARDT, 2015). Porém, segundo Zhang *et al.* (2015b), encontrar as configurações para esse bioprocesso ainda é um problema complexo, o qual necessita de estudos além do campo experimental.

Um dos caminhos para solucionar esses problemas é fazer uso das ferramentas de modelagem, simulação e otimização de processos, que podem ajudar a fornecer importantes informações para melhorar a produção de hidrogênio gerada pela cianobactéria. Del Rio-Chanona et al. (2015) relataram um modelo para o processo de volume fixo da produção de hidrogênio pela *Cyanothece sp.* ATCC 51142 usando glicerol como fonte de carbono, capaz de representar as fases de crescimento da cianobactéria durante o processo e, portanto, passível de ser usado para analisar a influência da alimentação de nutriente (nitrato) na concentração de biomassa e geração de H₂. Ainda, o modelo pode ser aplicado em ambos os processos batelada e processo combinado batelada/ batelada alimentada, desde que a quantidade alimentada seja desprezível em relação ao volume inicial, de modo que a hipótese de volume constante seja razoável de ser adotada. Por meio do modelo proposto por e Del Rio-Chanona *et al.* (2015) é possível a realização de um estudo de otimização visando maximizar a quantidade de hidrogênio gerado no processo.

Diante do exposto, a proposta deste trabalho é otimizar o processo combinado batelada/ batelada alimentada de produção de hidrogênio pela *Cyanothece sp.* ATCC 51142, manipulando o perfil de alimentação durante a etapa de batelada alimentada, para maximizar o hidrogênio produzido. Este problema de otimização é resolvido com o método meta-heurístico de otimização por enxame de partículas (PSO), que é formulado para encontrar o melhor candidato (partícula) no espaço de busca, emulando a jornada de um enxame (KENNEDY; EBERHART, 1995).

1.1 OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo geral da presente dissertação é maximizar a produção de hidrogênio pela bactéria *Cyanothece sp. ATCC 51142* no processo combinado batelada/batelada alimentada em volume fixo. Para tal, têm-se os seguintes objetivos específicos:

- simular o processo de produção de hidrogênio pela *Cyanothece sp. ATCC 51142* em modo batelada e em modo batelada alimentada;
- configurar o modelo com diferentes perfis de alimentação;
- aplicar o método de otimização para cada caso proposto e encontrar as configurações ótimas das variáveis de busca;
- analisar os resultados encontrados para quantidade de hidrogênio produzida para cada caso estudado.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Além do capítulo de introdução, que motivou e justificou o tema trabalhado, está dissertação possui outros quatro capítulos.

O capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura, considerando alguns trabalhos e a construção de conhecimento que envolve o tema abordado, como o panorama energético e o hidrogênio, a produção biológica, o modelo matemático do bioprocessamento e o método de otimização utilizado.

No capítulo 3, “Metodologia”, é apresentada toda a sistemática utilizada para a realização do trabalho proposto.

No capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos e sua análise para cada estudo de caso proposto, além de uma comparação com os resultados da literatura.

Por fim, no Capítulo 5, encontram-se a conclusão do trabalho e sugestões para trabalhos futuros, assim como as experiências adquiridas ao longo do estudo.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 PANORAMA ENERGÉTICO E O HIDROGÊNIO

Diante do rápido desenvolvimento tecnológico e expansão populacional, a demanda energética mundial tem aumentado de maneira constante. Estima-se que até 2030 o consumo mundial de energia alcance o patamar de 663 quatrilhões de BTU (unidade térmica britânica), e continue aumentando até chegar a 736 quatrilhões de BTU em 2040 (EIA, 2017). Além disso, associando-se ao fato de que 80% do abastecimento de energia da demanda global é proveniente de combustíveis fósseis, os quais possuem reservas limitadas e liberam poluentes massivos para a atmosfera, despertam-se preocupações em relação ao abastecimento energético no futuro (ACAR; DINCER, 2014).

Perante esse cenário, começou a desenvolver-se uma forte busca para substituir a matriz energética presente por novas fontes de energia limpa, segura e renovável e que tenham como base a minimização dos impactos ambientais e baixo custo de produção (DINCER; ACAR, 2017; VERHELST, 2014). Diante desse paradigma energético, o hidrogênio é um elemento que desperta atenção como um dos mais promissores para uso como combustível no futuro em motores de combustão interna, ou em células de combustível para geração de energia elétrica (HOSSEINI; WAHID, 2016).

O hidrogênio molecular (H_2) é constituído de dois átomos de hidrogênio, o elemento químico mais simples, mais leve e abundante de todos os elementos do universo, e que se encontra presente em praticamente tudo que está a nossa volta: água, plantas, animais, entre outros (ACAR; DINCER, 2014). Em condições normais de temperatura e pressão, o hidrogênio molecular é um gás incolor, inodoro, extremamente inflamável e possui uma massa específica de aproximadamente $0,09 \text{ kg/m}^3$, ou seja, é cerca de 14 vezes mais leve do que o ar (NAJJAR, 2013). A Tabela 1 ressalta algumas das propriedades físico-químicas do hidrogênio.

Em comparação com os combustíveis usuais, o hidrogênio é extremamente atrativo, principalmente, pela sua alta eficiência em termos energéticos e combustão limpa, sem a emissão de gases poluentes na atmosfera. É possível observar pela Tabela 2 que a quantidade de energia gerada na combustão do hidrogênio (120 kJ/g) é maior que a liberada por outros combustíveis, sendo de 2,4 a 6,6 vezes

superior ao poder de combustão dos hidrocarbonetos (BALAT; KIRTAY, 2010; HOSSEINI; WAHID, 2016).

Tabela 1- Propriedades do hidrogênio

PROPRIEDADES	VALOR
Massa molar	2,01594 g/mol
Massa específica do gás a 0°C e 1 atm	0,08987 kg/m ³
Massa específica do líquido a -253°C	708 kg/m ³
Massa específica do sólido a -259°C	858 kg/m ³
Temperatura de fusão	-259°C
Temperatura de ebulição a 1 atm	-253°C
Condutividade térmica a 25°C	0,019 kJ/kg
Calor específico do gás a 25°C (C _p)	14,3 kJ/kg °C
Viscosidade a 25°C	0,000892 cP

Fonte: Adaptado de Najjar, 2013.

Tabela 2- Densidade energética de diferentes combustíveis

COMBUSTÍVEL	ESTADO FÍSICO NA TEMPERATURA E PRESSÃO AMBIENTE	DENSIDADE ENERGÉTICA (kJ/g)
Hidrogênio	Gasoso	120
Metano	Gasoso	50
Etano	Gasoso	48
GNV	Gasoso	47
Gasolina	Líquido	45
Diesel	Líquido	43
Metanol	Líquido	18
Etanol	Líquido	27

Fonte: Adaptado de Nikolaidis e Poullikkas (2017) e Boundy et al (2011).

O H₂ é um vetor energético que pode ser produzido a partir de fontes não renováveis e renováveis por meio de inúmeros processos, tais como reforma a vapor, eletrólise, gaseificação, fermentação, entre outros.

De maneira geral, as tecnologias de produção de hidrogênio que dominam o atual mercado encontram-se associadas ao uso de fontes não renováveis com destaque para o gás natural (48%), óleo (30%) e gaseificação do carvão (18%), enquanto o restante deriva de fonte renovável e/ou sustentável como a eletrólise da água (4%). Porém, esses processos mais comuns e conhecidos exigem uma alta intensidade energética, como é o caso da eletrólise, ou do ponto de vista ambiental não são muito atrativos, como os processos utilizando os combustíveis fósseis. (GHIMIRE et al., 2015).

Por outro lado, o processo de produção biológica de hidrogênio tem sido estudado como uma alternativa sustentável, pois necessita de menor intensidade energética e permite a utilização de diferentes fontes de carbono como substrato, incluindo resíduos industriais, como, por exemplo, o glicerol, subproduto resultante do processo de produção do biodiesel (ELSHARNOUBY et al., 2013; GHOSH et al., 2017).

2.2 PRODUÇÃO BIOLÓGICA DE HIDROGÊNIO

O contínuo aumento de resíduos resultantes das atividades industriais e do setor agrícola impulsionou investigações que permitissem o reaproveitamento desses resíduos de forma adequada, o que por sua vez direcionou a atenção para a produção biológica de hidrogênio. Desta forma, a utilização de biomassa de baixo custo como substrato é uma área com potencial que tem atraído a atenção da comunidade científica para obtenção limpa e sustentável de hidrogênio.

A produção de biohidrogênio pode ser realizada por diferentes microrganismos, os quais podem ser autotróficos ou heterotróficos, e ocorrem em condições de pressão e temperatura próximas da ambiente. Os métodos de produção são de modo geral classificados em duas classes, os processos de biofotólise e de fermentação. A biofotólise é dividida em duas subclasses similares, a biofotólise direta e indireta, enquanto os processos fermentativos são divididos em duas subclasses distintas, nomeadas de fotofermentação e fermentação anaeróbia escura ou *dark fermentation* (GHIMIRE et al., 2015; GHOSH et al., 2017).

Segundo Ghimire et al. (2015) nas conversões autotróficas (biofotólise direta e indireta) são utilizados microrganismos fotossintetizantes, geralmente algas e cianobactérias, que por meio de reações fotossintéticas convertem diretamente a energia solar em hidrogênio, utilizando água como fonte primária. Já nas condições heterotróficas (fotofermentação e fermentação anaeróbia escura), os substratos são convertidos em compostos orgânicos mais simples e durante o processo o hidrogênio é gerado. A fotofermentação é realizada por bactérias fotossintéticas que realizam seu metabolismo na presença de luz e a fermentação escura é realizada por bactérias anaeróbias na ausência de fonte luminosa.

Além disso, é importante ressaltar que, para ocorrer, os processos biológicos exigem a presença das enzimas hidrogenase e/ou nitrogenase. A hidrogenase pode ser classificada em três tipos, que são as hidrogenases livres de metais e as com metais presentes em seu sítio ativo, nomeadas, [FeFe] hidrogenases e [NiFe] hidrogenases. A Equação 1 representa a reação de conversão realizada pela hidrogenase (KUFRYK, 2013). Nota-se que trata-se de uma reação independente de uso de ATP.



Já a nitrogenase é a enzima responsável pela conversão de nitrogênio em amônia, colaborando com o ciclo de nitrogênio. Durante o processo de fixação de nitrogênio, a enzima gera o hidrogênio. A Equação 2 representa a produção de hidrogênio por parte desta enzima, a qual é ATP dependente.



Ambas as enzimas dependem de condições específicas durante o processo biológico para que ocorra sua ativação e, conseqüentemente, a produção de hidrogênio. Por exemplo, a enzima nitrogenase é extremamente sensível ao oxigênio e em condições aeróbias é rapidamente inativada (KUFRYK, 2013).

Nesse contexto, diversos estudos foram desenvolvidos explorando diferentes microrganismos e a atividade enzimática para a produção de hidrogênio. Nessas investigações, os microrganismos fotossintéticos têm atraído a atenção, em especial o grupo das cianobactérias fixadoras de nitrogênio, com destaque para a *Cyanothece sp.* ATCC 51142, que possui uma alta taxa de produção de hidrogênio

(300 - 465 μmol por mg de clorofila por hora) na presença de glicerol, quando comparada com aquela de outras espécies, como *Chlamydomonas reinhardtii* (6,6 μmol por mg de clorofila por hora), *Anabaena* 29413 (39,4 μmol por mg de clorofila por hora), entre outras (ALAGESAN et al., 2013a; BANDYOPADHYAY et al., 2010; DECHATIWONGSE; MAITLAND; HELLGARDT, 2015; KUFRYK, 2013).

2.2.1 *Cyanothece* sp. ATCC 51142

A *Cyanothece* sp. ATCC 51142 é uma cianobactéria marinha diazotrófica (termo utilizado para organismos capazes de fixar o nitrogênio) unicelular, que é capaz de produzir hidrogênio via atividade enzimática tanto da hidrogenase quanto da nitrogenase (DECHATIWONGSE; MAITLAND; HELLGARDT, 2015). Porém, é reportado que a atividade da enzima nitrogenase é bem melhor devido ao fato da reação realizada ser praticamente irreversível, o que permite o acúmulo da produção final (KUFRYK, 2013).

Na literatura, alguns trabalhos investigaram a produção de hidrogênio por meio da fixação de nitrogênio pela *Cyanothece* sp. ATCC 51142, explorando diferentes parâmetros de processo, como iluminação, concentração de nutrientes, e configuração do fotobiorreator, com o objetivo de melhorar o desempenho da produção cianobacterial (ALAGESAN et al., 2013a, 2013b; DECHATIWONGSE; MAITLAND; HELLGARDT, 2015; ZHANG; DECHATIWONGSE; HELLGARDT, 2015).

Min e Sherman (2010), por exemplo, estudaram a produção de hidrogênio pela *Cyanothece* sp. ATCC 51142 explorando diferentes condições de crescimento, analisando diversas condições de iluminação, na ausência e presença de glicerol como fonte de carbono. Os autores relataram que, na presença de glicerol, essa espécie podia crescer de modo heterotrófico por longos períodos e a produção de hidrogênio era sempre maior quanto estava em condições de iluminação constante.

Bandyopadhyay et al. (2010) analisaram a produção de hidrogênio sob condições aeróbias em ciclos de 12 horas de luz e 12 horas de escuridão, na presença e ausência de glicerol na cultura. Eles relataram que a *Cyanothece* sp. ATCC 51142 utiliza o glicerol como única fonte de carbono quando as células são cultivadas em condições fotomixotróficas. Mixotrófico é o termo utilizado para caracterizar os organismos que podem se comportar de forma autotrófica e

heterotrófica, isto é, são capazes de produzir seu próprio alimento, mas também podem se alimentar de outros compostos. Algas e cianobactérias são exemplos de seres mixotróficos. Logo, fotomixotróficas são organismos que se comportam de forma mixotrófica na presença de luz. Bandyopadhyay *et al.* (2010) observaram ainda que, nos ciclos de luz, o acúmulo de hidrogênio foi muito maior que nos ciclos de escuridão.

Alagesan *et al.* (2013a) analisaram o fluxo metabólico da *Cyanothece sp.* ATCC 51142 em condições mixotróficas (alterando entre condições favoráveis para atividade autotrófica e heterotrófica) e observaram que a taxa de crescimento sob condições mixotróficas na presença de glicerol sugere simultâneos crescimentos fotoautotróficos e fotoheterotróficos. Porém, para os casos de culturas densas, o crescimento muda de mixotrófico para completamente heterotrófico.

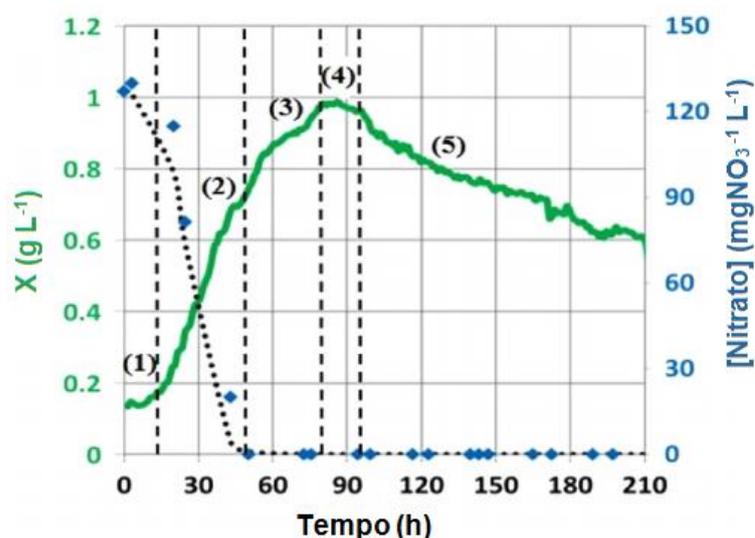
Min e Sherman (2010) e Bandyopadhyay *et al.* (2010) enfatizam em seus trabalhos que a *Cyanothece sp.* ATCC 51142 tem propriedades metabólicas robustas, apresentando a capacidade de crescer de modo fotoautotrófico, mixotrófico e heterotrófico. Além disso, eles afirmam que a *Cyanothece sp.* ATCC 51142 apresenta uma alta taxa de crescimento na presença de glicerol como fonte de carbono e, simultaneamente, uma boa produção de H₂ (300 - 465 µmol por mg de clorofila por hora)

O glicerol bruto ou glicerina bruta é um subproduto gerado durante a produção do biodiesel e apresenta pouco grau de pureza, não podendo ser comercializado nem descartado diretamente no ambiente. Existem alguns processos que possibilitam a purificação do glicerol, porém a maioria acarreta custos adicionais elevados, levando assim à redução do valor comercial do resíduo (SARMA *et al.*, 2012). Desta forma, a utilização deste resíduo como substrato, para a produção biológica de hidrogênio é uma alternativa atrativa.

Ainda, dos trabalhos envolvendo a produção de hidrogênio pela cianobactéria *Cyanothece sp.* ATCC 51142, Dechatiwongse, Maitland e Hellgardt (2015) investigaram o processo de fotoprodução de H₂ pela *Cyanothece sp.* ATCC 51142, em um sistema em batelada, analisando a capacidade de crescimento fotoheterotrófica dessa cianobactéria na presença das fontes de glicerol e nutriente (nitrito), assim como a atividade da enzima nitrogenase. Os autores relataram que

as taxas de absorção de glicerol e oxigênio foram de 0,38 mmol/h e 1,47 % O₂/h. Esses valores foram determinados por meio da aproximação linear do perfil de concentração de cada variável ao longo do tempo. A produção total de hidrogênio relatada foi de 864 mL/L, durante um período de 750 horas, no processo em batelada. Além disso, cinco fases de crescimento para a *Cyanothece sp.* ATCC 51142 foram relatadas no trabalho e podem ser visualizadas na Figura 1.

Figura 1- Fases de crescimento da cianobactéria durante o processo em batelada. (1) Fase Lag; (2) Primeira fase de crescimento; (3) Segunda fase de crescimento; (4) Fase estacionária; (5) Fase de decaimento.



Fonte: Zhang *et al.* (2015b).

A fase lag é um breve período no qual as células, quando incubadas em um meio contendo fontes de nitrogênio e carbono (no caso, glicerol), têm que se adaptar ao novo ambiente e não se observa aumento significativo da concentração de biomassa. Depois do período de adaptação, inicia-se a primeira fase de crescimento e a concentração de biomassa aumenta rapidamente, enquanto os nutrientes essenciais são consumidos (nitrato e glicerol). Quando o nitrato do meio é totalmente consumido, por um curto período, as células continuam crescendo, consumindo a fonte de nitrogênio que foi reservada dentro delas durante a primeira fase de crescimento. Este período é conhecido como a segunda fase de crescimento. Depois que a fonte de nitrogênio intracelular é consumida, uma breve fase estacionária é observada, seguida pela fase de decaimento.

Entre as cinco fases de crescimento, o hidrogênio começa a ser produzido a partir da segunda fase de crescimento até a fase de decaimento, uma vez que a atividade da nitrogenase é inibida na primeira fase de crescimento devido à presença de oxigênio. Quando o oxigênio é esgotado e a concentração de nitrato é menor que o valor limite (100 mg/L) na cultura, ocorre a ativação da nitrogenase e, simultaneamente, o hidrogênio é produzido (DECHATIWONGSE; MAITLAND; HELLGARDT, 2015).

Em geral o processo apresentado por Dechatiwongse, Maitland e Hellgardt (2015) mostrou resultados significativos com relação à produção de hidrogênio. Porém, diferentes problemas como a concentração de nutrientes para o crescimento de biomassa, configurações ótimas de operação, entre outros são ainda complexos de solucionar e estão diretamente relacionados com a eficiência da produção de hidrogênio pela cianobactéria.

Um dos caminhos para melhor compreender e solucionar esses problemas é fazer uso de modelagem, simulação e otimização do processo. Essas ferramentas podem auxiliar a fornecer informações significativas para analisar e melhorar a produção de hidrogênio gerada ao final do processo.

2.3 MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO

Uma variedade de estratégias de modelagem vem sendo desenvolvidas e aplicadas em diferentes áreas da indústria e da ciência, incluindo a produção biológica de hidrogênio. O modelo matemático é um recurso interessante que pode servir de ajuda para analisar e calcular o desempenho da geração de biohidrogênio, auxiliando a entender e descrever o comportamento da atividade do microrganismo ou da enzima na presença de um substrato em particular (NATH; DAS, 2011).

Modelos cinéticos clássicos como o de Monod e logístico foram estudados e utilizados para descrever a cinética do bioprocesso de produção de hidrogênio (ALAGESAN et al., 2013b; DECHATIWONGSE et al., 2014). Porém, eles não são capazes de representar bem todas as fases de crescimento da cianobactéria e assim explorar com precisão fatores que influenciam o crescimento da biomassa e simultaneamente a geração de hidrogênio (ZHANG et al., 2015b). Isso se deve ao fato de esses modelos considerarem apenas as concentrações de substratos limitantes no meio.

Por outro lado, alguns outros modelos, como o modelo Droop, desenvolvido por Michael Droop, consideram que a taxa de crescimento do microrganismo é afetada pela concentração de nutrientes na cultura e dentro das células (LEADBEATER, 2006). Com base no Modelo Droop, Zhang *et al.* (2015b) desenvolveram um modelo para o processo de batelada alimentada em volume fixo para a fotoprodução de biohidrogênio pela cianobactéria *Cyanothece sp.* ATCC 51142 usando glicerol como fonte de carbono. Para garantir que o volume varie muito pouco durante o processo, os autores sugeriram no modelo uma equação para cálculo da vazão de entrada que assegura que ela tenha um valor baixo, de modo que o volume adicionado durante o processo seja insignificante e o volume total na cultura se mantenha praticamente o mesmo, dando a ideia de volume fixo. Ainda, o modelo foi desenvolvido com auxílio dos dados experimentais relatados por Dechatiwongse, Maitland e Hellgardt (2015) e ajustado para representar todas as fases de crescimento da cianobactéria, com exceção da fase lag.

Na pesquisa experimental de Dechatiwongse, Maitland e Hellgardt (2015) o processo de produção de hidrogênio foi executado conectando dois reatores PBR de placa plana de compartimento de 1 litro (um para crescimento das células e outra para a produção de hidrogênio). Afim de facilitar esse processo, o estudo de simulação de Zhang *et al.* (2015b) buscou explorar o processo de produção de hidrogênio em um único fotobiorreator PBR. Assim, o modelo proposto por Zhang *et al.* (2015b) é representado pelas Equações 4-11. Segundo os autores, algumas modificações foram feitas no modelo original de Droop. A primeira foi considerar uma quota de nitrogênio normalizada definida pela Equação 3, e que Q é a quota de nutriente (mg de nutriente/g de biomassa) e Q_0 é a quota absoluta de nitrogênio da *Cyanothece sp.* ATCC 51142 (mg de nutriente/g de biomassa).

$$q = \frac{Q}{Q_0} \quad (3)$$

De modo semelhante, a segunda modificação foi definir a concentração de oxigênio como porcentagem por saturação de O_2 , para alinhar com os resultados experimentais. Além disso, na Equação 4 conforme os autores, um novo termo foi adicionado ao modelo para descrever o decaimento da biomassa. Assim, o primeiro termo da direita da Equação 4 representa a taxa de crescimento e o segundo a taxa

de respiração da concentração de biomassa para a cianobactéria, o qual é dado como um termo de segunda ordem e trata-se de uma modificação feita a partir da derivação do modelo logístico (DECHATIWONGSE et al., 2014; ZHANG et al., 2015c). Com essas modificações o modelo formado pelas Equações 4 a 11 é capaz de simular o processo de fotoprodução de hidrogênio pela *Cyanothece sp.* ATCC 51142, e permite que se avalie como diferentes perfis de alimentação afetam a produção de hidrogênio.

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{\max} \cdot \left(1 - \frac{k_q}{q}\right) \cdot \frac{C}{C + K_C} \cdot X - \mu_d \cdot X^2 \quad (4)$$

$$\frac{dC}{dt} = -Y_{C/X} \cdot \mu_{\max} \cdot \left(1 - \frac{k_q}{q}\right) \cdot \frac{C}{C + K_C} \cdot X + \frac{F_{in}}{V} \cdot C_{Fed} \quad (5)$$

$$\frac{dN}{dt} = -Y_{N/X} \cdot \mu_{\max} \cdot \frac{N}{N + K_N} \cdot \frac{C}{C + K_C} \cdot X + \frac{F_{in}}{V} \cdot N_{Fed} \quad (6)$$

$$\frac{dq}{dt} = Y_{q/X} \cdot \mu_{\max} \cdot \frac{N}{N + K_N} \cdot \frac{C}{C + K_C} - \mu_{\max} \cdot \left(1 - \frac{k_q}{q}\right) \cdot \frac{C}{C + K_C} \cdot q \quad (7)$$

$$\frac{dO}{dt} = Y_{O/X} \cdot \mu_{\max} \cdot \frac{N}{N + K_N} \cdot \frac{C}{C + K_C} \cdot X - Y_d \cdot \mu_d \cdot X^2 \cdot f(O) + \frac{F_{in}}{V} \cdot O_{Fed} \quad (8)$$

$$\frac{dH}{dt} = \left(K_{H2,1} \cdot \frac{dX}{dt} + K_{H2,2} \cdot X \right) \cdot f(N) \cdot (1 - f(O)) \quad (9)$$

$$f(N) = 0,5 \cdot \frac{\left((N - 100)^2\right)^{0,5} - (N - 100)}{\left[\left(N - 100\right)^2 + 0,1\right]^{0,5}} \quad (10)$$

$$f(O) = \frac{O}{\left(O^2 + 0,1\right)^{0,5}} \quad (11)$$

No modelo X é a concentração de biomassa (g/L), C é a concentração de glicerol (mmol/L), N é a concentração de nitrato (mg/L), q é a quota de nitrogênio, O é a concentração de oxigênio (%), H é a produção de hidrogênio (mL/L), $f(N)$ e $f(O)$ são as funções de troca responsáveis pelo controle da produção de hidrogênio, F_{in} é a vazão de entrada (L/h), V é o volume do reator (L), C_{Fed} é a concentração de entrada de glicerol (mmol/L), O_{Fed} é a concentração de entrada de oxigênio (%), N_{Fed} a concentração de entrada de nitrato (mg/L), μ_{\max} é taxa máxima de crescimento específico de biomassa (1/h), μ_d é taxa de respiração específica de biomassa (L/g·h), $Y_{q/X}$ é coeficiente de rendimento da quota de nitrogênio, k_q é concentração da

fonte de nitrogênio intracelular mínima normalizada, K_N é constante de meia velocidade de nitrogênio (mg/L), K_C é constante de meia velocidade de glicerol (mmol/L), $Y_{C/X}$ é coeficiente de rendimento de glicerol (mmol/g), $Y_{N/X}$ é coeficiente de rendimento de nitrato (mg/g), $Y_{O/X}$ é coeficiente de rendimento de oxigênio (L/g), Y_d é coeficiente de consumo de oxigênio (L/g), $K_{H_2,1}$ é o coeficiente de rendimento de hidrogênio (mL/g) $K_{H_2,2}$ é a taxa de rendimento de hidrogênio (mL/g·h).

Posteriormente, Del Rio-Chanona *et al.* (2015) relataram uma adaptação e um novo ajuste de parâmetros para o modelo de Zhang *et al.* (2015b), tornando-o mais robusto e melhorando a qualidade do ajuste aos dados experimentais. Um modelo robusto, como o de Del Rio-Chanona *et al.* (2015), possibilita a realização de um estudo de otimização visando maximizar a quantidade final de hidrogênio gerado.

A otimização pode ser definida como a tarefa de encontrar as “melhores” soluções para os problemas formulados pelos modelos matemáticos. Aplicando-se esse conceito aos processos químicos, a otimização é a tarefa de maximizar ou minimizar o desempenho do processo levando em consideração restrições predeterminadas como, por exemplo, custos de operação, quantidade de matéria-prima, configurações de equipamentos entre outros. Alguns problemas envolvem modelos lineares, em que as variáveis são contínuas e apresentam comportamento linear, tanto na função objetivo (função principal do problema que se pretende otimizar) quanto nas restrições, resultando nos problemas conhecidos como de programação linear. Além desses, também há os conhecidos problemas de otimização não-linear, que são aqueles que apresentam variáveis contínuas com qualquer tipo de não linearidade, seja na função objetivo ou em suas restrições (CABALLERO; GROSSMANN, 2007). Há também problemas de otimização que apresentam apenas variáveis inteiras (problemas de programação inteira) e problemas que apresentam tanto variáveis contínuas quanto variáveis inteiras, caracterizando os chamados problemas de programação inteira-mista (que podem ser do tipo linear ou não linear)(FLOUDAS, 1995).

Os métodos de otimização podem ser divididos em dois conjuntos: métodos determinísticos e estocásticos. Basicamente, nos métodos determinísticos é possível prever todos os seus passos conhecendo seu ponto de partida. Os métodos Simplex e Newton-Raphson são alguns exemplos de métodos determinísticos. Essa classe

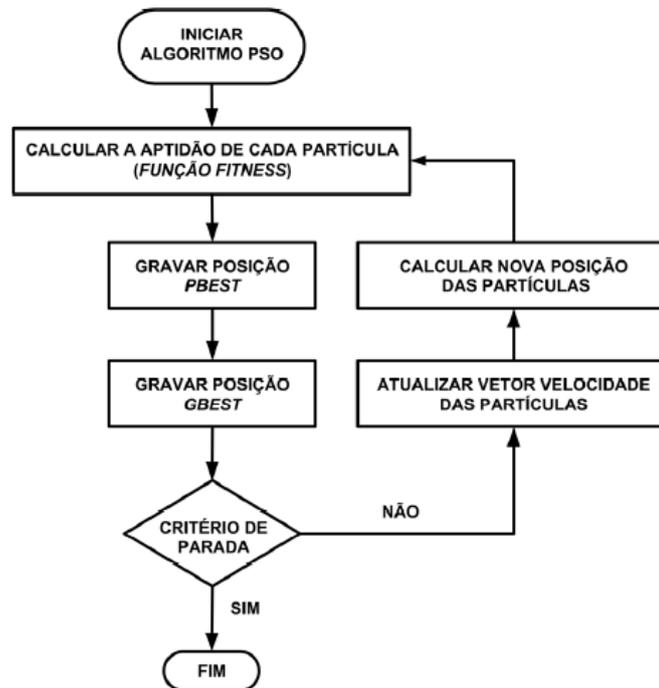
de métodos é eficiente para determinados problemas que apresentam convexidade. Porém, em problemas não-convexos, esses métodos têm alta probabilidade de indicar ótimos locais (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001).

Os métodos estocásticos usam como estratégia a geração de números aleatórios com o objetivo de explorar o espaço de busca ou as probabilidades do problema. A vantagem desses métodos é a possibilidade de “escapar” de valores ótimos locais e pesquisar a região do problema em escala global (ZHANG et al., 2016). Esses métodos não garantem o alcance do ótimo global, mas é possível se aproximar bastante da região em que se encontra o ótimo global, levando a soluções de boa qualidade. Logo, a aplicação de métodos estocásticos é alternativa poderosa para resolver problemas complexos.

Muito dos algoritmos estocásticos são conhecidos como métodos meta-heurísticos, pois são inspirados em fenômenos da natureza. Alguns dos métodos meta-heurísticos mais conhecidos são: Algoritmo Genético (GA), Otimização por Colônia de Formigas (ACO) e Otimização por Enxame de Partículas (PSO)(KVASOV; MUKHAMETZHANOV, 2018).

Dentre esses métodos, a Otimização por Enxame de Partículas, ou *Particle Swarm Optimization* (PSO), é uma técnica desenvolvida por Kennedy e Eberhart (1995) e inspirada no “comportamento social e cooperativo” dos animais como, por exemplo, cardume de peixes e bando de pássaros. O funcionamento do método para resolver o problema é criar uma população (enxame) de soluções candidatas (partículas) que se movimentam ao longo do espaço de busca, de acordo com sua posição e velocidade, procurando por regiões promissoras (que possuam o melhor valor para a função objetivo). A Figura 2 apresenta um fluxograma que ilustra o funcionamento do PSO.

A cada iteração, a velocidade e posição de cada partícula são ajustadas considerando a melhor posição local (*pbest*) e a melhor solução de todo o enxame (*gbest*) até satisfazer o critério de parada.

Figura 2 – Fluxograma do *Particle Swarm Optimization*

Fonte: LEITÃO, LOPES e MADEIRO (2015).

As Equações 12 e 13 ilustram como a velocidade e a posição de cada partícula são atualizadas a cada iteração.

$$v_{k+1}^i = w \cdot v_k^i + c_1 \cdot r_1 (pb^i - x_k^i) + c_2 \cdot r_2 (pg - x_k^i) \quad (12)$$

$$x_{k+1}^i = x_k^i + v_{k+1}^i \quad (13)$$

onde k representa as iterações, i é o índice de cada partícula (variando de 1 a n), v_k^i é a velocidade da partícula i na iteração k , x_k^i é a posição da partícula i na iteração k , pb e pg são, respectivamente, as melhores posições locais e globais ($pbest$ e $gbest$), c_1 é o parâmetro cognitivo e c_2 é o parâmetro social, r_1 e r_2 são valores aleatórios obtidos da distribuição uniforme entre 0 e 1 e são utilizados para introduzir a característica estocástica ao algoritmo e w é o parâmetro de inércia.

Os parâmetros c_1 e c_2 controlam a influência que os componentes cognitivo e social exercem sobre a velocidade da partícula. Enquanto c_2 regula o tamanho do passo da partícula i na direção do melhor local já visitado pelo enxame, o parâmetro c_1 regula o tamanho do passo da partícula i em direção à melhor posição por ela visitada (ENGELBRECHT, 2007). O parâmetro de inércia w tem a função de regular a velocidade da partícula, fornecendo um balanço entre as capacidades de

exploração global e local do enxame. Os melhores valores desses parâmetros são dependentes do problema estudado e, devido a essa característica, testes devem ser realizados para encontrar a melhor combinação de valores para que o algoritmo tenha um bom funcionamento (KENNEDY; EBERHART, 1995; SHI; EBERHART, 1998).

2.4 PYTHON

Diferentes ferramentas computacionais podem ser utilizadas para realizar os estudos de modelagem, simulação e otimização de processo. Uma dessas ferramentas é a linguagem de programação Python que oferece uma gama de bibliotecas capazes de permitir ao usuário trabalhar em diferentes campos, como por exemplo, na engenharia, desenvolvimento de *software*, jogos, análise de dados, etc. (LINGE; LANGTANGEN, 2016).

O Python é uma linguagem de programação orientada a objeto, interpretada e de código aberto e disponível para diferentes sistemas como, por exemplo, Windows, Linux, Macintosh, entre outros (BORGES, 2010). Diferente de linguagens compiladas como C, C++ ou Fortran, o Python não possui a mesma velocidade de processamento, porém possui uma escrita mais simples e de fácil aprendizagem, além de contar com uma ampla comunidade de usuários.

Atualmente o Python é utilizado em diversos setores da indústria. Exemplos de empresas que fazem uso dessa linguagem são Nokia (sistema operacional de celular), Disney (construção virtual de animações 3D), Google (aplicações na *web*) e Yahoo (aplicações na *web*) (BORGES, 2010; LINGE; LANGTANGEN, 2016).

Para a resolução de problemas científicos, o Python possui bibliotecas como *scipy*, *numpy*, *pyomo* e *matplotlib*, que apresentam módulos que auxiliam em diversas operações nas áreas de álgebra linear, equações diferenciais, transformada de Fourier, otimização, processamento de dados, entre outros, o que permite abordar diversos problemas dos mais variados campos da engenharia.

3 METODOLOGIA

Este trabalho foi desenvolvido com base em código desenvolvido em ambiente Python, versão 3.6.2 e com Sublime Text (3º versão), executado em um computador com Intel® Core® CPU 3.20 GHz, com 8 GB RAM e sistema operacional Windows 64 bits.

O problema de otimização foi resolvido com a meta-heurística Otimização por Enxame de Partículas (PSO). Todos os casos de estudo, que serão descritos, foram considerados com 50 partículas durante 1000 iterações. Com relação aos parâmetros de inércia, cognitivo e social do PSO, foram realizadas várias execuções do programa para definir os melhores valores para cada caso de estudo.

O modelo de processo utilizado foi derivado de Del Rio-Chanona *et al.* (2015), o qual simula o processo operado no modo batelada/ batelada alimentada para a produção de hidrogênio pela cianobactéria *Cyanothece sp.* ATCC 51142 usando glicerol como fonte de carbono, com temperatura (35 °C) e iluminação (20 W/m²) constantes.

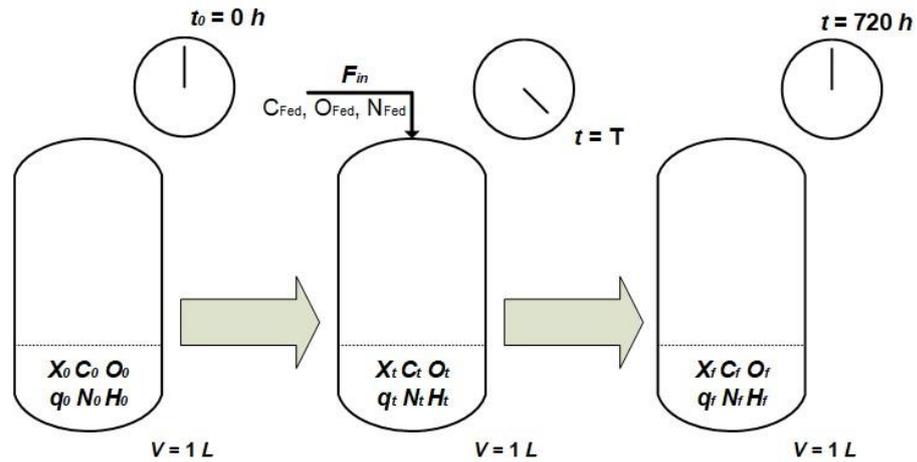
3.1 PROCESSO COMBINADO BATELADA/BATELADA ALIMENTADA

A Figura 3 apresenta um esquema do processo abordado no trabalho desta dissertação. O processo tem início ($t_0 = 0$) no modo batelada, com as concentrações iniciais de biomassa, glicerol, oxigênio, nitrato e a quota de nitrogênio, em um volume total de 1,0 L. A operação ocorre em modo batelada até que, em determinado instante de tempo ($t = T$), a ser definido, o modo de operação é alterado para batelada alimentada, de modo que as alimentações de oxigênio (puro), glicerol e nitrato (sendo a concentração desse último também a ser definida) se iniciam. Com relação à concentração de nitrato, de acordo com Dechatiwongse, Maitland e Hellgardt (2015), trata-se do nitrato de sódio (NaNO₃), que possui uma solubilidade de aproximadamente 1450 g/L em 100°C (PERRY; GREEN, 2008). Todo o processo (batelada/batelada alimentada) tem um tempo total de operação de 720 horas (30 dias), que é o mesmo período de operação abordado por trabalhos similares da literatura (DECHATIWONGSE; MAITLAND; HELLGARDT, 2015; DEL RIO-CHANONA *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2015b).

Além disso, por se tratar de um processo em volume fixo, é necessário que a vazão total de entrada (F_{in}) tenha um baixo valor, para permitir que o volume total

adicionado durante o período em que o processo foi conduzido no modo batelada alimentada seja insignificante, e, assim, o volume na cultura se mantenha em torno de 1,0 L.

Figura 3 – Esquema do processo batelada/batelada alimentada.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

3.2 MODELO E CONDIÇÕES OPERACIONAIS

O modelo proposto por Del Rio-Chanona *et al.* (2015) apresenta algumas adaptações em relação ao modelo de Zhang *et al.* (2015b). Os termos μ_{max} e μ_d da Equação 8 foram combinadas com os coeficientes $Y_{O/X}$ e Y_d respectivamente, resultando na Equação 14. A Equação 9 foi reescrita apresentando o termo $Y_{H/X}$ no lugar dos coeficientes $K_{H2,1}$ e $K_{H2,1}$, resultando na Equação 15. A Equação 16 também foi adicionada ao modelo, em que T é tempo de transição (h).

$$\frac{dO}{dt} = Y_{O/X} \cdot \frac{N}{K_N + N} \cdot X - Y_d \cdot X^2 \cdot f(O) + \frac{F_{in}}{V} \cdot O_{Fed} \quad (14)$$

$$\frac{dH}{dt} = Y_{H/X} \cdot X \cdot (1 - f(O)) \cdot f(N) \quad (15)$$

$$F_{in} = \frac{0,1}{720 - T} \quad (16)$$

Os novos parâmetros nas Equações 14 e 15 são apresentados a seguir e a Tabela 3 apresenta os valores dos parâmetros utilizados no trabalho.

- coeficiente de rendimento de oxigênio ($Y_{O/X}$);
- coeficiente de consumo de oxigênio (Y_d);

- razão de produtividade de hidrogênio pela biomassa ($Y_{H/X}$);

Tabela 3 – Valores dos parâmetros do modelo representado pelas Equações 4-7,10-11 e 14-16.

PARÂMETRO	VALOR	PARÂMETRO	VALOR
μ_{max} (1/h)	0,04765	μ_d (L/g·h)	0,008559
$Y_{q/X}$	1,723	k_q	0,6281
K_N (mg/L)	50	K_C (mmol/L)	0
$Y_{C/X}$ (mmol/g)	20,83	$Y_{N/X}$ (mg/g)	244,6
$Y_{O/X}$ (L/g·h)	14,60	Y_d (L ² /g ² ·h)	26,22
$Y_{H/X}$ (mL/g)	2,34		

Fonte: Del Rio-Chanona *et al.* (2015).

É possível observar que o valor da constante de meia velocidade de glicerol (K_C) é zero. De acordo com Del Rio-Chanona *et al.* (2015), no modelo é considerado que, durante todo o processo, o glicerol está sempre disponível e somente o nitrato é o nutriente limitante que afeta significativamente a taxa de crescimento da cianobactéria.

A Tabela 4 mostra as condições operacionais adotadas para execução do processo. Essas condições operacionais estão baseadas no trabalho de Del Rio-Chanona *et al.* (2015) e foram adotadas de modo que os resultados alcançados com o presente estudo possam ser comparados com resultados reportados na literatura.

Tabela 4 – Condições operacionais para o processo combinado batelada/batelada alimentada.

Concentração inicial de Biomassa (X_0)	0,2 g/L
Concentração inicial de Glicerol (C_0)	1200 mmol/L
Concentração inicial de Oxigênio (O_0)	20 %
Quota inicial de Nitrogênio (q_0)	1
Concentração inicial de Nitrato (N_0)	150 mg/L
Produção inicial de Hidrogênio (H_0)	0
Concentração de Entrada de Glicerol (C_{Fed})	50 mmol/L
Concentração de entrada de Oxigênio (O_{Fed})	20 %
Tempo total de operação	720 h

Fonte: Del Rio-Chanona *et al.* (2015).

Estabelecido o modelo e as condições operacionais, algumas adaptações foram realizadas no modelo original, com relação à configuração para a concentração de alimentação de nitrato, a fim de analisar os diferentes esquemas para a concentração de entrada de nitrato durante a fase de alimentação e, em seguida, o modelo de otimização foi definido.

3.3 MODELO DE OTIMIZAÇÃO

A Formulação 17 apresenta o modelo do problema de otimização explorado nesse trabalho. Com a finalidade de otimizar a produção total de hidrogênio, duas variáveis foram consideradas como variáveis de busca: a concentração de nitrato a ser alimentado (N_{Fed}) e o tempo de transição (T), quando o processo muda do modo batelada para o modo batelada alimentada. Além disso, o problema também leva em conta, como restrição, um limite superior para a concentração de alimentação de nitrato. Esse limite, que foi estipulado para esse trabalho, leva em conta valores similares da literatura para a concentração de alimentação de nitrato (DEL RIO-CHANONA et al., 2015; ZHANG et al., 2015b). É possível observar que esse valor é muito maior que a concentração de nitrato no meio. Porém, como a ordem de grandeza da vazão de alimentação é muito pequena (entre $1,5 \cdot 10^{-4}$ L/h e $1,6 \cdot 10^{-4}$ L/h aproximadamente), o valor da vazão mássica de nitrato que está entrando no biorreator é baixa e, portanto, factível para o processo.

$$\begin{aligned} & \max_{T, N_{Fed}} H(t = 720 h) \\ \text{s.a} & \text{ equações 4-7, 10-11, 14-16} \\ & 0 < N_{Fed} < 100.000 (\text{mg/L}) \end{aligned} \tag{17}$$

Cinco diferentes estratégias para a concentração de alimentação de nitrato, isso é, como N_{Fed} varia ao longo do tempo quando em modo batelada alimentada, foram formuladas neste trabalho. Cada estratégia formulada configura um caso de estudo e respeita o limite superior para a concentração de alimentação de nitrato expresso na Formulação 17.

3.3.1 CASO DE ESTUDO 1: ALIMENTAÇÃO A CONCENTRAÇÃO CONSTANTE

Para este caso de estudo, quando o processo de batelada alimentada se inicia, a concentração de nitrato na corrente de alimentação é mantida constante até o final do processo.

Desta forma, para o primeiro caso de estudo o problema é formado por duas variáveis de busca: tempo de transição (T) e o valor da concentração constante de alimentação de nitrato (N_{Fed}).

Os limites superiores e inferiores das variáveis de busca indicados para o método de otimização por enxame de partículas para este caso são apresentados na Tabela 5. Esses valores são definidos baseados no tempo total de operação e no limite máximo para a concentração de alimentação de nitrato.

Tabela 5 – Limites das variáveis de busca indicados para o PSO no caso 1

VARIÁVEIS	LIMITE INFERIOR	LIMITE SUPERIOR
T (h)	0	720
N_{fed} (mg/L)	0	100.000

Fonte: Elaborado pelo Autor.

3.3.2 CASO DE ESTUDO 2: ALIMENTAÇÃO COM CONCENTRAÇÃO VARIANDO LINEARMENTE COM O TEMPO

Nesse segundo caso de estudo, a concentração de nitrato alimentado assume valores segundo a parametrização presente na Equação 18.

$$N_{Fed}(t) = a \cdot t + b, T \leq t \leq t_{total} \text{ e } N_{Fed} \leq 100.000 \text{ (mg/L)} \quad (18)$$

Os parâmetros a e b definem o valor para N_{Fed} a cada instante de tempo. Neste caso, o parâmetro a (coeficiente angular da reta) pode assumir um valor positivo ou negativo e, assim, determinar se a alimentação será crescente ou decrescente.

Desta forma, para o segundo caso de estudo o problema é formado por três variáveis de busca: o tempo de transição (T) entre o processo em modo batelada e batelada alimentada e os parâmetros a e b .

Além disso, o problema é configurado para garantir que, após determinado instante de tempo, caso os valores dos parâmetros a e b levem a uma reta capaz de superar o limite máximo permitido para a concentração de alimentação de nitrato, o valor que deverá ser indicado para a alimentação é o valor máximo de 100.000 mg/L.

Os limites superiores e inferiores das variáveis de busca indicados para o PSO para este caso são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Limites das variáveis de busca indicados para o PSO no caso 2

VARIÁVEIS	LIMITE INFERIOR	LIMITE SUPERIOR
T (h)	0	720
a (mg/L·h)	-1.000	1.000
b (mg/L)	0	100.000

Fonte: Elaborado pelo Autor.

3.3.3 CASO DE ESTUDO 3: ALIMENTAÇÃO COM CONCENTRAÇÃO VARIANDO SEGUNDO CURVA DO TIPO 1.

Para o terceiro caso de estudo, a alimentação de nitrato é definida pela parametrização da Equação 19. Essa equação é baseada naquela proposta por Choong e Smith (2004) como “Tipo 1”. A única adaptação que foi feita neste trabalho foi a translação, no eixo do tempo, da equação originalmente proposta por Choong e Smith (2004), pois a Equação 19 só vale durante o período de batelada alimentada (isso é, a partir de $t = T$).

$$\text{Tipo 1: } N_{Fed}(t) = N_F - (N_F - N_0) \left[1 - \frac{(t - T)}{(t_{total} - T)} \right]^{A_1}, \quad T \leq t \leq t_{total} \quad (19)$$

T é o tempo de transição, ou seja, define o período em que a alimentação se inicia. N_{Fed} é a concentração de alimentação de nitrato a cada instante de tempo, N_0 é o valor inicial da concentração de alimentação de nitrato, N_F é o valor final da concentração de alimentação de nitrato, t_{total} é o tempo total do processo (720 h), A_1 é o parâmetro que define a concavidade ou convexidade da curva.

Os limites superiores e inferiores das variáveis de busca indicados para o método de otimização de enxame de partículas para este caso são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Limites das variáveis de busca indicados para o PSO no caso 3

VARIÁVEIS	LIMITE INFERIOR	LIMITE SUPERIOR
T (h)	0	720
N_0 (mg/L)	0	100.000
N_F (mg/L)	0	100.000
A_1	0	10

Fonte: Elaborado pelo Autor.

3.3.4 CASO DE ESTUDO 4: ALIMENTAÇÃO COM CONCENTRAÇÃO VARIANDO SEGUNDO CURVA DO TIPO 2.

No quarto caso de estudo, a concentração de alimentação de nutriente assume os valores segundo a Equação 20. Essa equação também é uma adaptação (translação no tempo) de outra curva proposta no trabalho de Choong e Smith (2004), por eles denominada como “Tipo 2”.

$$\text{Tipo 2 : } N_{Fed}(t) = N_0 - (N_0 - N_F) \left[\frac{(t - T)}{(t_{total} - T)} \right]^{A_2}, T \leq t \leq t_{total} \quad (20)$$

Semelhantemente à equação anterior, na Equação 18, N_{Fed} é o valor da concentração de alimentação a cada instante de tempo, N_0 é o seu valor inicial, N_F é o seu valor final, t_{total} é o tempo total do processo, A_2 é o parâmetro que define a concavidade ou convexidade da curva e T é a variável que define o tempo em que a o modo batelada alimentada se inicia. A Tabela 8 apresenta os limites para as variáveis de busca indicados ao PSO para o caso de estudo 4.

Tabela 8 – Limites das variáveis de busca indicados para o PSO no caso 4

VARIÁVEIS	LIMITE INFERIOR	LIMITE SUPERIOR
T (h)	0	720
N_0 (mg/L)	0	100.000
N_F (mg/L)	0	100.000
A_2	0	10

Fonte: Elaborado pelo Autor.

3.3.5 CASO DE ESTUDO 5: ALIMENTAÇÃO COM CONCENTRAÇÃO VARIANDO SEGUNDO COMBINAÇÃO DAS CURVAS TIPO1 E TIPO 2.

Nesse último caso de estudo, a concentração de nitrato alimentada é definida pela parametrização da junção das Equações 19 e 20. Segundo Choong e Smith (2004), quando combinados, os perfis Tipo1 e Tipo2 são capazes de produzir todos os tipos de curvas contínuas, inclusive com alteração de caráter de concavidade e convexidade. Essa combinação pode ocorrer de duas formas distintas, representadas conforme o equacionamento apresentado pelas Equações 21 e 22.

$$N_{Fed}(t) = \begin{cases} \text{Tipo 1} & T \leq t \leq t_{intermediário} \\ \text{Tipo 2} & t_{intermediário} < t \leq t_{total} \end{cases} \quad (21)$$

OU

$$N_{Fed}(t) = \begin{cases} \text{Tipo 2} & T \leq t \leq t_{intermediário} \\ \text{Tipo 1} & t_{intermediário} < t \leq t_{total} \end{cases} \quad (22)$$

Isto é, a alimentação pode ocorrer segundo a Equação 21, de forma que inicialmente os valores para a concentração de alimentação nitrato são definidos pela função Tipo 1 até o tempo intermediário e, após esse instante, a função Tipo 2 define os valores da concentração até o final do processo. A outra alternativa é apresentada pela Equação 22, em que, no início da batelada alimentada o valor da concentração de alimentação de nitrato é dado pela função Tipo 2, alterando para a função Tipo 1 após o tempo intermediário.

Desta forma, o problema neste quinto caso de estudo é formulado de acordo com a metodologia de Costa e Maciel Filho (2005), mas com a adição da variável do tempo de transição (T). Logo, seis variáveis de busca são configuradas, como descrito a seguir.

A primeira variável é o tempo de transição (T) entre os processos batelada e batelada alimentada. A segunda (definida como x) determina se a concentração de alimentação será representada pela Equação 21 ou Equação 22. O intervalo de busca da variável x é de -1,0 a 1,0, sendo que, segundo a codificação realizada, valores negativos determinam que a concentração de alimentação é estipulada pela Equação 22, enquanto valores nulo ou positivos fazem a Equação 21 ser usada. As terceira e quarta variáveis de busca são, respectivamente, N_0 e N_F . A quinta variável

é o tempo intermediário, onde ocorre a intersecção das duas funções (Tipo 1 e Tipo 2), pois restringe-se a curva de alimentação a uma curva contínua. Por fim, a sexta variável determina a constante exponencial da função antes do tempo intermediário (A_1 ou A_2 , dependendo se x é ou não negativo). A outra constante exponencial, que é pertinente à função em execução após o tempo intermediário, é encontrada pela manipulação matemática das duas funções, uma vez que elas devem ter o mesmo valor de N_{Fed} no tempo intermediário (isso é, o perfil de alimentação deve ser uma função contínua).

Deste modo, se x assumir um valor negativo, a concentração de alimentação é determinada pela Equação 21, A_1 é determinado pelo valor da sexta variável e A_2 é calculado pela Equação 23.

$$A_2 = \frac{\log \left[1 - \left(1 - \frac{t_{intermediário}}{t_{total}} \right)^{A_1} \right]}{\log \left(\frac{t_{intermediário}}{t_{total}} \right)} \quad (23)$$

Caso contrário, se x assumir um valor nulo ou positivo, a concentração de alimentação é determinada pela Equação 22, A_2 é a sexta variável e A_1 é calculado pela Equação 24.

$$A_1 = \frac{\log \left(\frac{t_{intermediário}}{t_{total}} \right)^{A_2}}{\log \left[1 - \left(1 - \frac{t_{intermediário}}{t_{total}} \right) \right]} \quad (24)$$

Os limites das variáveis de busca indicados para o caso de estudo 5 estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Limites das variáveis de busca indicados para o PSO no caso 5

VARIÁVEIS	LIMITE INFERIOR	LIMITE SUPERIOR
T (h)	0	720
x	-1	1
N_0 (mg/L)	0	100.000
N_F (mg/L)	0	100.000
$t_{intermediário}$ (h)	0	720
A_1 ou A_2	0	10

Fonte: Elaborado pelo Autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CASO DE ESTUDO 1

O primeiro caso de estudo, foi executado por volta de 20 vezes, variando os valores dos parâmetros de inércia, cognitivo e social do PSO e, diante dos resultados obtidos nessas corridas, os valores estabelecidos para eles foram de 0,5 para o parâmetro de inércia e 0,5 e 0,25 para os parâmetros cognitivo e social respectivamente. O tempo de processamento de cada corrida de otimização foi de aproximadamente 2 horas, o que é razoável, considerando-se um estudo *offline*. A Tabela 5 apresenta os valores ótimos indicados pelo PSO para o tempo de transição e a alimentação de nitrato, o que leva a uma produção total de hidrogênio de aproximadamente 3860 mL/L.

Tabela 10- Valores ótimos das variáveis de busca no caso 1

Variáveis	Valor
T (h)	56
N_{Fed} (mg/L)	99.604

Fonte: Elaborado pelo Autor.

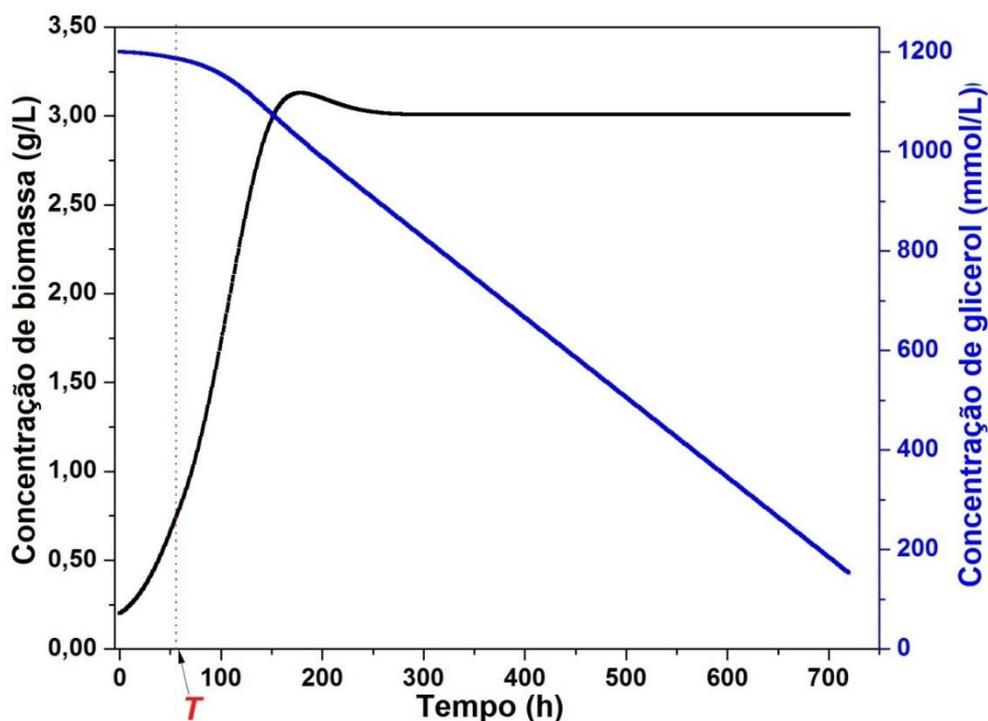
As Figuras 4 e 5 apresentam a evolução das concentrações de biomassa, glicerol e nitrato dentro do biorreator, bem como da produção de hidrogênio. As Figuras 6 e 7 apresentam a concentração de alimentação de nitrato e a evolução da concentração de oxigênio (dentro do biorreator) respectivamente. O glicerol está presente em todo o momento do processo e não é considerado um limitante para a produção de hidrogênio. Com relação à concentração de biomassa, durante o intervalo de operação do processo em batelada (desde $t = 0$ até $t = 56$ h), ocorre um aumento do valor inicial de 0,20 g/L até cerca de 0,75 g/L. No início do período de batelada alimentada é possível perceber que a concentração de biomassa continua aumentando significativamente, devido à presença de nutrientes em quantidades significativas, chegando a aproximadamente 3,00 g/L e prolongando a fase estacionária até o final do processo. Essa alta concentração de biomassa influencia diretamente na quantidade de hidrogênio gerada em todo o processo.

No instante em que se inicia a alimentação, ocorre um aumento significativo da concentração do nutriente na cultura, como ilustra a Figura 5, excedendo o valor de 100 mg/L e, como descrito no Capítulo 2, inibindo a atividade da enzima nitrogenase

(no intervalo de tempo entre 65 e 130 horas) e cessando a geração de hidrogênio. Na Figura 5, é possível observar que a produção de hidrogênio permaneceu constante nesse intervalo de tempo. O hidrogênio começa a ser produzido novamente após 130 horas de cultura, quando a concentração de nitrato dentro do biorreator volta a ficar abaixo da concentração limite (100 mg/L) e a atividade da nitrogenase é retomada. Ainda, é possível notar o aumento significativo na quantidade de hidrogênio, a partir do momento em que volta a ser gerado, por causa da alta concentração de biomassa presente até o final do processo.

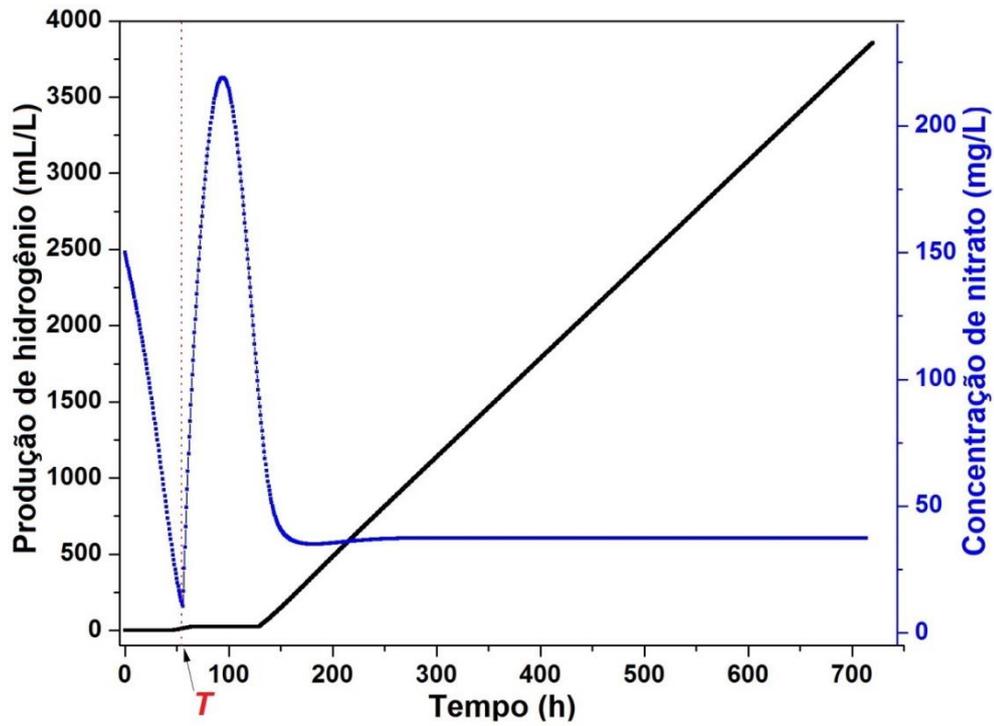
Observa-se que no modo batelada, quando o oxigênio é esgotado e condições anaeróbias são estabelecidas, aproximadamente em $t = 50$ h como ilustra a Figura 7, iniciam-se a atividade da nitrogenase e a geração de H_2 (vide Figura 5). Além disso, quando o biorreator passa a ser alimentado, 5 h depois de iniciada a geração de hidrogênio, como a concentração de biomassa é relativamente alta logo no início do período de batelada alimentada, o oxigênio na cultura é rapidamente consumido e as condições anaeróbias são mantidas, portanto não sendo ele capaz de interferir na atividade da enzima e simultaneamente na produção de hidrogênio.

Figura 4 – Evolução das concentrações de biomassa (g/L) e glicerol (mmol/L) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 1



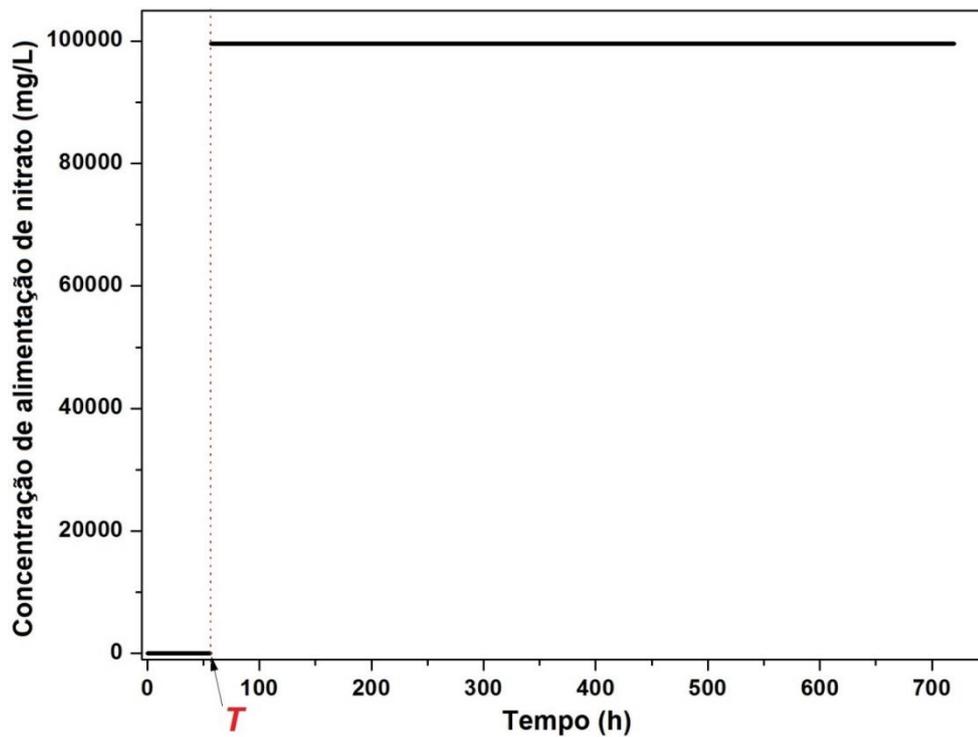
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 5 – Evolução da produção de hidrogênio (mL/L) e da concentração de nitrato (mg/L) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 1



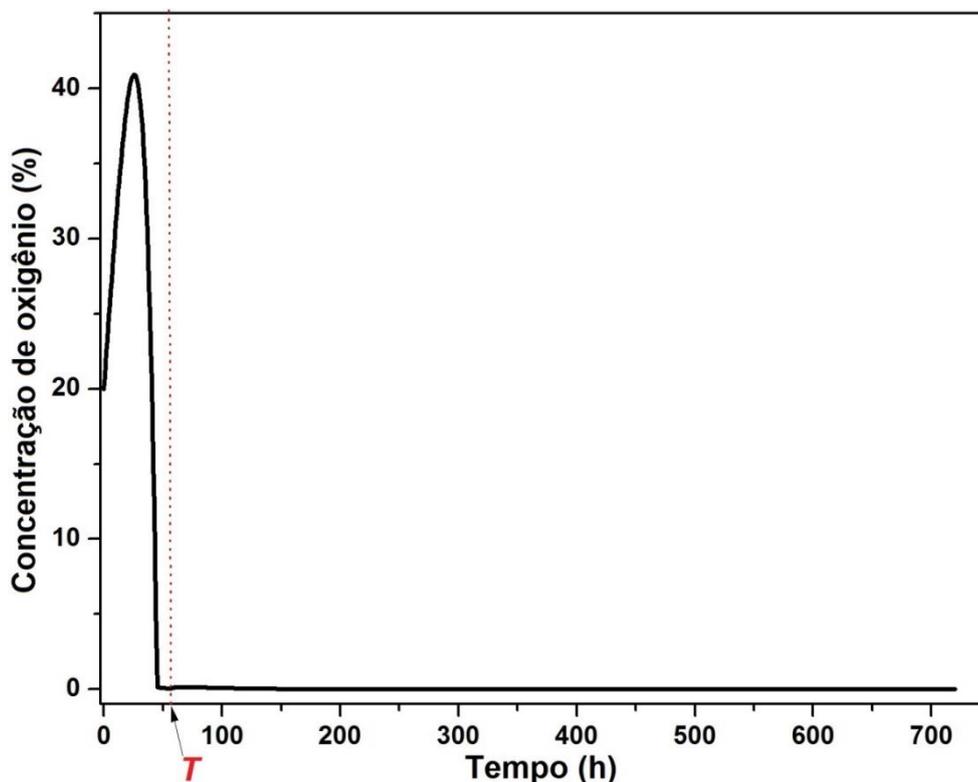
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 6 – Evolução ótima da concentração de nitrato (mg/L) alimentado para o caso de estudo 1



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 7 – Evolução da concentração de oxigênio (%) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 1



Fonte: Elaborado pelo Autor.

4.2 CASO DE ESTUDO 2

Para esse segundo caso de estudo, após executado o código por volta de 15 vezes, definiram-se como 0,5, 0,5 e 0,25 os valores para os parâmetros de inércia, cognitivo e social respectivamente. O tempo de processamento de cada corrida de otimização foi de aproximadamente duas horas e meia, um pouco superior ao caso anterior, devido às configurações no código, no qual é adicionada a equação que define como a alimentação deve ocorrer. Os valores ótimos indicados pelo PSO para o tempo de transição e os coeficientes angular e linear são apresentados na Tabela 6. A combinação dessas configurações resultou em uma produção total de hidrogênio de aproximadamente 4016 mL/L.

Tabela 11- Valores ótimos das variáveis de busca no caso 2

Variáveis	Valor
T (h)	51
a (mg/L·h)	681
b (mg/L)	12.684

Fonte: Elaborado pelo Autor.

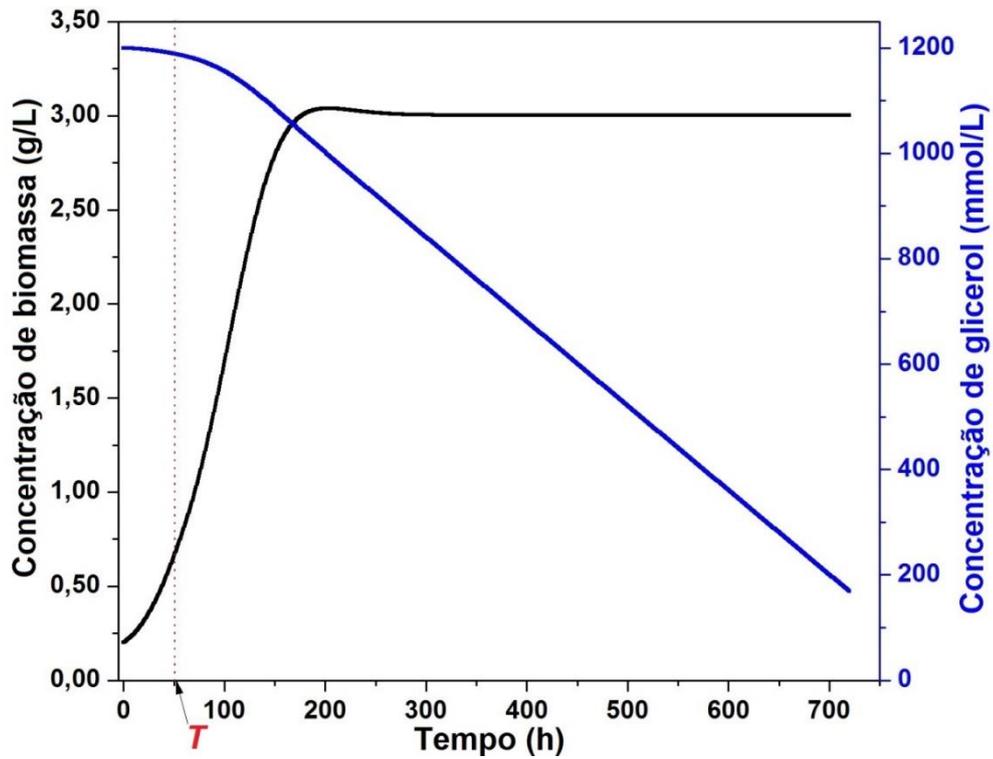
As Figuras 8 e 9 mostram os perfis ótimos para as concentrações de biomassa, glicerol e nitrato dentro do biorreator, bem como da produção de hidrogênio, durante todo o processo. As Figuras 10 e 11 apresentam a evolução ótima da concentração de alimentação de nitrato e o perfil da concentração de oxigênio dentro do biorreator respectivamente. Durante o período do processo em batelada (entre 0 e 51 h), a concentração de biomassa varia entre 0,20 g/L e 0,70 g/L. Em $t = 51$ h, quando inicia a alimentação, a concentração de biomassa continua aumentando até atingir a concentração de 3,00 g/L e depois permanece constante na fase estacionária. Como o glicerol serve de fonte de carbono para o crescimento da biomassa e está presente durante todo o processo, este não influencia na produção em nenhum momento.

A concentração de nitrato na cultura no início da alimentação aumenta significativamente, porém, como a alimentação de nutriente aumenta gradativamente, assim como a concentração de biomassa, o nitrato dentro da cultura permanece sempre abaixo do valor inibidor de 100 mg/L, de forma que em nenhum momento a atividade da enzima nitrogenase é inibida e, assim, a produção de hidrogênio, que iniciou em $t = 50$ h, ocorre até o final do processo.

É possível notar que a concentração de alimentação de nitrato aumenta linearmente, de $t = 51$ h até aproximadamente $t = 130$ h, com valor inicial de aproximadamente 47.400 mg/L até atingir o valor máximo estabelecido de 100.000 mg/L e depois permanece constante até o final do processo. Porém, mesmo com o valor alto na concentração de alimentação após o período de 130 horas, como a concentração de biomassa é relativamente alta, a concentração de nutriente dentro da cultura se mantém abaixo do limite (< 100 mg/L) e não interfere na atividade da enzima. Desta forma, o hidrogênio (Figura 9) começa a ser produzido em $t = 50$ h e continua a ser gerado até o final do processo sem interrupções.

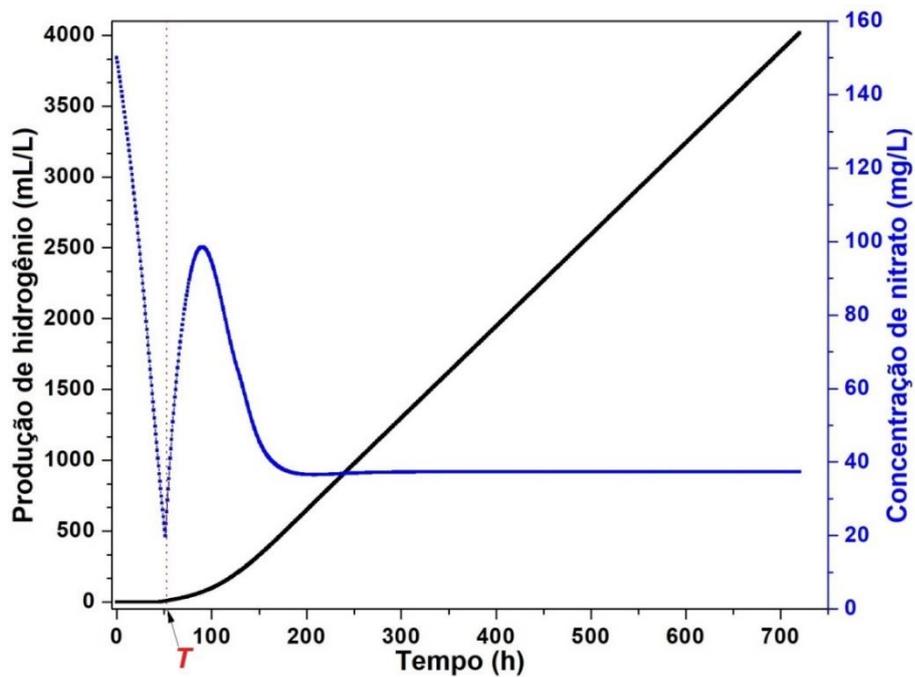
Durante o começo do processo em batelada alimentada, o oxigênio é consumido rapidamente pela alta concentração de biomassa, mantendo sempre as condições anaeróbias, necessárias para a geração de hidrogênio.

Figura 8 – Evolução das concentrações de biomassa (g/L) e glicerol (mmol/L) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 2



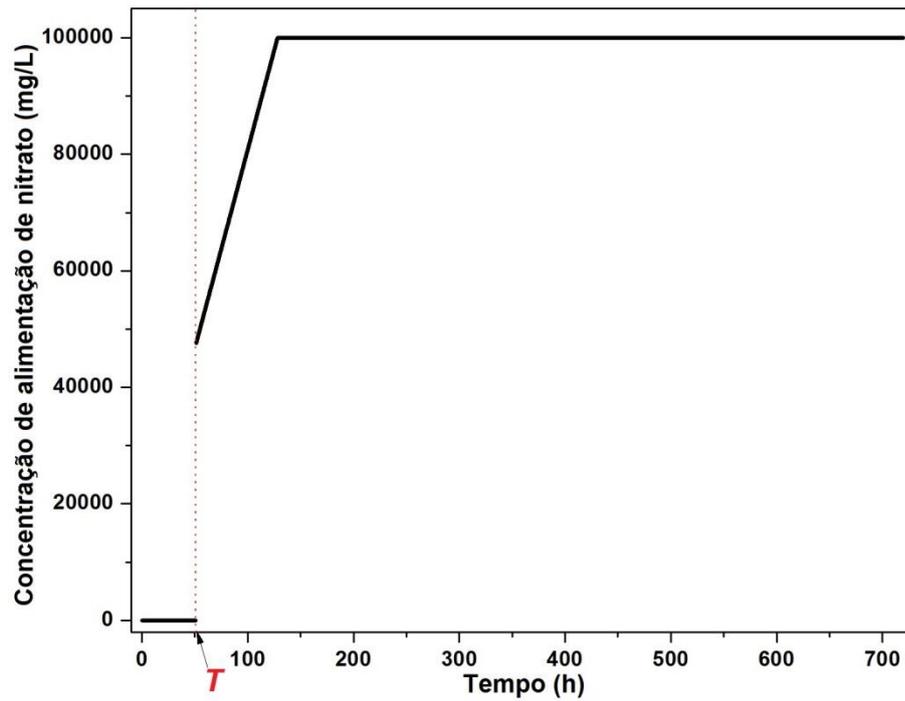
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 9 – Evolução da produção de hidrogênio (mL/L) e da concentração de nitrato (mg/L) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 2



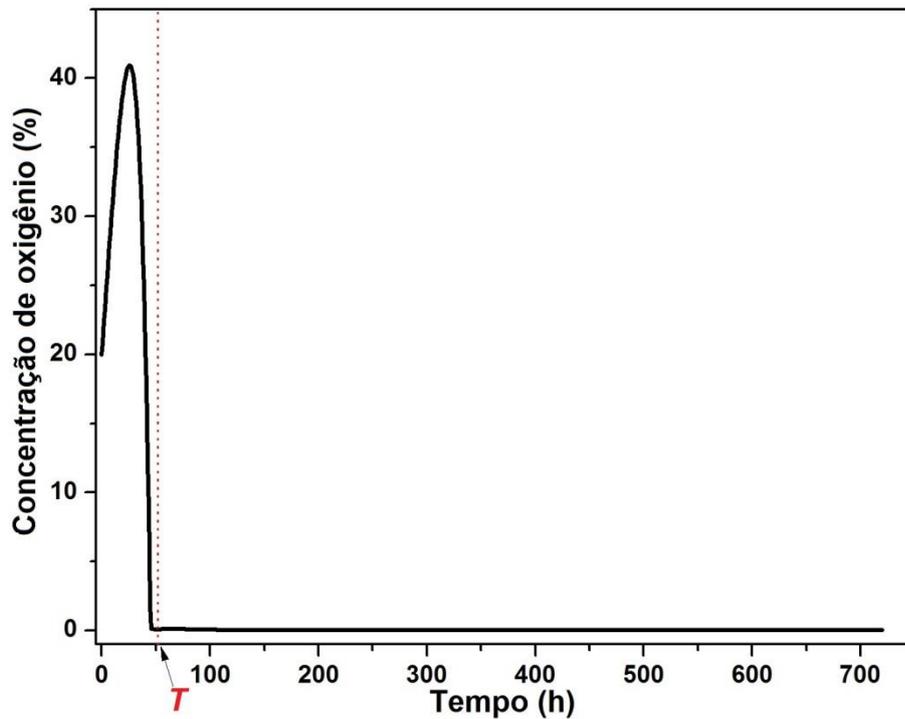
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 10 – Evolução ótima da concentração de nitrato (mg/L) alimentado para o caso de estudo 2



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 11 – Evolução da concentração de oxigênio (%) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 2



Fonte: Elaborado pelo Autor.

4.3 CASO DE ESTUDO 3

Nesse terceiro caso de estudo, o PSO foi executado por volta de 15 vezes e seus parâmetros foram definidos como, 0,5 para o de inércia, 0,5 para o cognitivo e 0,25 para o social. O tempo de execução de cada corrida de otimização foi de aproximadamente duas horas e meia e a quantidade total de hidrogênio produzido foi de aproximadamente 3716 mL/L. Os valores das variáveis de busca indicados pelo PSO são apresentados na Tabela 7.

Tabela 12- Valores ótimos das variáveis de busca no caso 3

Variáveis	Valor
T (h)	88
N_0 (mg/L)	66.083
N_F (mg/L)	82.297
A_1	2,674

Fonte: Elaborado pelo Autor.

As Figuras 12 e 13 apresentam a evolução das concentrações de biomassa, glicerol e nitrato dentro do biorreator, bem como da produção de hidrogênio. As Figuras 14 e 15 apresentam a evolução da concentração de alimentação de nitrato e a concentração de oxigênio (dentro do biorreator). O glicerol está sempre presente na cultura e assim não é um limitante do processo. Durante o período da operação em modo batelada, no intervalo de tempo entre 0 e 88 horas, é possível observar o crescimento da concentração de biomassa à medida que o nitrato e o oxigênio são consumidos. Em tempo próximo do final do processo em batelada o nitrato foi completamente consumido e, conseqüentemente, observa-se uma diminuição na taxa de crescimento da cianobactéria, quase entrando na fase estacionária. Porém, com o início da alimentação, a concentração de nitrato aumenta significativamente e a concentração de biomassa volta a crescer a maiores taxas, até atingir aproximadamente 3,00 g/L e iniciar a fase estacionária, que se mantém até o final do processo.

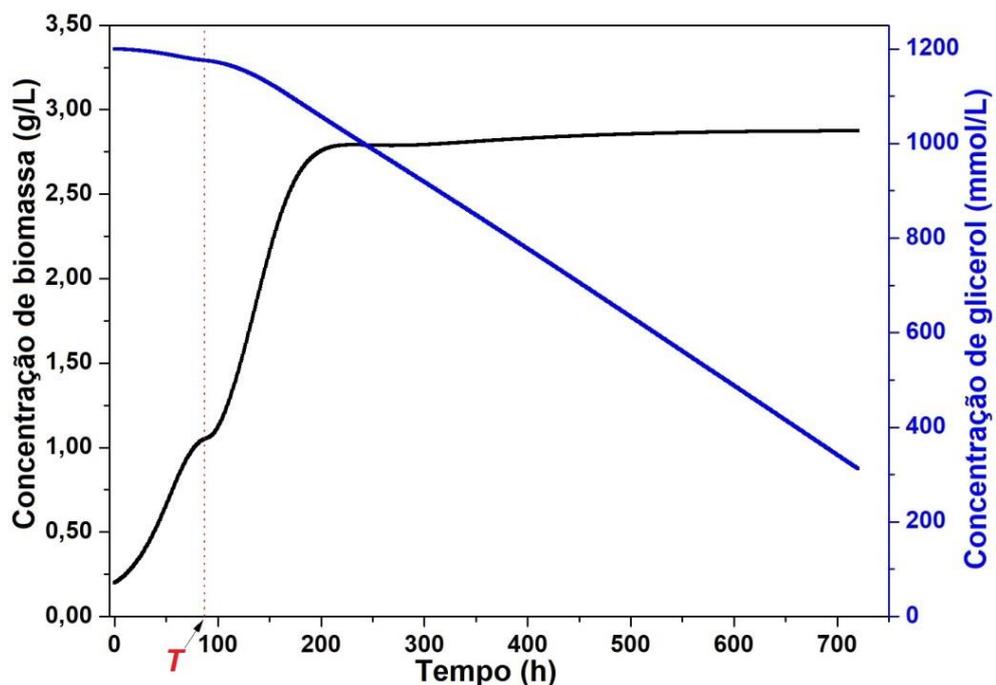
Com relação ao oxigênio, o mesmo é consumido durante o processo em batelada e as condições anaeróbias são alcançadas por volta de 50 horas, quando o hidrogênio começa a ser produzido (Figura 13). Após a alimentação, como a concentração de biomassa em 88 horas é significativa, o oxigênio é rapidamente

consumido, não interferindo na atividade enzimática. Portanto, a concentração de nitrato é o único fator influente na produção de hidrogênio.

Ainda, observando a Figura 13 é possível notar que no mesmo intervalo de tempo em que a concentração de biomassa diminui o ritmo de crescimento, o hidrogênio gerado é insignificante e, somente após 100 horas de cultura o hidrogênio começa a ser gerado significativamente.

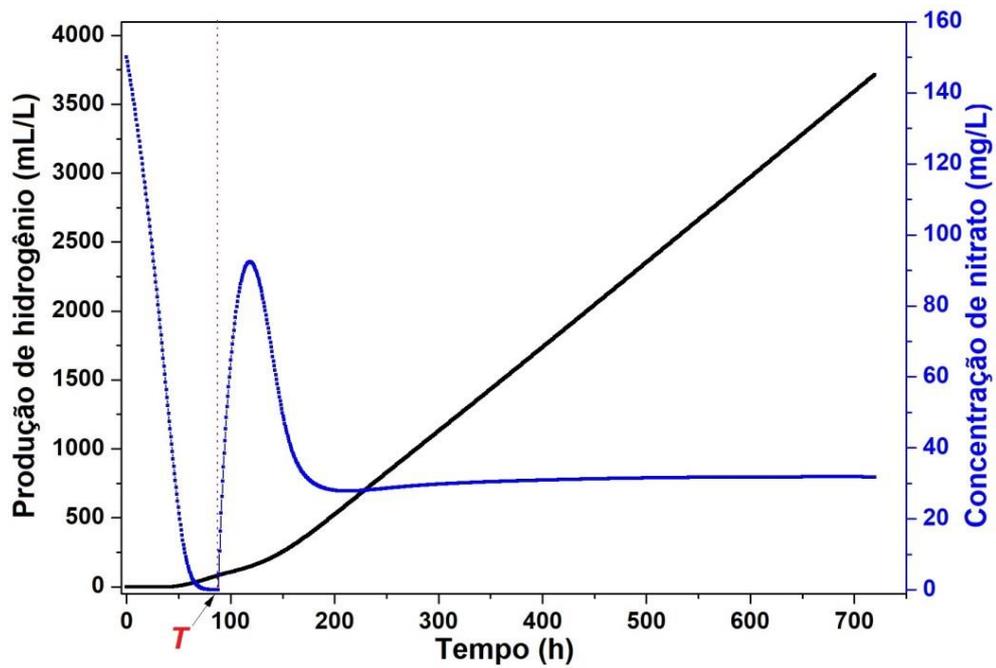
A Figura 14 apresenta a variação da concentração de alimentação de nitrato ao longo do tempo, definida por uma curva côncava. A alimentação começa com 66.083 mg/L e aumenta continuamente até 82.297 mg/L. Nota-se que, como a concentração de nitrato na cultura, quando se inicia a alimentação, é zero, mesmo com o valor alto de concentração de nitrato alimentado, a concentração desse nutriente na cultura não excede o valor limite de 100 mg/L. Além do mais, apesar do aumento contínuo da concentração de alimentação, a concentração de biomassa é alta o suficiente para manter a concentração de nitrato na cultura sempre abaixo de 100 mg/L. Desta forma, a atividade da nitrogenase não é inibida e o hidrogênio é sempre gerado.

Figura 12 – Evolução das concentrações de biomassa (g/L) e glicerol (mmol/L) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 3



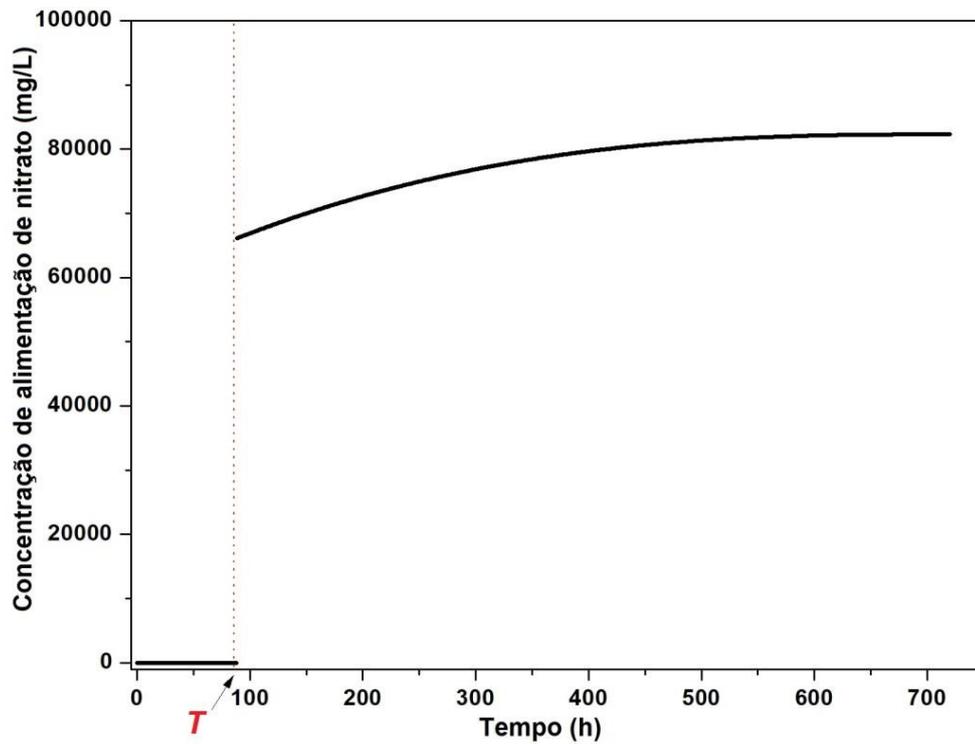
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 13 – Evolução da produção de hidrogênio (mL/L) e da concentração de nitrato (mg/L) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 3



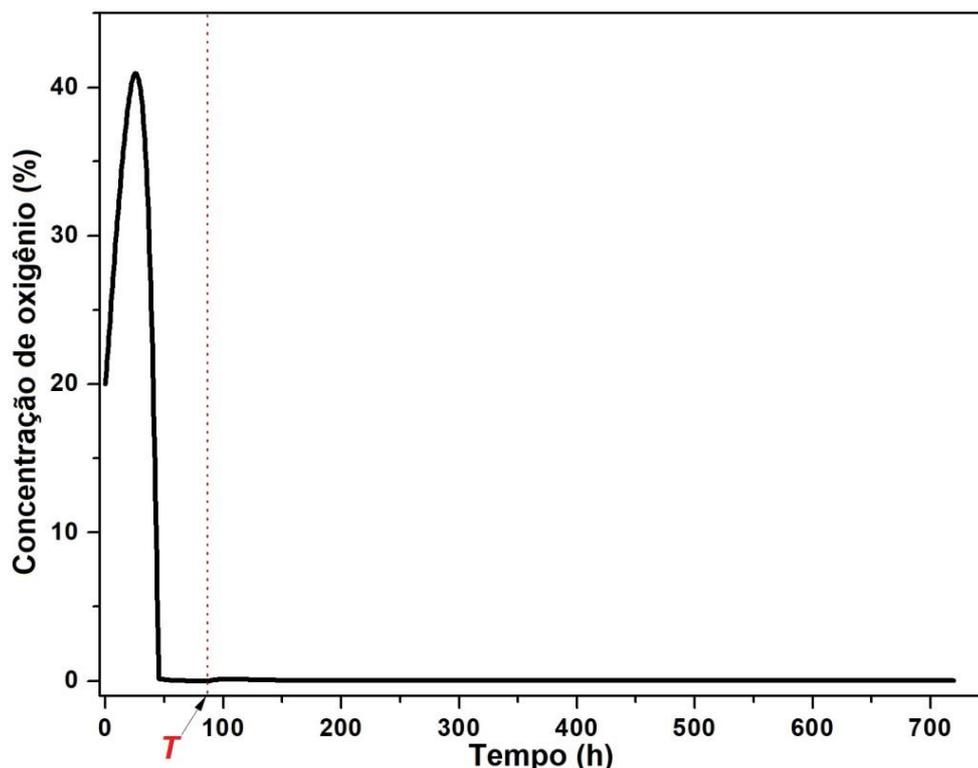
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 14 – Evolução ótima da concentração de nitrato (mg/L) alimentado para o caso de estudo 3



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 15 – Evolução da concentração de oxigênio (%) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 3



Fonte: Elaborado pelo Autor.

4.4 CASO DE ESTUDO 4

No quarto caso de estudo, foram realizadas por volta de 15 execuções e os parâmetros do PSO foram: 0,5 para o parâmetro de inércia, 0,5 e 0,25 para os parâmetros cognitivo e social respectivamente.

O tempo de execução de cada corrida de otimização foi também de aproximadamente de duas horas e meia, como os casos anteriores. O total da produção de hidrogênio foi de aproximadamente 3763 mL/L. A Tabela 8 apresenta os valores indicados para as variáveis de busca nesse caso de estudo.

Tabela 13- Valores ótimos das variáveis de busca no caso 4

Variáveis	Valor
T (h)	59
N_0 (mg/L)	85.414
N_F (mg/L)	88.752
A_2	2,833

Fonte: Elaborado pelo Autor.

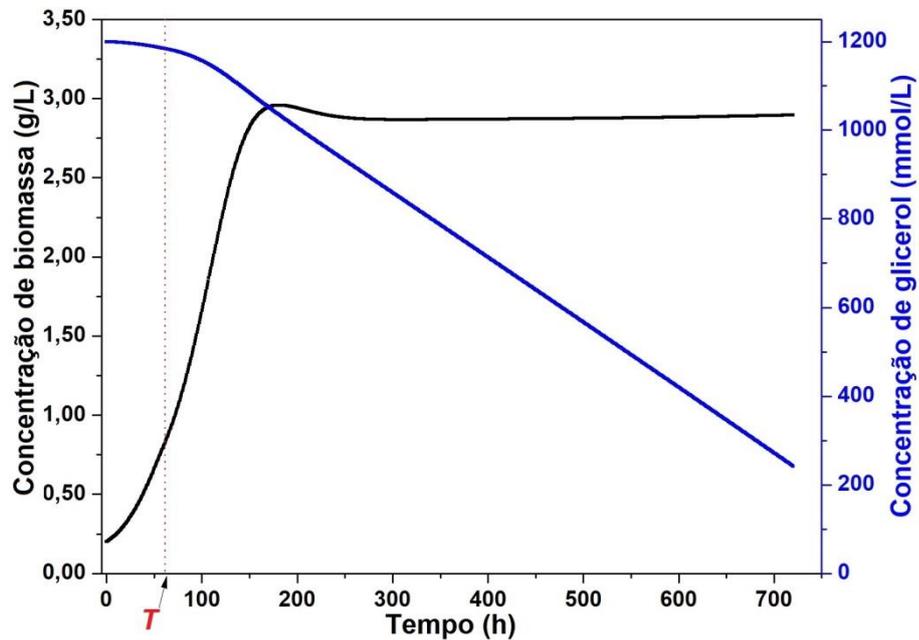
A evolução das concentrações de biomassa e glicerol são apresentadas na Figura 16. É possível notar que, similarmente aos casos 1 e 2, devido à alimentação ocorrer antes que o nitrato na cultura acabe, a concentração de biomassa continua aumentando até cerca 3,00 g/L e a fase estacionária é prolongada.

A Figura 17 apresenta a evolução da produção de hidrogênio e da concentração de nitrato dentro do biorreator, durante todo o processo. A Figura 18 apresenta a concentração de nitrato alimentado e é possível notar sutilmente a definição de uma curva convexa, iniciando com o valor de 85.414 mg/L e aumentando até 88.752 mg/L. Devido à concentração muito alta de nitrato alimentado, a concentração de nitrato na cultura (Figura 17), que era de cerca de 10 mg/L ao término do período batelada, aumenta significativamente e excede o limite de 100 mg/L, influenciando na atividade da enzima nitrogenase.

A Figura 19 mostra a concentração de oxigênio que, assim como os casos anteriores, devido à concentração significativa de biomassa na cultura quando se inicia a alimentação, cai rapidamente a zero nos instantes iniciais da batelada alimentada.

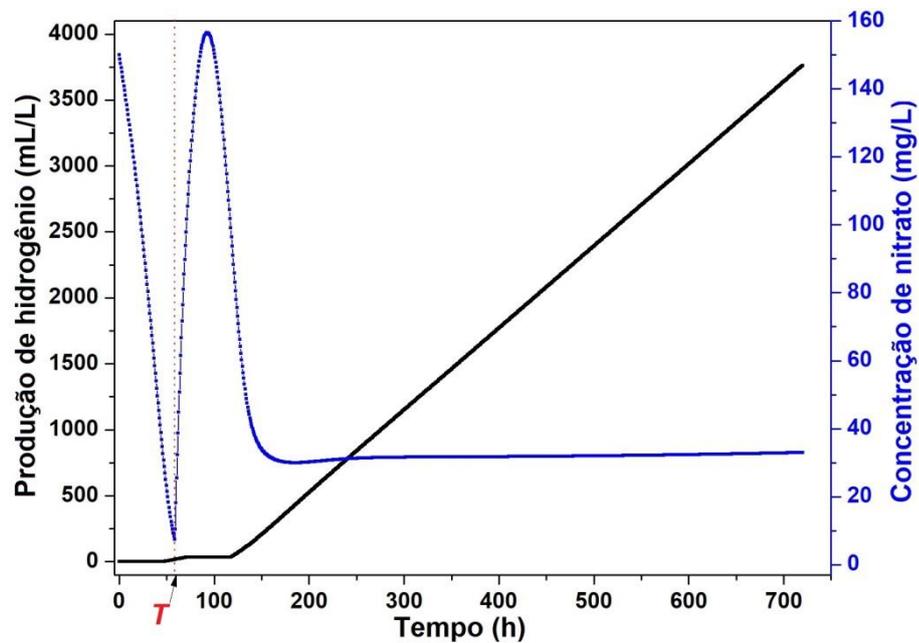
Durante o intervalo de tempo entre 70 e 120 h de cultura, a produção de hidrogênio permanece constante, devido à inatividade da enzima pelo excesso de nutrientes no meio. Porém, devido à alta concentração de biomassa, no mesmo período, o nutriente é consumido e, em aproximadamente 120 h de cultura, a atividade da enzima é recuperada e o hidrogênio volta a ser gerado.

Figura 16 – Evolução das concentrações de biomassa (g/L) e glicerol (mmol/L) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 4



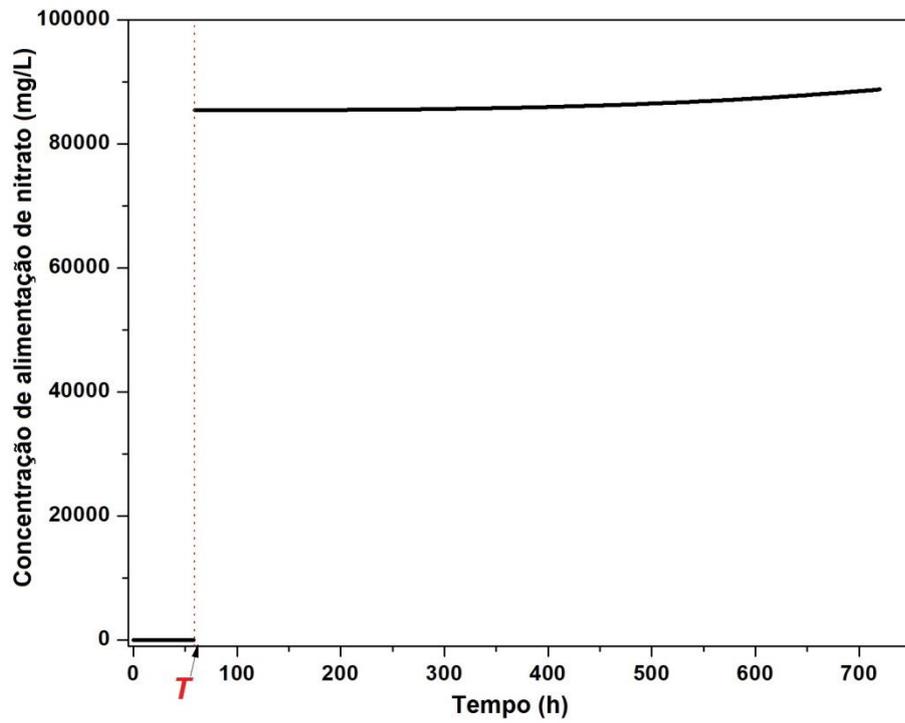
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 17 – Evolução da produção de hidrogênio (mL/L) e da concentração de nitrato (mg/L) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 4



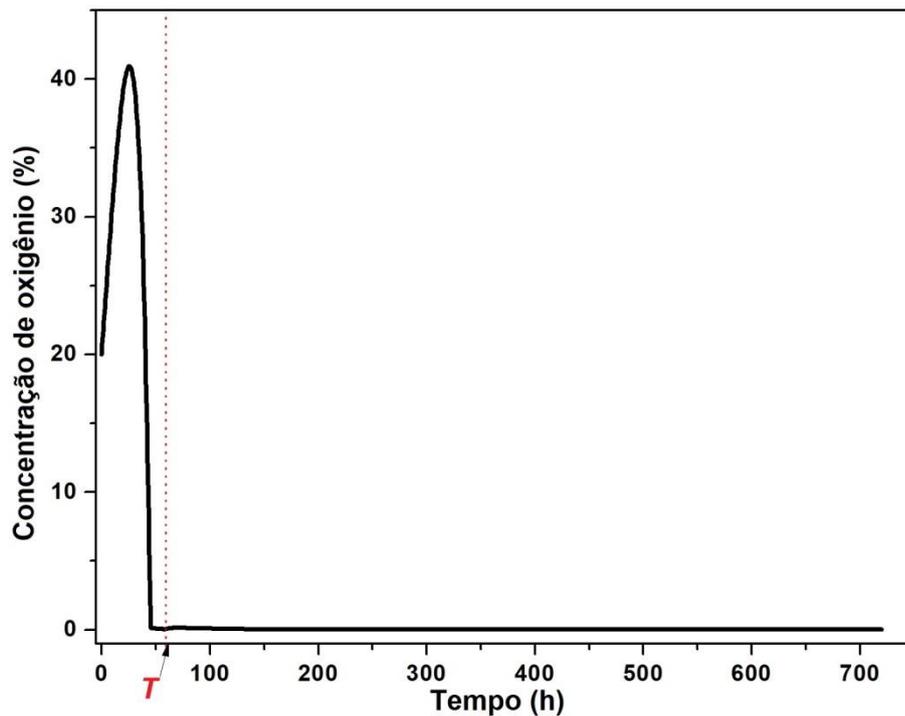
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 18 – Evolução ótima da concentração de nitrato (mg/L) alimentado para o caso de estudo 4



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 19 – Evolução da concentração de oxigênio (%) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 4



Fonte: Elaborado pelo Autor.

4.5 CASO DE ESTUDO 5

Neste último caso de estudo o tempo de execução de cada corrida de otimização foi de aproximadamente duas horas e meia. Os valores indicados para as variáveis exploradas são apresentados na Tabela 9. O resultado final da produção de hidrogênio foi de aproximadamente 3930 mL/L. As configurações do PSO, após executado por volta de 20 vezes, foram de 0,5, 0,5 e 0,25 para os parâmetros de inércia, cognitivo e social respectivamente.

Tabela 14- Valores ótimos das variáveis de busca no caso 5

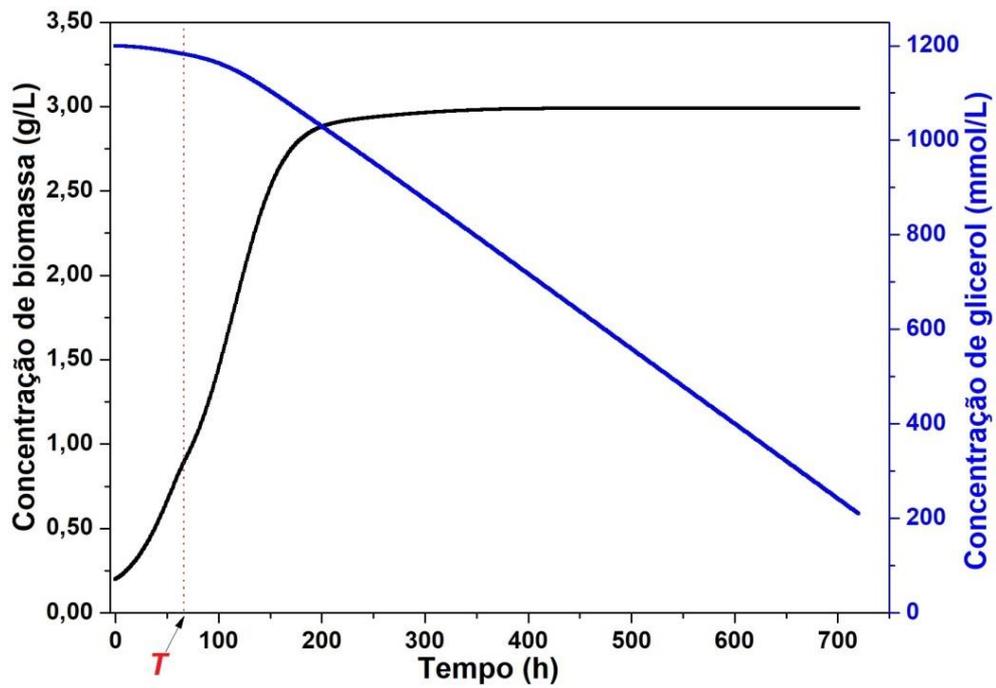
Variáveis	Valor
T (h)	66
x	-0,658
N_0 (mg/L)	51.363
N_F (mg/L)	96.358
A_1	8,264
A_2	0,008
$t_{intermediário}$ (h)	331

Fonte: Elaborado pelo Autor.

A Figura 20 apresenta a evolução das concentrações de biomassa e glicerol na cultura. Semelhantemente aos casos anteriores, durante o processo a concentração da biomassa aumenta até uma concentração de aproximadamente 3,00 g/L e, em seguida, inicia-se a fase estacionária, que se mantém até o final do processo. A Figura 21 apresenta a evolução da produção de hidrogênio e da concentração de nitrato dentro do biorreator. Já a Figura 22 mostra o perfil ótimo da concentração de alimentação de nitrato durante o processo. Como o valor da variável x é negativo, a concentração de alimentação de nitrato é definida pela Equação 18. É possível perceber que a alimentação no início apresenta-se como uma curva do tipo côncava. Além disso, como o valor da alimentação no início é um valor relativamente baixo e a concentração de biomassa é relativamente alta, o nitrato dentro da cultura permanece sempre com concentração abaixo de 100 mg/L. Desse modo o hidrogênio, que começa a ser gerado depois de 50 horas, quando as condições anaeróbicas são estabelecidas, continua a ser produzido até o final do processo, sem interferência.

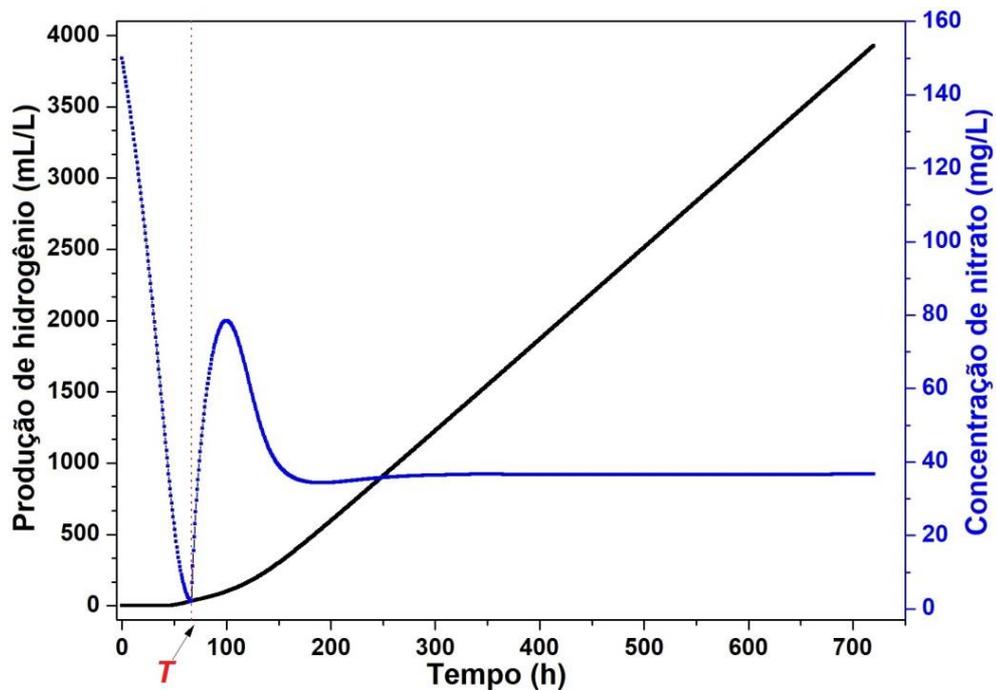
As concentrações de glicerol e oxigênio (Figura 23) não influenciam durante o processo, pois ocorre a mesma situação dos casos anteriores.

Figura 20 – Evolução das concentrações de biomassa (g/L) e glicerol (mmol/L) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 5



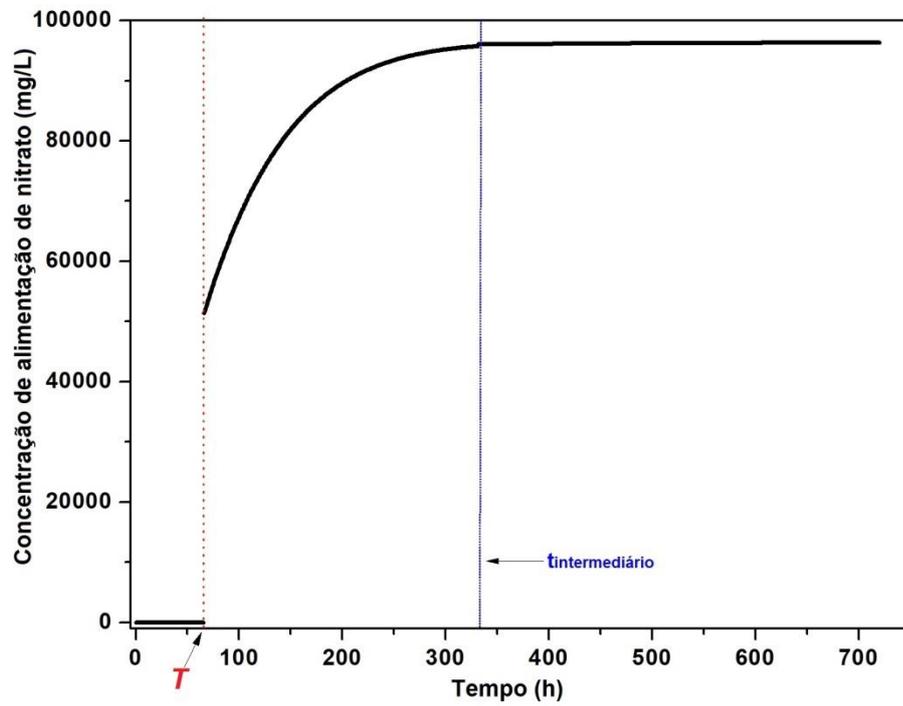
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 21 – Evolução da produção de hidrogênio (mL/L) e da concentração de nitrato (mg/L) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 5



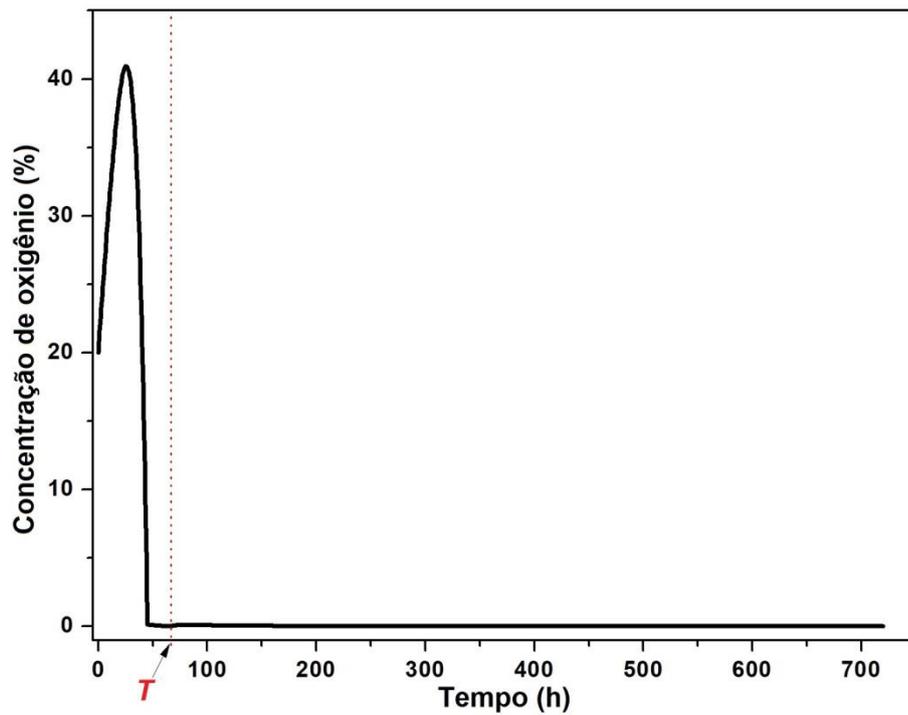
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 22 – Evolução ótima da concentração de nitrato (mg/L) alimentado para o caso de estudo 5



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 23 – Evolução da concentração de oxigênio (%) dentro do biorreator na condição ótima de alimentação do caso de estudo 5



Fonte: Elaborado pelo Autor.

4.6 COMPARAÇÃO COM RESULTADOS DA LITERATURA

A Tabela 10 apresenta a comparação dos valores otimizados para a produção de hidrogênio em cada caso de estudo abordado neste trabalho com produção de hidrogênio ótima reportada na literatura (DEL RIO-CHANONA *et al.*, 2015). Pode-se observar que as estratégias propostas para cada caso de estudo levaram a melhoras significativas na produção de hidrogênio em relação ao valor da literatura.

Tabela 15- Valores otimizados da produção de hidrogênio

	PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO (mL/L)
Del Rio-Chanona <i>et al.</i> (2015).	3365
Caso 1	3860
Caso 2	4016
Caso 3	3716
Caso 4	3763
Caso 5	3930

Fonte: Elaborado pelo Autor.

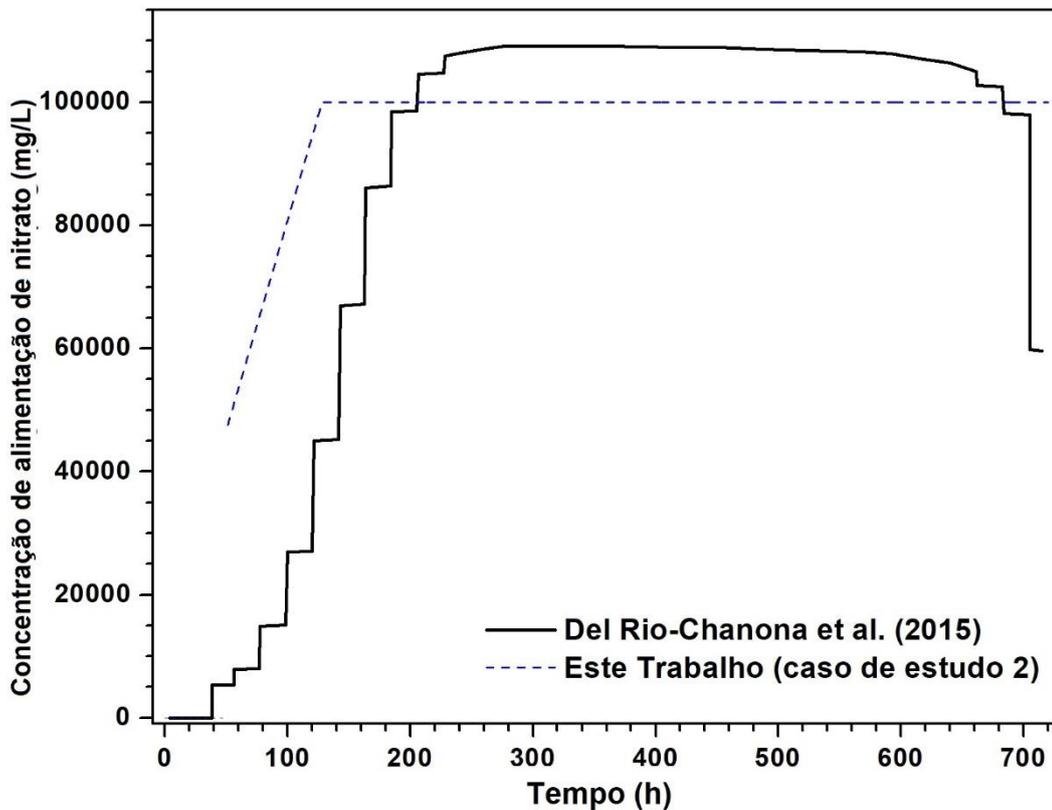
Levando em conta o melhor resultado calculado para a produção de hidrogênio neste trabalho, que foi de 4016 mL/L, é possível notar um aumento significativo de 19 % na geração de hidrogênio, quando comparado com o valor de 3365 mL/L calculado por Del Rio-Chanona *et al.* (2015).

Nas Figuras 24 e 25 são apresentadas as estratégias de alimentação para a concentração de nitrato e o perfil de produção de hidrogênio tanto do caso de estudo 2 quanto do trabalho de Del Rio-Chanona *et al.* (2015). A estratégia proposta por Del Rio-Chanona *et al.* (2015) foi encontrada ao se resolver a otimização do processo com o pacote de otimização determinístico IPOPT (WAECHTER; BIEGLER, 2006) e com a definição da concentração de alimentação de nitrato como constante a cada 24 h. O método por eles utilizado indicou que a alimentação deveria se iniciar após 42 horas de batelada, com uma baixa concentração de nitrato e ir aumentando gradativamente a concentração até atingir o valor aproximado de 110.000 mg/L. Uma vez atingida essa concentração de alimentação, ele era mantido até próximo do final do processo, quando diminuía, terminando em valor equivalente a quase metade do valor máximo de concentração alimentado. Porém esse caminho para a alimentação fez com que o hidrogênio começasse a ser produzido somente após 180

horas de processo, o que trouxe como consequência uma menor quantidade final obtida no término da operação.

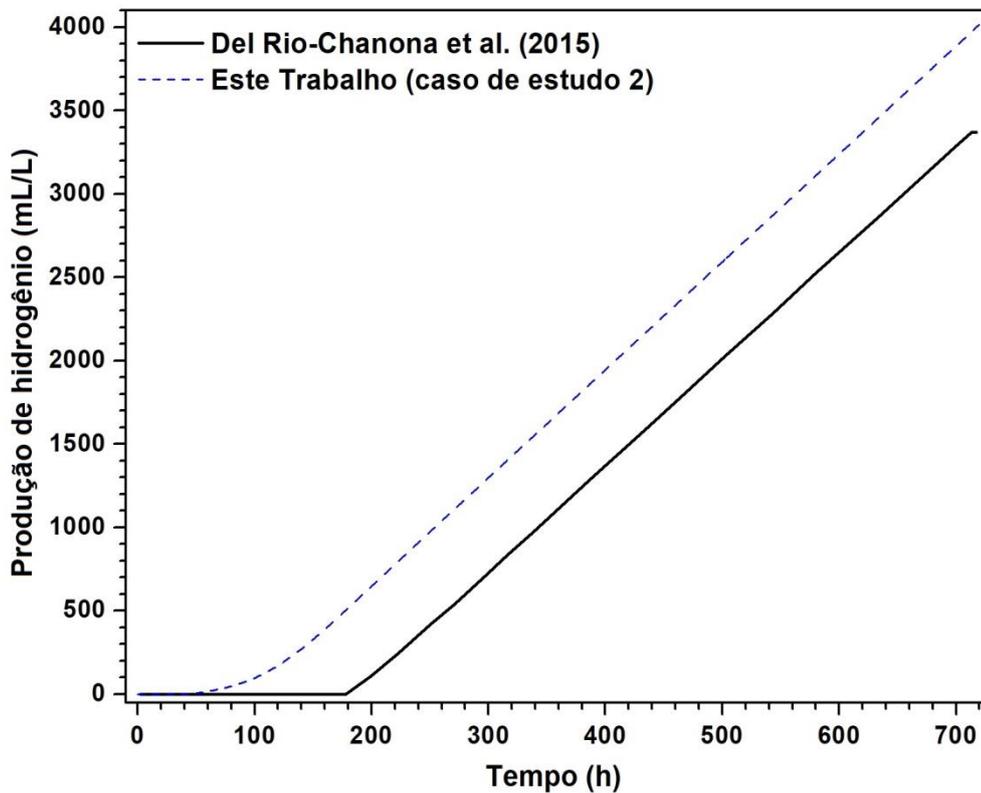
Já o caminho apontado como ótimo no caso de estudo 2 do presente trabalho, com uma alimentação iniciando após 51 horas de operação e, mesmo com uma concentração relativamente alta no início, o hidrogênio pode começar a ser gerado muito antes (em aproximadamente $t = 50$ h), o que foi fator importante de influência na quantidade final obtida.

Figura 24 – Comparação entre as estratégias de perfis de concentração de nitrato alimentado de Del Rio-Chanona et al. (2015) e do caso de estudo 2 deste trabalho



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 25 – Comparação entre os perfis de produção de hidrogênio de Del Rio-Chanona et al. (2015) e do caso de estudo 2 deste trabalho



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Além disso, outro fator importante a ser discutido, com relação à comparação de resultados, é que Del Rio-Chanona *et al.* (2015) abordaram o problema utilizando *solver* do pacote IPOPT, que utiliza métodos determinísticos. Desta forma, os resultados deste trabalho, que fez uso do método meta-heurístico PSO, indicam que o resultado relatado anteriormente na literatura foi um ótimo local. Porém, o método aqui adotado, em todos os casos de estudo, também não é capaz de garantir que o valor ótimo global seja encontrado, mas seguramente valores nas proximidades de melhores ótimos locais foram identificados.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foi realizado um estudo de otimização, por meio do modelo de Del Rio-Chanona *et al.* (2015), para o processo de produção de hidrogênio pela *Cyanothece sp.* ATCC 51142 usando glicerol como fonte de carbono em um processo que se inicia em modo batelada e depois é alterado para batelada alimentada. A fim de melhorar o processo de produção de hidrogênio pela *Cyanothece sp.* ATCC 51142, foram propostas e analisadas diferentes estratégias para a concentração de alimentação de nitrato, nutriente que influencia a evolução da concentração de biomassa e a atividade da enzima nitrogenase, que por sua vez atua na geração de hidrogênio.

As configurações propostas como estratégia para a concentração de alimentação de nitrato resultaram em cinco casos de estudo. Em todos os casos de estudo, as configurações propostas apresentaram-se eficazes, aumentando significativamente a quantidade final de hidrogênio gerado no processo, quando comparado com o valor ótimo da literatura. Porém, comparando entre os casos de estudo, o esquema de alimentação proposto no caso de estudo 2 mostrou maior efetividade, levando a uma produção de hidrogênio de 4016 mL/L, 19% maior do que a quantidade ótima reportada por Del Rio-Chanona *et al.* (2015).

Com relação à aplicação do método meta-heurístico, a Otimização por Enxame de Partículas (PSO) mostrou-se efetiva em todos os casos analisados, indicando valores ótimos que levou à maximização do desempenho de todo o processo, ou seja, a produção de hidrogênio, enquanto as restrições de operação foram atendidas. Porém, é importante ressaltar nenhum dos valores das variáveis de busca indicados pelo PSO podem ser afirmados como aqueles que levam ao máximo global da produção de hidrogênio, mas todos os conjuntos de valores encontrados se situam nas proximidades de ótimos locais efetivos, melhores do que o indicado pela literatura (Del Rio-Chanona *et al.*, 2015).

Em geral, o trabalho contribuiu para o desenvolvimento de novas estratégias de alimentação da concentração de nitrato no processo de produção de hidrogênio em batelada seguida de batelada-alimentada pela *Cyanothece sp.* ATCC 51142, indicando que esse processo tem potencial.

Considerando os resultados apresentados nesse trabalho, seguem algumas sugestões para trabalhos futuros:

- aplicação de um sistema de controle para implementação do perfil da concentração de alimentação de nitrato;
- configuração do modelo para analisar possíveis excessos de nutrientes ao final do processo;
- realização de análise da eficiência energética do processo, para cada caso de alimentação.

REFERÊNCIAS

ACAR, C.; DINCER, I. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 1, p. 1–12, 2014.

ALAGESAN, S. et al. Metabolic flux analysis of *Cyanothece* sp. ATCC 51142 under mixotrophic conditions. **Photosynthesis Research**, v. 118, n. 1–2, p. 191–198, 2013a.

ALAGESAN, S. et al. Model based optimization of high cell density cultivation of nitrogen-fixing cyanobacteria. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 228–233, 2013b.

BALAT, H.; KIRTAY, E. Hydrogen from biomass - Present scenario and future prospects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 14, p. 7416–7426, 2010.

BANDYOPADHYAY, A. et al. High rates of photobiological H₂ production by a cyanobacterium under aerobic conditions. **Nature Communications**, v. 1, n. 9, 2010.

BORGES, L. E. **Python para Desenvolvedores**. 2. ed. Rio de Janeiro: [s.n.].

BOUNDY, B. et al. **Biomass Energy Data Book**. 4. ed. Tennessee: Ridge, Oak, 2011.

CABALLERO, J. A.; GROSSMANN, I. E. Una revisión del estado del arte en optimización. **Revista Iberoamericana de Automática e Informática Industrial RIAI**, v. 4, n. 1, p. 5–23, 2007.

CHOONG, K. L.; SMITH, R. Optimization of batch cooling crystallization. **Chemical Engineering Science**, v. 59, n. 2, p. 313–327, 2004.

COSTA, C. B. B.; MACIEL FILHO, R. Evaluation of optimisation techniques and control variable formulations for a batch cooling crystallization process. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 19, p. 5312–5322, 2005.

DECHATIWONGSE, P. et al. Effects of light and temperature on the photoautotrophic growth and photoinhibition of nitrogen-fixing cyanobacterium *Cyanothece* sp. ATCC 51142. **Algal Research**, v. 5, n. 1, p. 103–111, 2014.

DECHATIWONGSE, P.; MAITLAND, G.; HELLGARDT, K. Demonstration of a two-stage aerobic/anaerobic chemostat for the enhanced production of hydrogen and biomass from unicellular nitrogen-fixing cyanobacterium. **Algal Research**, v. 10, p. 189–201, 2015.

DEL RIO-CHANONA, E. A. et al. Optimal Operation Strategy for Biohydrogen Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 24, p. 6334–6343, 2015.

DINCER, I.; ACAR, C. Innovation in hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 22, p. 14843–14864, 2017.

EDGAR, T. F.; HIMMELBLAU, D. M.; LASDON, L. S. **Optimization of Chemical Processes**. 2. ed. [s.l.] McGraw-Hill International, 2001.

EIA. International Energy Outlook 2017 Overview. **U.S. Energy Information Administration**, v. IEO2017, n. 2017, p. 143, 2017.

ELSHARNOUBY, O. et al. A critical literature review on biohydrogen production by pure cultures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 12, p. 4945–4966, 2013.

ENGELBRECHT, A. P. **Computational Intelligence: An introduction**. 2. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2007.

FLOUDAS, C. A. **Nonlinear and Mixed-Integer Optimization: Fundamentals and Applications**. 1. ed. [s.l.] New York : Oxford University Press, 1995.

GHIMIRE, A. et al. A review on dark fermentative biohydrogen production from organic biomass: Process parameters and use of by-products. **Applied Energy**, v. 144, p. 73–95, 2015.

GHOSH, S. et al. Hydrogen from food processing wastes via photofermentation using Purple Non-sulfur Bacteria (PNSB) – A review. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 299–314, 2017.

HOSSEINI, S. E.; WAHID, M. A. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 850–866, 2016.

- KENNEDY, J.; EBERHART, R. Particle swarm optimization. **Neural Networks, 1995. Proceedings., IEEE International Conference on**, v. 4, p. 1942–1948 vol.4, 1995.
- KUFRYK, G. Advances in Utilizing Cyanobacteria for Hydrogen Production. **Advances in Microbiology**, v. 03, n. 06, p. 60–68, 2013.
- KVASOV, D. E.; MUKHAMETZHANOV, M. S. Metaheuristic vs. deterministic global optimization algorithms: The univariate case. **Applied Mathematics and Computation**, v. 318, p. 245–259, 2018.
- LEADBEATER, B. S. C. The 'Droop Equation'-Michael Droop and the Legacy of the "Cell-Quota Model" of Phytoplankton Growth. **Protist**, v. 157, p. 345-358, 2006.
- LEITÃO, H. A. S.; LOPES, W. T. A.; MADEIRO, F. PSO algorithm applied to codebook design for channel-optimized vector quantization. **IEEE Latin America Transactions**, v. 13, n. 4, p. 961–967, 2015.
- LINGE, S.; LANGTANGEN, H. P. **Programming for Computations - Python**. [s.l.] Springer, 2016. v. 14
- MARBÁNN, G.; VALDÉS-SOLÍS, T. Towards the hydrogen economy? **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 12, p. 1625–1637, 2007.
- MIN, H.; SHERMAN, L. A. Hydrogen production by the unicellular, diazotrophic cyanobacterium *cyanoshece* sp. Strain ATCC 51142 under conditions of continuous light. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 76, n. 13, p. 4293–4301, 2010.
- NAJJAR, Y. S. H. Hydrogen safety: The road toward green technology. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 25, p. 10716–10728, 2013.
- NATH, K.; DAS, D. Modeling and optimization of fermentative hydrogen production. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 18, p. 8569–8581, 2011.
- NIKOLAIDIS, P.; POULLIKKAS, A. A comparative overview of hydrogen production processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 597–611, 2017.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. [s.l: s.n.]. v. 1
- SARMA, S. J. et al. Microbial hydrogen production by bioconversion of crude

glycerol: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 8, p. 6473–6490, 2012.

SHI, Y.; EBERHART, R. A modified particle swarm optimizer. **1998 IEEE International Conference on Evolutionary Computation Proceedings. IEEE World Congress on Computational Intelligence (Cat. No.98TH8360)**, p. 69–73, 1998.

VERHELST, S. Recent progress in the use of hydrogen as a fuel for internal combustion engines. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.39, n. 2, p. 1071-1085, 2014.

WAECHTER, A.; BIEGLER, L. T. **On the Implementation of a Primal-Dual Interior Point Filter Line Search Algorithm for Large-Scale Nonlinear Programming**. [s.l: s.n.]. v. 106

YILMAZ, F.; BALTA, M. T. Energy and exergy analyses of hydrogen production step in boron based thermochemical cycle for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 2485–2491, 2017.

ZHANG, D. et al. Bioprocess modelling of biohydrogen production by *Rhodospseudomonas palustris*: Model development and effects of operating conditions on hydrogen yield and glycerol conversion efficiency. **Chemical Engineering Science**, v. 130, p. 68–78, 2015a.

ZHANG, D. et al. Analysis of the cyanobacterial hydrogen photoproduction process via model identification and process simulation. **Chemical Engineering Science**, n. 128, p. 130–145, 2015b.

ZHANG, D. et al. Modelling of light and temperature influences on cyanobacterial growth and biohydrogen production. **Algal Research**, v. 9, p. 263–274, 2015c.

ZHANG, D.; DECHATIWONGSE, P.; HELLGARDT, K. Modelling light transmission, cyanobacterial growth kinetics and fluid dynamics in a laboratory scale multiphase photo-bioreactor for biological hydrogen production. **Algal Research**, v. 8, p. 99–107, 2015.

ZHANG, L. et al. A Novel Hybrid Firefly Algorithm for Global Optimization. **Plos One**,

v. 11, n. 9, p. e0163230, 2016.