

# FIBRAS ELETROFIADAS PARA BIOFIXAÇÃO DE CO<sub>2</sub> EM CULTIVOS DE MICROALGAS

DOI: 10.22533/at.ed.52823131213

### **Michele Greque de Moraes**

Laboratório de Microbiologia e Bioquímica (MiBi), Escola de Química e Alimentos (EQA), Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande – RS

### **Bruna da Silva Vaz**

Laboratório de Microbiologia e Bioquímica (MiBi), Escola de Química e Alimentos (EQA), Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande – RS

### **Bruna Barcelos Cardias**

Laboratório de Engenharia Bioquímica, Escola de Química e Alimentos (EQA), Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande – RS  
Departamento de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba – PR

### **Allana Arcos Comitre**

Laboratório de Microbiologia e Bioquímica (MiBi), Escola de Química e Alimentos (EQA), Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande – RS

### **Thays Arpino Rasia**

Laboratório de Microbiologia e Bioquímica (MiBi), Escola de Química e Alimentos (EQA), Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande – RS

### **Jorge Alberto Vieira Costa**

Laboratório de Engenharia Bioquímica, Escola de Química e Alimentos (EQA), Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande – RS

## 13.1 INTRODUÇÃO

O aumento da concentração atmosférica de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) passou de 1,6 ppm/ano (1980) para 2,4 ppm/ano (2011-2020). O CO<sub>2</sub> é responsável por 66% da “força climática” (termo definido pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) como “uma perturbação imposta externamente ao sistema climático natural”) dos gases de efeito estufa. Os ciclos naturais já não conseguem utilizar todo o CO<sub>2</sub> acumulado ao longo dos anos, havendo excesso de 83% nos oceanos e 17% na atmosfera.<sup>1</sup> Essas informações evidenciam a necessidade de otimização e investimentos em potenciais fontes de energias renováveis e, principalmente, em tecnologias de captura, armazenamento e utilização do CO<sub>2</sub>.

As tecnologias de captura e estocagem de carbono (CCS, do inglês *carbon capture and storage*) envolvem sua captação antes de chegar à atmosfera.<sup>2</sup> A adsorção é uma alternativa promissora para controle do nível de CO<sub>2</sub> liberado para a atmosfera, por meio da fixação física de CO<sub>2</sub> na superfície de um adsorvente sólido através de interações moleculares. A adsorção apresenta vantagens frente a outros métodos utilizados para captura de CO<sub>2</sub>, pois vários tipos de materiais podem ser aplicados, entre eles zeólitos, redes metalorgânicas (MOFs, do inglês *metal-organic frameworks*) e materiais porosos a base de carbono.<sup>3</sup> Além disso, os materiais adsorventes podem ser reutilizados sem perda de eficiência, são altamente seletivos ao CO<sub>2</sub> e apresentam elevada capacidade de armazenamento do gás.<sup>3,4</sup> Materiais porosos, como as nanofibras, apresentam-se também como alternativa viável de material adsorvente. Nanofibras são promissoras para CCS devido à sua temperatura de regeneração (dessorção do gás) relativamente baixa, acessibilidade, capacidade de reutilização, além de porosidade e área superficial elevadas.<sup>2</sup> Além disso, para captura e armazenamento de CO<sub>2</sub>, o material adsorvente deve ter baixa resistência para o transporte do gás através da estrutura e cinética de adsorção rápida, o que torna as nanofibras potenciais para esta aplicação.<sup>5</sup>

A eletrofiiação é um sistema versátil para a produção das nanofibras de forma contínua a partir de diferentes materiais, podendo criar diferentes *designs* e otimizar as funções das nanoestruturas. As características físicas e químicas desejadas das nanofibras eletrofiadas são obtidas pela escolha adequada do material precursor e das condições do processo de desenvolvimento.<sup>4,5</sup> Ainda, a adição de compostos na solução polimérica, ativação da estrutura fibrosa por carbonização, entre outras modificações, têm sido estudadas a fim de aumentar a capacidade de adsorção dos nanomateriais.<sup>6</sup> O desenvolvimento desses nanomateriais é acompanhado por técnicas de caracterização para definir as condições ideais de produção e determinar seu potencial de adsorção. A caracterização é realizada principalmente por análises de morfologia, porosidade, área superficial, estrutura química, hidrofobicidade, resistência térmica e eficiência de adsorção (maiores detalhes no Capítulo 4).<sup>7</sup>

Outra proposta para remoção do CO<sub>2</sub> é a biofixação por microalgas. Esses microrganismos são capazes de utilizar o CO<sub>2</sub> atmosférico como fonte de carbono e, através da fotossíntese, convertem o gás em biomassa que, por sua vez, pode ser utilizada para diversas aplicações. As microalgas podem contribuir para o aumento da sustentabilidade ao produzir biocombustíveis,<sup>8,9</sup> além de outros produtos, como biopolímeros<sup>10</sup> e superalimentos.<sup>11</sup> Além disso, as microalgas têm maior capacidade de fixação de CO<sub>2</sub> quando comparadas às plantas terrestres, e podem ser cultivadas perto de usinas termoeletricas para utilizar o CO<sub>2</sub> produzido por essas usinas como fonte de carbono.<sup>12</sup> A estratégia de utilizar as nanofibras no cultivo microalgal é alternar entre a CCS e a captura e utilização do CO<sub>2</sub>, convertendo o carbono em biomassa rica que pode ser utilizada, por exemplo, na produção de biocombustíveis. Após o Acordo de Paris em 2015,

as tecnologias de captura e utilização do CO<sub>2</sub> são consideradas melhores estratégias para redução das emissões de CO<sub>2</sub>.<sup>13</sup>

Os estudos que abordam a utilização de nanofibras associadas ao cultivo microalgal são recentes.<sup>14-17</sup> Baseado nisso, o objetivo desse capítulo é abordar as condições de produção das nanofibras eletrofiadas para adsorção de CO<sub>2</sub> e sua aplicação no cultivo microalgal. Dados científicos de resultados já obtidos no tema são apresentados, bem como as necessidades e perspectivas futuras em relação a essa tecnologia emergente de captura do CO<sub>2</sub>.

### 13.2 FIBRAS ELETROFIADAS PARA ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>

Diferentes técnicas já foram propostas visando a captação de CO<sub>2</sub> como a absorção química, destilação criogênica e separação por membrana.<sup>18,19</sup> Entretanto, a captura do CO<sub>2</sub> por adsorção apresenta vantagens frente aos outros processos, como o baixo consumo de energia, fácil regeneração do adsorvente, além de não produzir subprodutos poluentes ao meio ambiente.<sup>3,19</sup> As nanofibras apresentam características que as tornam ideais como adsorventes de CO<sub>2</sub>, incluindo elevada área superficial com locais ativos na superfície, microporos e mesoporos bem definidos, excelente resistência química e estabilidade térmica.<sup>20,21</sup>

Fatores que envolvem os parâmetros do processo, características da solução polimérica e condições ambientais, podem afetar a técnica de eletrofição (maiores detalhes no Capítulo 2). A correta manipulação desses fatores favorece a obtenção de nanofibras com morfologia e diâmetros desejados. Os parâmetros do processo incluem potencial elétrico, distância entre o coletor e o capilar e taxa de alimentação da solução. Concentração e viscosidade do polímero, condutividade da solução e tensão superficial são os parâmetros da solução. Os parâmetros ambientais compreendem a umidade relativa e a temperatura.<sup>4,22</sup>

Diversos polímeros vêm sendo utilizados para produção de nanofibras, entretanto, para adsorção de gases, as nanofibras de carbono recebem destaque. Isso porque essas nanofibras apresentam elevada área superficial específica, estruturas porosas que favorecem o processo adsorptivo, microporos e mesoporos bem definidos, elevada resistência química, estabilidade térmica e maior afinidade e atração com as moléculas de gases.<sup>4,23,24</sup> Fluoreto de polivinilideno (PVDF),<sup>6</sup> polivinilpirrolidona (PVP),<sup>21</sup> celulose,<sup>25</sup> poliestireno, polietilenoimida<sup>26</sup> são alguns polímeros utilizados para produção de nanofibras com foco na adsorção de CO<sub>2</sub> atmosférico, visando a redução deste composto poluente que é responsável pelo fenômeno de efeito estufa e consequente aquecimento global. A Tabela 13.1 apresenta alguns exemplos de nanofibras eletrofiadas aplicadas para adsorção de CO<sub>2</sub> atmosférico.

Tabela 13.1. Nanofibras eletrofiadas produzidas a partir de diferentes polímeros para aplicação na adsorção de CO<sub>2</sub> atmosférico.

Polímero	Ativação	Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Adsorção de CO <sub>2</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )	Ref.
Celulose	Ftalimida	335	5,2	25
PVDF e PVP	-	1084	5,1	27
Grafite	Hidróxido de potássio e carbonização	567	1,3	28
PAN	Ni, Co e aquecimento	40	1,5	29
Polipropileno	Radiação e aminação	2	2,9	30
PAN	Nanopartículas de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	3,7	14

Os principais grupos com forte afinidade com o CO<sub>2</sub> são COO<sup>-</sup>, CO, OH e NH<sub>2</sub>.<sup>25</sup> Dentre os precursores poliméricos utilizados para produção de nanofibras de carbono, a poliacrilonitrila (PAN) vem sendo mais utilizada por apresentar alto rendimento de carbono (56%).<sup>15,31</sup> Além disso, a PAN possui em sua composição elevada quantidade de nitrogênio, o que aumenta sua afinidade com o CO<sub>2</sub> e favorece a adsorção do gás.<sup>20</sup> Chiang *et al.*<sup>20</sup> produziram nanofibras eletrofiadas de carbono ativado com o polímero PAN para captura de CO<sub>2</sub>. Nanofibras sólidas, ocas e porosas foram preparadas utilizando o poli(metacrilato de metila) (PMMA) para gerar os poros ou núcleos. Os resultados mostraram que as nanofibras de carbono ativado com PAN ocas e porosas apresentaram maiores áreas superficiais específicas do que as sólidas e, conseqüentemente, maior é a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> nas nanoestruturas ativadas com PMMA.

Heo *et al.*<sup>6</sup> sintetizaram nanofibras de PAN e PVDF para aplicação na adsorção de CO<sub>2</sub>. Os autores realizaram processo de carbonização das nanofibras a 900 °C e posterior ativação a vapor e obtiveram desempenho de captação de CO<sub>2</sub> na ordem de 2,2 mmol g<sup>-1</sup>, a 25 °C e 1 bar. Vaz *et al.*<sup>14</sup> desenvolveram nanofibras de PAN contendo 4% m m<sup>-1</sup> de nanopartículas de óxido de ferro (NPsFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ao determinar a isoterma de adsorção de CO<sub>2</sub> pelas nanofibras, os autores obtiveram capacidade de 26,1 mmol g<sup>-1</sup> de adsorção máxima desse gás a 20 °C e 1 bar.

### 13.3 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> DE FIBRAS ELETROFIADAS

Existem diferentes métodos de avaliar a capacidade de adsorção e dessorção do CO<sub>2</sub> por materiais porosos. Zainab *et al.*<sup>21</sup> investigaram o desempenho de adsorção de CO<sub>2</sub> de nanofibras de PAN e PVP produzidas por eletrofiação e carbonizadas para ativação, utilizando TGA. Os testes de adsorção foram realizados em várias temperaturas (25, 45, 60 e 80 °C) utilizando gás CO<sub>2</sub> puro, enquanto o processo de dessorção foi realizado a 105 °C utilizando N<sub>2</sub>. As nanofibras desenvolvidas apresentaram capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> superior a 3,11 mmol g<sup>-1</sup> a 25 °C, sem perder eficiência por até 50 ciclos de adsorção/

dessorção, revelando estabilidade a longo prazo. O aumento de temperatura nos testes reduziu a capacidade de adsorção devido à interação mais fraca de moléculas de CO<sub>2</sub> e redução de locais de nitrogênio disponíveis, devido ao processo de fisissorção exotérmico.

Chiang *et al.*<sup>20</sup> utilizaram reator de leito para realizar as curvas de adsorção de CO<sub>2</sub> em nanofibras de PAN de acordo com o método ASTM D5160-95. A mistura de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> com 15% v v<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> foi injetada no reator, baseada nas composições típicas de gases de combustão não-tratados de usinas de energia com queima de carvão mineral, a 25, 40 e 55 °C. A quantificação do CO<sub>2</sub> não adsorvido na saída do reator foi realizada por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica. A regeneração do adsorvente foi realizada em atmosfera de N<sub>2</sub> a 150 °C e testes cíclicos de adsorção/dessorção foram realizados. Os autores observaram que a maior adsorção de CO<sub>2</sub> (2,95 mmol g<sup>-1</sup>) ocorre a 25 °C. Após 10 testes cíclicos de adsorção/dessorção os adsorventes mantiveram a eficiência sem degradação significativa do material.

Vaz *et al.*<sup>14</sup> avaliaram a capacidade de adsorção/dessorção de nanofibras poliméricas mantendo-as em frascos com solução aquosa contendo 350 mg L<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> dissolvido, em agitador termostático por até 210 min. Em intervalos constantes, as nanofibras foram retiradas da solução aquosa onde era realizada titulação com NaOH e indicador ácido-básico fenolftaleína, para determinar a concentração de CO<sub>2</sub> não-adsorvida. A partir desses dados foram construídas curvas cinéticas de adsorção com modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem, de Freundlich e Langmuir para ajustar os dados cinéticos. A dessorção do CO<sub>2</sub> e o reaproveitamento das nanofibras, foram avaliados por testes consecutivos em solução eluente a pH 5. Definiu-se a possibilidade de reutilização das nanofibras de PAN por até 3 ciclos sem perder a eficiência de adsorção.<sup>14</sup> As curvas de adsorção de CO<sub>2</sub> independentemente do método utilizado, mostram que as nanofibras de PAN são adsorventes promissores. As nanofibras apresentam elevada afinidade com o gás e alto desempenho em vários ciclos de operação, podendo ser reutilizadas, o que é ponto chave para aplicação industrial das nanoestruturas na captura de CO<sub>2</sub>.<sup>20</sup>

### 13.4 TECNOLOGIA DE ADSORÇÃO EM FIBRAS ELETROFIADAS

O fenômeno de adsorção é baseado na aderência de gases ou líquidos à superfície de um sólido (maiores detalhes nos Capítulos 9 e 10, respectivamente), sendo um processo utilizado para purificação de efluentes, recuperação de solutos ou separação de componentes de uma mistura, como por exemplo para captura de CO<sub>2</sub> de gases de combustão.<sup>32</sup> Uma vez que os componentes adsorvidos se concentram sobre a superfície do sólido, quanto maior a superfície maior a capacidade de adsorção. A espécie que se acumula na interface do material é denominada de adsorvato ou adsorbato e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, é denominada de adsorvente ou adsorbente.<sup>33</sup> Durante a adsorção, dois processos principais estão envolvidos: adsorção física, ou

fisissorção, e adsorção química, ou quimissorção. A fisissorção é o resultado de forças de atração fracas (van der Waals), enquanto a quimissorção envolve ligação forte entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, que pode envolver a transferência de elétrons.<sup>34</sup> Sendo assim, as estruturas químicas e físicas de um adsorvente determinam sua eficiência. As forças envolvidas na adsorção e a capacidade de dessorção são determinadas pelos grupos funcionais das estruturas químicas. As estruturas físicas, principalmente, a área superficial específica e o tamanho dos poros, determinam a acessibilidade do adsorvente para as moléculas de adsorvato.<sup>35</sup> Além disso, o adsorvente ideal para captura de CO<sub>2</sub> deve ter alta capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>, alta seletividade, rápida cinética de adsorção e dessorção; estabilidade química, térmica e mecânica; e reciclabilidade.<sup>36</sup> Neste contexto, o uso de nanofibras que possuem elevada área superficial e porosidade e, conseqüentemente, alta capacidade de adsorção e dessorção de gases, bem como a presença de grupos funcionais que podem aumentar a seletividade ao gás CO<sub>2</sub>, tem sido alvo de intensas pesquisas nessa área.<sup>14,32</sup>

### 13.4.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção determina a taxa de retenção ou liberação de um soluto em meio aquoso para a interface de um sólido.<sup>34</sup> Além disso, envolve o estudo do equilíbrio, que determina a capacidade máxima de adsorção de moléculas sobre a superfície de um sólido, e o estudo da cinética ou dinâmica do processo de adsorção. A capacidade de adsorção ( $q_x$ ), seja no equilíbrio ( $q_e$ ) ou em qualquer tempo  $t$  ( $q_t$ ), é definida pela Equação 1, onde  $C_0$ ,  $C_e$  e  $C_t$  são as concentrações inicial, no equilíbrio e ao longo do tempo do adsorbato (mg L<sup>-1</sup>), respectivamente,  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  é a massa de adsorvente (g).

$$q_x = \frac{(C_0 - C_x)V}{m} \quad (1)$$

O princípio da cinética de adsorção envolve primeiramente a transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa do material adsorvente por intermédio da camada de fluido que envolve a partícula. Esta etapa é a mais rápida durante o processo de adsorção. Em seguida, ocorre a difusão através da transferência de moléculas do fluido para o interior dos poros, sendo esta etapa mais lenta. A última etapa envolve a difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo das superfícies dos poros.<sup>33</sup>

Os modelos mais utilizados para avaliar a cinética de adsorção são os de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO).<sup>37</sup> A equação diferencial para o modelo PPO é definida de acordo com a Equação 2:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

sendo  $q_t$  e  $q_e$  as capacidades de adsorção no instante 't' e no equilíbrio, respectivamente (mg g<sup>-1</sup>), e  $k_1$  é a constante da taxa de adsorção cinética do modelo PPO (min<sup>-1</sup>). Após

integrar a equação 2, a cinética de PPO pode ser representada pela Equação 3:<sup>37</sup>

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (3)$$

onde  $q_1$  é o valor da capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) obtido através do modelo PPO.

O modelo cinético PSO inclui na mesma equação os coeficientes interno e externo de transferência de massa, e assume que a taxa de adsorção do soluto é proporcional aos locais disponíveis no adsorvente. Este modelo pode ser expresso de acordo com a Equação 4:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

onde  $k_2$  é a taxa constante do modelo PSO ( $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ ). Após integração em função do tempo, a cinética de PSO pode ser representada pela Equação 5:<sup>34</sup>

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + (t/q_2)} \quad (5)$$

### 13.4.2 Isotermas de equilíbrio

Isotermas de adsorção são curvas e/ou equações matemáticas utilizadas para descrever o comportamento da adsorção de solutos por sólidos, a temperatura constante. Essas isotermas fornecem a capacidade máxima de adsorção do adsorvente, mostrando a quantidade de soluto adsorvida pela superfície adsorvente em função da concentração de equilíbrio do soluto. A forma dessas isotermas está relacionada à porosidade do adsorvente sólido.<sup>37</sup> Conforme proposto por Brunauer, Emmett e Teller (BET),<sup>38</sup> as isotermas podem ser classificadas em cinco classes que representam o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente (Fig. 13.1).

A isoterma do tipo I apresenta um limite na capacidade de adsorção que corresponde à formação de uma camada monomolecular em adsorventes não porosos ou microporosos. As isotermas do tipo II e III descrevem a adsorção em multicamadas geralmente em adsorventes com grande variedade de tamanho de poros (macroporos). As do tipo IV são relativas à adsorção em multicamadas via condensação em mesoporos. As curvas do tipo V descrevem comportamento similar ao tipo IV, considerando interações fortes e/ou fracas entre o adsorvente e o adsorbato.<sup>39</sup>

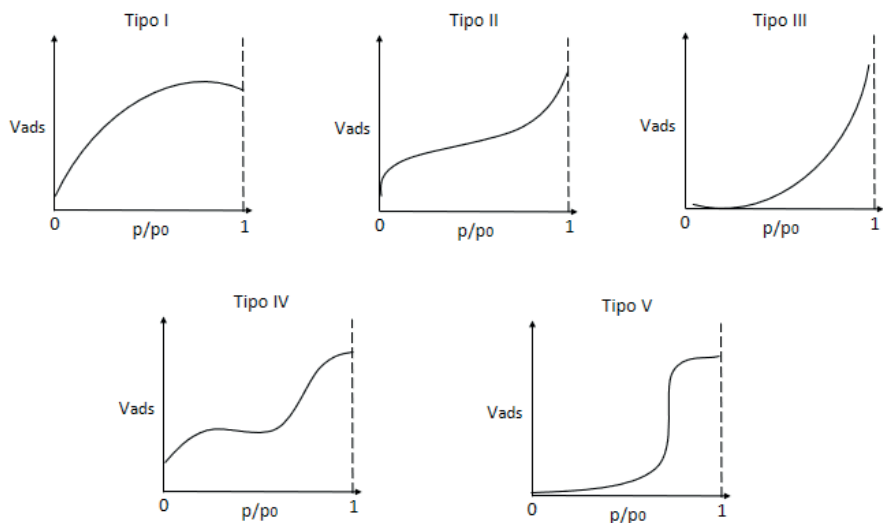


Figura 13.1. Tipos de isothermas de adsorção (Vads: volume adsorvido em cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>; p/po: pressão relativa).

Os modelos mais utilizados para descrever as isothermas de adsorção são os modelos de Langmuir e de Freundlich, devido ao potencial para prever a capacidade máxima de adsorção e descrever a dinâmica dos dados experimentais.<sup>39</sup> A isoterma de Freundlich é utilizada para descrever processos de adsorção em multicamadas com distribuição energética heterogênea de sítios ativos, acompanhado de interações entre moléculas adsorvidas.<sup>39</sup> A heterogeneidade é caracterizada pelo fator  $1/n$ , e a forma linear da isoterma de adsorção de Freundlich é representada pela Equação 6, onde  $q_e$  é a capacidade de adsorção de equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>),  $C_e$  é a concentração de equilíbrio da solução de adsorvato (mg L<sup>-1</sup>),  $k_F$  é a constante de Freundlich ((mg g<sup>-1</sup>)(L mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>) e  $1/n$  é o fator de heterogeneidade.

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

O modelo de isoterma de Langmuir assume que a adsorção ocorre em locais específicos, homogêneos e energeticamente idênticos, e baseia-se na hipótese física de que a capacidade máxima de adsorção consiste da adsorção em monocamada, na qual não há interação entre as moléculas adsorvidas.<sup>37</sup> A forma linearizada da isoterma de Langmuir é representada pela Equação 7, onde  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção na monocamada (mg g<sup>-1</sup>),  $k_L$  a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L mg<sup>-1</sup>),  $q_e$  a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>) e  $C_e$  a concentração de equilíbrio do adsorvato (mg L<sup>-1</sup>).



$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (7)$$

Outra característica importante da isoterma de adsorção de Langmuir é o fator de separação ou fator de equilíbrio ( $R_L$ ), representado pela Equação 8, utilizado para descrever a natureza favorável do processo de adsorção. Valores de  $R_L > 1$  indicam que o processo é desfavorável,  $R_L = 1$  indicam uma isoterma linear,  $0 < R_L < 1$  indicam que o processo é favorável e  $R_L = 0$  indica que o processo é irreversível.<sup>37,39</sup>

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

### 13.4.3 Análise termodinâmica

A termodinâmica de adsorção é determinada em diferentes temperaturas e concentrações através dos coeficientes de equilíbrio termodinâmico. Assim, as características de adsorção do material podem ser expressas em parâmetros termodinâmicos pelos valores de mudança da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^0$ , kJ mol<sup>-1</sup>), mudança de entalpia de adsorção ( $\Delta H^0$ , kJ mol<sup>-1</sup>) e mudança da entropia de adsorção ( $\Delta S^0$ , kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>). Estes parâmetros determinam se o processo é espontâneo e endotérmico ou exotérmico e oferecem informações sobre a heterogeneidade do adsorvente.<sup>37</sup> A variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) pode ser calculada através da Equação 9.

$$\Delta G^0 = -RT \ln(\rho K_e) \quad (9)$$

sendo  $K_e$  a constante de equilíbrio termodinâmico (L g<sup>-1</sup>), que pode ser obtida graficando  $C_e/q_e$  versus  $C_e$  e extrapolando  $C_e$  para zero (com base nos parâmetros do modelo isotérmico de melhor ajuste);  $\rho$  é a densidade da solução (g L<sup>-1</sup>); T é a temperatura (K) e R é a constante universal dos gases ideais (8,31x10<sup>-3</sup> kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>).

A energia livre de Gibbs corresponde à diferença entre a entalpia e a entropia de adsorção, a temperatura constante, conforme a Equação 10:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (10)$$

Assim, os parâmetros termodinâmicos  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$  podem ser determinados através do gráfico de Van't Hoff, ajustando os dados das equações 9 e 10 à Equação 11 e obtendo-se um coeficiente angular  $\Delta H^0/RT$  e uma intercepção  $\Delta S^0/R$ .<sup>39</sup>

$$\ln(\rho K_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (11)$$

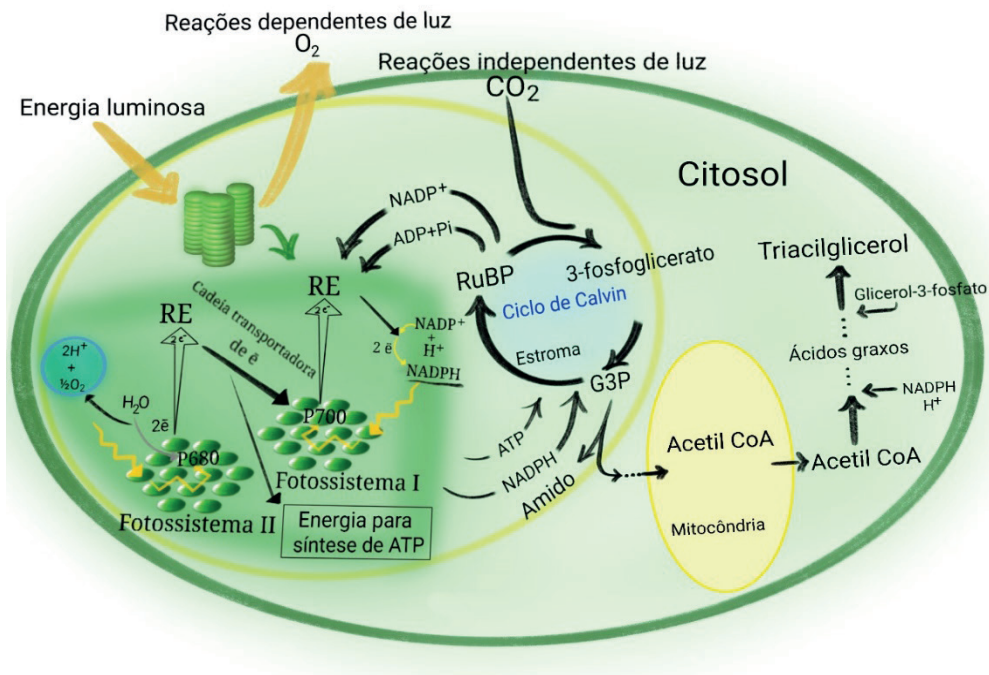
O processo de adsorção é espontâneo e favorável quando o valor de  $\Delta G^0$  é negativo. Valores positivos de  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$  confirmam a natureza endotérmica dos processos de adsorção e, o aumento da aleatoriedade e/ou rearranjos na interface sólido e líquido, respectivamente.<sup>37</sup>

## 13.5 MICROALGAS E BIOFIXAÇÃO DE CO<sub>2</sub>

Microalgas são microrganismos fotossintéticos, com extensa diversidade de espécies, que são capazes de crescer em diferentes locais na natureza, sendo encontradas em fontes de água doce ou salgada.<sup>40</sup> As microalgas, em condições adequadas, apresentam altas taxas de crescimento, necessitando de luz e CO<sub>2</sub> para realizar o processo de fotossíntese, além de alguns macronutrientes e micronutrientes.<sup>41</sup> Na fotossíntese, além de utilizarem grandes quantidades de CO<sub>2</sub>, chegam a produzir aproximadamente 50% do oxigênio atmosférico.<sup>42</sup> A biomassa resultante do cultivo microalgal apresenta ampla aplicação por ser composta por lipídios, carboidratos e proteínas.<sup>15</sup>

As microalgas podem ser cultivadas de acordo com a necessidade de obtenção de compostos específicos, com potenciais aplicações para produção de pigmentos,<sup>43</sup> cosméticos,<sup>44</sup> biocombustíveis,<sup>9</sup> ácidos graxos,<sup>45</sup> alimentos<sup>11</sup> e ração animal.<sup>46</sup> O cultivo microalgal também vem sendo utilizado como solução ambiental em processos de biorremediação.<sup>47</sup> No entanto, um dos papéis mais importantes exercido pelas microalgas é a captura e utilização de CO<sub>2</sub> atmosférico.<sup>17</sup> Esses microrganismos são significativamente eficientes na fixação de CO<sub>2</sub> pois utilizam aproximadamente 1,7 kg de CO<sub>2</sub> para produzir 1 kg de biomassa seca microalgal.<sup>48</sup>

Através do processo de fotossíntese, as microalgas utilizam CO<sub>2</sub>, água e energia luminosa para conversão em O<sub>2</sub> e biomassa. A fotossíntese possui reações que necessitam de luz, realizadas na fase clara, e outras que independem de luz, que ocorrem na fase escura (Fig. 13.2). No processo fotossintético, as microalgas quando utilizam a energia da luz, transportam elétrons da água para o NADP<sup>+</sup> (nicotinamida adenina dinucleótido fosfato) e promovem a redução deste a NADPH, no fotossistema I (complexo proteico onde ocorrem reações da fotossíntese). Concomitantemente, o O<sub>2</sub> é gerado no fotossistema II, através da oxidação da água. A síntese de ATP (adenosina trifosfato) é vinculada ao transporte de elétrons nessa cadeia. O ATP e o NADPH obtidos nas reações da fase clara, fornecem energia para que na fase escura ocorra a conversão enzimática do CO<sub>2</sub> atmosférico em carboidratos.<sup>49,50</sup>



\*RE: Receptor de elétrons

RuBP: Rubisco

G3P: gliceraldeído-3-fosfato

Figura 13.2. Fotossíntese e ciclo de Calvin que ocorrem na célula microalgal.

No ciclo de Calvin é onde ocorre a fixação do  $\text{CO}_2$ . A via completa da reação é cíclica, e nesta, seis moléculas de  $\text{CO}_2$  se convertem em uma molécula de glicose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ). Essa reação requer que seis moléculas de um intermediário com 5 carbonos (ribulose-1,5-bifosfato) sejam carboxiladas para gerar seis moléculas de um intermediário instável com seis carbonos, que se rompe para originar doze moléculas de 3-fosfatoglicerato. Dentre as doze moléculas, duas reagem entre si para produzir  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Com isso, as dez moléculas restantes são direcionadas para regenerar as seis moléculas de ribulose-1,5-bifosfato.

A condensação da ribulose-1,5-bifosfato com  $\text{CO}_2$  gera um intermediário com seis carbonos (2-carboxi-3-cetorribitol1,5-bifosfato), sendo este hidrolisado rapidamente e origina duas moléculas de 3-fosfoglicerato (a reação é catalisada pela enzima ribulose-1,5-bifosfato - rubisco). O processo de fixação ocorre com a incorporação do  $\text{CO}_2$  à molécula de 3-fosfoglicerato. As demais reações que ocorrem promovem a redução do 3-fosfatoglicerato para gerar gliceraldeído-3-fosfato. O gliceraldeído-3-fosfato pode levar à formação de  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  com seis carbonos ou a regeneração da enzima rubisco.<sup>51</sup> No cultivo de microalgas, o  $\text{CO}_2$  não absorvido pelo microorganismo reage com água e forma ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Então, o  $\text{H}_2\text{CO}_3$  é dissociado em bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) e íons  $\text{H}^+$ , onde é

possível ocorrer a dissociação do bicarbonato em íons carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ou  $\text{CO}_2$ , fato que depende do pH do meio de cultivo.<sup>52</sup>

Tendo em vista as perdas do  $\text{CO}_2$  nos cultivos microalgais, tem-se estudado maneiras de retê-lo por mais tempo no meio líquido para que a microalga consiga absorvê-lo e realizar suas funções metabólicas. Alguns estudos propõem métodos químicos de fixação de  $\text{CO}_2$ ,<sup>53</sup> porém, recentemente, alguns métodos físicos têm sido propostos.<sup>54</sup> Vaz *et al.*<sup>15</sup> avaliaram métodos físicos para o aumento de fixação de  $\text{CO}_2$  no cultivo da microalga *Chlorella fusca* LEB 111, adicionando nanofibras eletrofiadas de PAN, onde obtiveram taxa de biofixação 45% maior ( $89,2 \text{ mg L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ) e acúmulo de aproximadamente 300% em carbono no meio ( $46,6 \text{ mg L}^{-1}$ ). As microalgas do gênero *Chlorella* são potenciais biofixadoras de  $\text{CO}_2$  devido ao elevado desempenho em termos de eficiência da utilização do gás como fonte de carbono e altas taxas de crescimento.<sup>55</sup> Em especial, a espécie *Chlorella fusca* LEB 111 foi isolada de lagoas alcalinas de estabilização de usina termelétrica, o que justifica sua adaptação a elevadas concentrações de  $\text{CO}_2$ , quando relacionada à outras espécies do mesmo gênero.<sup>56,57</sup>

### 13.5.1 Condições para o cultivo microalgal

O metabolismo das microalgas é influenciado pelas condições de crescimento, sendo importante otimizar os parâmetros dos cultivos dependendo da espécie. Contudo, para se obter o acúmulo de biomoléculas desejadas, a microalga deve ser exposta a condições de estresse, promovidas por alterações na luminosidade, pH, temperatura, limitação ou privação de nutrientes e injeção de  $\text{CO}_2$ .<sup>58,59</sup> Esses fatores podem ser afetados significativamente pela configuração do fotobiorreator (FBR) utilizado, podendo alterar a produtividade de biomassa e crescimento celular.<sup>60,61</sup> A configuração do FBR precisa ser considerada, principalmente em cultivos que visam a utilização do  $\text{CO}_2$  como fonte de carbono, pois afeta a transferência do gás para o meio líquido e, conseqüentemente, a eficiência de fixação de  $\text{CO}_2$  pelas microalgas.<sup>62</sup>

Os FBR tubulares possibilitam maior distribuição da luz, e assim, maior eficiência no processo de fotossíntese quando comparados, por exemplo, aos FBR abertos do tipo *raceway* (Fig. 13.3).<sup>63</sup> FBRs tubulares devem ser construídos com materiais transparentes como vidro, plástico ou acrílico, facilitando a distribuição da luz por toda sua extensão. Esses FBRs podem alcançar 20 cm de diâmetro, visando uma elevada razão superfície/volume, resultando em produtividade de biomassa e eficiência de fixação de  $\text{CO}_2$ , significativamente maiores que em outros modelos de reatores.<sup>64</sup> A injeção de ar através de aerador, que gere bolhas gasosas menores e boa mistura, beneficia a transferência do  $\text{CO}_2$  para o interior do FBR e de  $\text{O}_2$  para fora do meio líquido.<sup>65</sup> Com relação ao oxigênio dissolvido, é importante ressaltar que reatores em sistemas *outdoor* normalmente operam em supersaturação de  $\text{O}_2$  durante o dia devido a elevada taxa de fotossíntese. Durante a noite, devido ao processo de respiração a concentração de  $\text{O}_2$  diminui.<sup>66</sup>

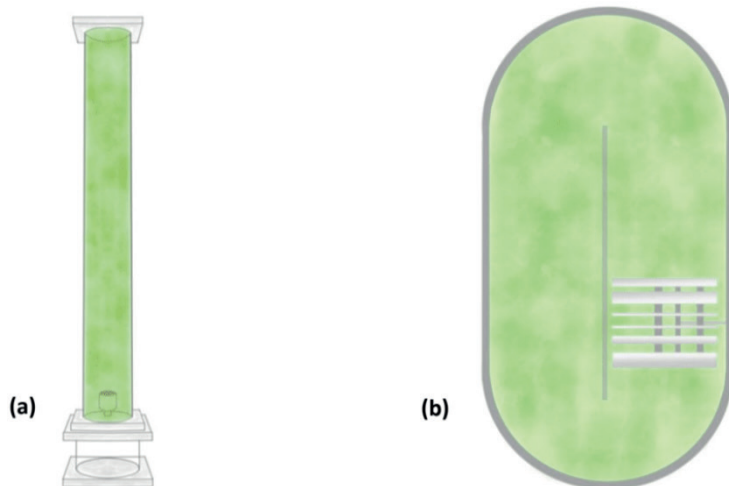


Figura 13.3. Ilustração dos modelos de fotobiorreatores: (a) tubular vertical e (b) *raceway*.

O meio de cultivo ideal para o crescimento de microalgas necessita de diversos macronutrientes e micronutrientes. Determinados macronutrientes são constituintes estruturais de membranas, biomoléculas e do meio intracelular, sendo essenciais às microalgas. Dentre estes estão o carbono, oxigênio, cálcio, enxofre, fósforo, hidrogênio, magnésio, potássio e nitrogênio. Além de serem constituintes estruturais, também regulam diversas atividades metabólicas e participam de processos que envolvem trocas de energia. Outro fator importante a se considerar são as diferentes enzimas que se encontram presentes em múltiplas vias metabólicas das microalgas. Estas necessitam de micronutrientes como o ferro, cobalto, molibdênio, zinco, manganês e cobre que participam da sua atividade e estrutura.<sup>58,59</sup>

O carbono é o principal nutriente necessário para o meio de cultivo, pois está diretamente relacionado a fotossíntese e à biossíntese de macromoléculas.<sup>45</sup> Com isso, uma concentração ideal deste nutriente promove maior produtividade de biomassa e crescimento microalgal. A fonte de carbono presente no meio de cultivo deve estar na concentração ideal para que não ocorra a limitação no crescimento das microalgas. Contudo, é necessário que a fonte de carbono seja eficientemente dissolvida no meio de cultivo, evitando perdas e sendo ao máximo absorvida pelo microrganismo.<sup>67,68</sup> Além disso, juntamente com o carbono (C), a concentração de nitrogênio (N) e a relação C/N no meio são fundamentais para a taxa de crescimento do microrganismo e geração de biocompostos desejáveis.

Cultivos heterotróficos e mixotróficos podem ser realizados com carbono proveniente de fontes como resíduos industriais, o que torna as microalgas alternativa de produção sustentável. Esses microrganismos são capazes de captar nutrientes inorgânicos e tratar águas residuais, ao promover a retirada de nitrogênio e fósforo, auxiliando também na

redução da eutrofização.<sup>69</sup> Em relação aos custos com nutrientes, 60% destes são representados pela fonte de carbono. Sendo assim, diversos estudos observaram o potencial nutricional dos resíduos industriais (ricos em C e N) quando adicionados aos meios de cultivo. Observou-se que sua utilização, além de reduzir problemas ambientais, também fornece os nutrientes que os cultivos microalgais exigem, diminuindo os custos de produção.<sup>64</sup>

A temperatura é um dos parâmetros essenciais aos cultivos microalgais para biofixação de  $\text{CO}_2$ , afetando a dissolução do carbono e mitigação de  $\text{CO}_2$ , a fisiologia celular, morfologia e concentração de biomoléculas de interesse.<sup>68</sup> O mecanismo de fixação de carbono e as atividades metabólicas são afetados por temperaturas de 16 °C ou abaixo, resultando em redução no crescimento das microalgas.<sup>70</sup> Contudo, temperaturas elevadas causam a redução na solubilidade de  $\text{CO}_2$  e inibição no metabolismo do microrganismo. Acima de 35 °C, a temperatura pode ser letal para diversas espécies por diminuir a taxa de crescimento e aumentar a fotorrespiração.<sup>55,68</sup> Temperaturas maiores que 25 °C na fase clara aumentam a taxa de crescimento, favorecendo a fotossíntese. Por outro lado, no período da noite as temperaturas mais baixas são importantes pois há aumento na taxa de respiração que gera elevado gasto de energia celular.<sup>68</sup>

A luminosidade é outro fator com impacto significativo no cultivo de microalgas, afinal a energia indispensável à fotossíntese é proveniente da luz. A fonte de luz pode ser natural (luz solar) ou artificial.<sup>71</sup> Caso a luminosidade esteja abaixo da ideal, ocorrerá menor fixação de  $\text{CO}_2$  e, conseqüentemente, baixa produção de biomassa microalgal. Contudo, o excesso de luz gera espécies reativas de oxigênio que resulta em estresse oxidativo, causando reações fisiológicas anormais que danificam proteínas importantes durante a fotossíntese, reduzindo a fixação de  $\text{CO}_2$ .<sup>72,73</sup>

O pH é o fator mais importante para a elevada eficiência de biofixação de  $\text{CO}_2$  pelas microalgas. O pH altera a dissolução dos nutrientes presentes no meio de cultivo e o modo como serão absorvidos pelos microrganismos. O valor de pH tem impacto direto na disponibilidade de elementos químicos como o carbono, que pode estar presente na forma de diversas espécies inorgânicas, como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ .<sup>74,75</sup> O  $\text{CO}_2$  livre é predominante em pH menor que 5,0, a faixa de 7,0 a 9,0 favorece que o  $\text{HCO}_3^-$  seja mais abundante e em pH maior que 9,5 o meio contém maior concentração de  $\text{CO}_3^{2-}$ .<sup>52</sup> Além disso, valor ideal de pH também é essencial para evitar a contaminação do meio de cultivo por outros microrganismos indesejáveis.<sup>76</sup> As microalgas do gênero *Chlorella*, por exemplo, possuem pH ideal entre 6,5 e 7,5, mas a cepa *Chlorella fusca* LEB 111 pode ser cultivada em pH mais básico, por ser isolada de lagoas alcalinas de estabilização de cinzas de usina termelétrica. Esse pH mais básico do meio evita a contaminação por bactérias ou microalgas eucarióticas que crescem em meios mais ácidos abaixo de 6.<sup>56,57</sup>

### 13.5.2 Adsorção de CO<sub>2</sub> em nanofibras poliméricas para o cultivo de microalgas

Nanomateriais produzidos por eletrofiação têm sido utilizados na biorrefinaria microalgal com função no acúmulo de compostos na biomassa,<sup>77</sup> processos de extração e conversão de biomoléculas,<sup>78</sup> suporte para o crescimento celular,<sup>79</sup> recuperação da biomassa,<sup>80</sup> entre outros. Nanofibras podem proporcionar maior tempo de residência do CO<sub>2</sub> no cultivo potencializando a transferência de carbono, minimizando as perdas para a atmosfera e aumentando a biofixação pelas microalgas. Em consequência, pode ocorrer o incremento na produtividade de biomassa e biomoléculas de interesse comercial como lipídios e proteínas.<sup>16,17</sup> Poucos são os estudos que relatam a aplicação das nanofibras como adsorventes de CO<sub>2</sub> no cultivo de microalgas. No entanto, os resultados descritos na literatura até o momento apresentam respostas positivas na aplicação desses nanomateriais na área de bioprocessos (Fig. 13.4).

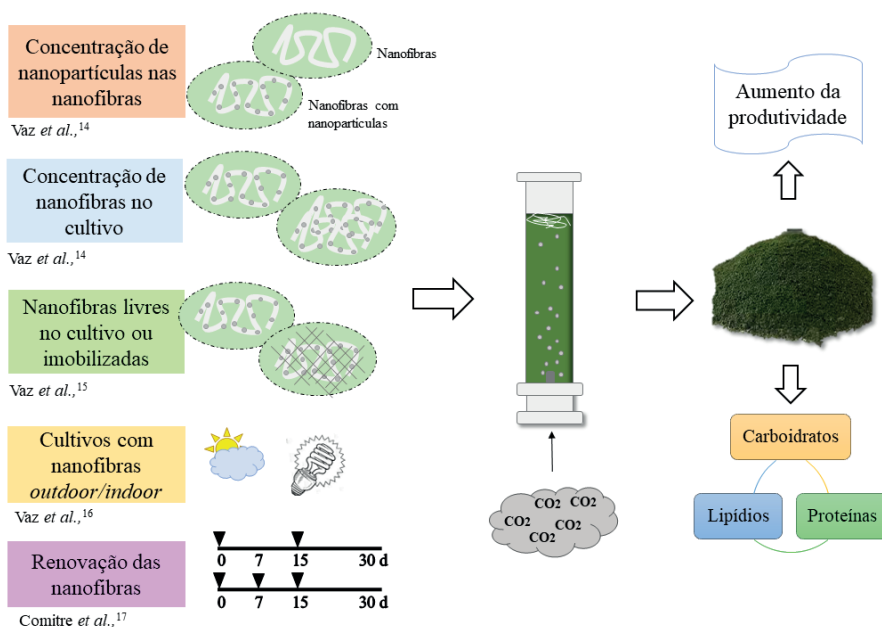


Figura 13.4. Estudos aplicando nanofibras eletrofiadas em cultivos de microalgas.

Váz et al.<sup>14</sup> desenvolveram pela técnica de eletrofiação nanofibras de PAN contendo nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NPsFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com potencial de aumentar a biofixação de CO<sub>2</sub> pela microalga *Chlorella fusca* LEB 111. Os autores avaliaram a concentração de PAN em DMF (5, 10 e 15% m v<sup>-1</sup>) ideal para a produção das nanofibras, além da concentração de NPs de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adicionada na solução (0 a 10 % m v<sup>-1</sup>). Utilizando a técnica de eletrofiação, os autores avaliaram o diâmetro do capilar (0,45 a 0,80 mm), distância do capilar ao coletor (entre 100 e 140 mm), potencial elétrico (entre 15 e 25 kV) e taxa de alimentação da solução

polimérica (entre 100 e 2000  $\mu\text{L h}^{-1}$ ). A temperatura ambiente foi mantida entre 20 e 23 °C e a umidade relativa do ar entre 50 e 58%. As condições ideais de produção das nanofibras foram: 10%  $\text{m v}^{-1}$  PAN/DMF, potencial elétrico de 25 kV, taxa de alimentação da solução de 500  $\mu\text{L h}^{-1}$ , distância de 140 mm entre capilar e coletor e diâmetro do capilar de 0,70 mm, obtendo-se diâmetro médio das nanofibras de 689 nm. A adição de 2 e 4%  $\text{m m}^{-1}$  de NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  reduziu o diâmetro das nanofibras para 480 nm e 434 nm, respectivamente, sem formação de grânulos. A adição de 6%  $\text{m m}^{-1}$  de NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou mais, resultou no aumento do diâmetro devido à aglomeração das nanopartículas ao longo da estrutura das nanofibras. A adição de 4%  $\text{m m}^{-1}$  de NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aumentou a área superficial das nanofibras de 4,9 para 13,8  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , formando mais sítios de adsorção no nanomaterial, e incrementou 33% o número de poros comparado às nanofibras sem nanopartículas. As nanofibras com 4%  $\text{m m}^{-1}$  de NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apresentaram capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$  de 164,2  $\text{mg g}^{-1}$  e, de acordo com o modelo de Langmuir, pode atingir uma capacidade máxima de adsorção de 1149,3  $\text{mg g}^{-1}$ . Essas nanofibras podem ser reutilizadas por até três ciclos de adsorção/dessorção com mínima perda da eficiência, sendo que no quarto ciclo a redução é de 81,8%.<sup>14</sup> Sendo assim, nanofibras de PAN com 4%  $\text{m m}^{-1}$  de NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,5  $\text{g L}^{-1}$ ) foram adicionadas em cultivos de *Chlorella fusca* LEB 111 realizados em fotobiorreatores (*erlenmeyers*) de 0,5 L com 15%  $\text{v v}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$  comercial injetado durante 1  $\text{min h}^{-1}$ , na fase clara. A taxa de biofixação de  $\text{CO}_2$ , concentração e produtividade de biomassa aumentaram em relação aos cultivos sem nanofibras (58, 37 e 57%, respectivamente). A concentração de carbono dissolvido nos cultivos com nanofibras foi menor (7,2  $\text{mg L}^{-1}$ ) em relação ao cultivo sem nanofibras (21,7  $\text{mg L}^{-1}$ ) devido à adsorção do  $\text{CO}_2$  nas nanoestruturas. A retenção do gás nas nanofibras minimiza as perdas para a atmosfera tornando-o disponível por mais tempo para a microalga que apresenta aumento no crescimento.<sup>14</sup>

Em outro trabalho, Vaz *et al.*<sup>15</sup> avaliaram a adição de mantas de nanofibras de PAN/NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  livres e imobilizadas em suporte de tela de aço inoxidável de malha 200. Os cultivos foram realizados com a microalga *Chlorella fusca* LEB 111 em fotobiorreatores (*erlenmeyers*) de 0,5 L com adição de 15%  $\text{v v}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$  injetado por 1  $\text{min h}^{-1}$ , na fase clara, durante 5 dias. A concentração de 0,3 e 0,5  $\text{g L}^{-1}$  de nanofibras não imobilizadas apresentaram melhores resultados de taxa de biofixação de  $\text{CO}_2$  (175 e 216  $\text{mg L}^{-1} \text{d}^{-1}$ , respectivamente) e concentração de biomassa (671 e 794  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente), em comparação com os cultivos com 0 e 0,1  $\text{g L}^{-1}$  de nanofibras. Ainda, segundo os autores, os parâmetros cinéticos obtidos para os testes com 0,5  $\text{g L}^{-1}$  de nanofibras livres foram melhores que os obtidos na mesma concentração para nanofibras imobilizadas. Isso porque a malha de aço dificulta o contato entre as nanofibras e a microalga, reduzindo o acesso ao  $\text{CO}_2$  adsorvido. No cultivo com as nanofibras livres, a concentração de carbono inorgânico dissolvido foi maior (14,5  $\text{mg L}^{-1}$ ) do que o valor observado no cultivo com as nanofibras imobilizadas (7,4  $\text{mg L}^{-1}$ ), mostrando que o contato direto entre o microrganismo e as nanoestruturas facilita a dessorção do  $\text{CO}_2$  e sua subsequente utilização. Neste



estudo, os autores também realizaram cultivos com mantas não imobilizadas nas mesmas condições dos cultivos anteriores, durante 15 dias. Nos cultivos com 0,1 e 0,3 g L<sup>-1</sup> de nanofibras, a microalga apresentou maior concentração de biomassa (883 e 943 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente) e taxa de biofixação de CO<sub>2</sub> (89 e 92 mg L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>, respectivamente). Como os resultados não apresentaram diferença estatística significativa, os autores optaram por utilizar a concentração de 0,1 g L<sup>-1</sup> de nanofibras nos cultivos microalgais, considerada economicamente mais viável.<sup>15</sup>

Em escala industrial, para redução de custos ou para facilitar a instalação, os cultivos microalgais são realizados geralmente em ambiente externo (*outdoor*). Esse tipo de instalação não tem custos com iluminação e controle de temperatura pois utiliza as condições ambientais. No entanto, a variação dessas condições pode afetar os cultivos microalgais e a utilização do CO<sub>2</sub> pelo microrganismo.<sup>74</sup> Assim, Vaz *et al.*<sup>16</sup> compararam a utilização de nanofibras com NPs de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para adsorção de CO<sub>2</sub> em cultivos *indoor* (condições controladas) e *outdoor* (com luz e temperaturas não controladas) em fotobiorreatores tubulares de 1,8 L. As nanofibras foram adicionadas nas concentrações de 0,1, 0,3 e 0,5 g L<sup>-1</sup> com injeção de 15% v v<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> durante 1 min h<sup>-1</sup> na fase clara, por 15 dias. Tanto nos cultivos *indoor* quanto *outdoor* a concentração de 0,1 g L<sup>-1</sup> de nanofibras apresentou melhores resultados de crescimento e biofixação de CO<sub>2</sub>, de modo que a concentração de material adsorvente utilizada pode ser reduzida. Os cultivos *outdoor* apresentaram maior produção de biomassa devido à maior irradiância e, conseqüente, maior taxa de fotossíntese. De acordo com os autores, o decréscimo do pH e aumento do carbono inorgânico dissolvido após o 8º dia nos cultivos *outdoor* indicam exaustão da capacidade de adsorção das nanofibras que começam a dessorver mais gás que a demanda do cultivo.

Baseado na limitação da capacidade de adsorção do CO<sub>2</sub> pelas nanofibras de PAN/ NPs de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Comitre *et al.*<sup>17</sup> avaliaram a renovação das nanoestruturas no cultivo de *Chlorella fusca* LEB 111. As nanofibras (0,1 g L<sup>-1</sup>) foram adicionadas no primeiro dia de cultivo e mantidas até o final, renovadas uma única vez no 7º ou 15º dias de cultivo, ou renovadas duas vezes, no 7º e 15º dias de cultivo. A renovação foi realizada removendo-se as nanofibras adicionadas no início dos cultivos com auxílio de pinça e substituindo-as por novas nanofibras com a mesma concentração inicial. A taxa de biofixação de CO<sub>2</sub> aumentou quase 60% nos cultivos com renovação no 7º dia e mais de 90% nos cultivos com dupla renovação, em relação aos cultivos sem nanofibras. Os autores observaram que a renovação de nanofibras também possibilita maior concentração de biomassa final em relação ao cultivo sem nanofibras, chegando a aumentar 86% com renovação dupla. A adição de nanofibras aumenta a disponibilidade de CO<sub>2</sub> devido à adsorção do gás pelas nanofibras e dessorção gradual, aumentando o tempo que o carbono está disponível para a microalga. Além disso, a dupla renovação das nanofibras promove o incremento na concentração de proteínas, carboidratos e lipídios da biomassa de *Chlorella fusca* LEB 111, que pode ser utilizada na produção de biocombustíveis como biogás, bioetanol e biodiesel.

A utilização de nanofibras poliméricas como adsorventes de CO<sub>2</sub> no cultivo microalgal é alternativa para aumentar a transferência de gás para o meio líquido, o tempo de contato entre a microalga e o CO<sub>2</sub> e o consumo de carbono pelos microrganismos. O gás adsorvido pode ser gradativamente dessorvido no meio, conforme a demanda das microalgas, através dos gradientes de pH, minimizando perdas para a atmosfera. Em adição, as nanofibras podem ser facilmente separadas do cultivo microalgal e podem ser reutilizadas.<sup>16,17,54</sup>

### 13.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

As nanofibras poliméricas eletrofiadas são materiais adsorventes potenciais para a captura e armazenamento de CO<sub>2</sub>, devido às suas características estruturais como elevada área de superfície em relação ao volume, estrutura porosa ideal, propriedades mecânicas e térmicas aceitáveis, funcionalidade ajustável e potencial para aumento de escala do processo de produção. Além disso, esses nanomateriais apresentam alta difusão e interação com o gás CO<sub>2</sub> em função do polímero e mudança dos grupos funcionais nas nanofibras pela adição de nanopartículas. Dessa forma, o desenvolvimento e aplicação dessa nova tecnologia de nanofibras poliméricas com nanopartículas como adsorventes de CO<sub>2</sub> no cultivo de microalgas tem potencial promissor para maximizar a transferência do gás na interface gás-líquido. Assim, o aumento da quantidade de carbono inorgânico dissolvido e do tempo de contato entre o CO<sub>2</sub> e as microalgas promovido pelas nanofibras resulta em maior biofixação de CO<sub>2</sub> por estes microrganismos. Esses materiais adsorventes, além de aumentarem a fixação do gás, também promovem o aumento da produção de biomassa e/ou biocompostos de alto valor agregado (por exemplo, carboidratos e lipídios) que podem ser utilizados em diversas aplicações, tais como para produção de biocombustíveis e/ou biopolímeros. Além disso, há a redução dos problemas associados ao aumento de gases na atmosfera, como o efeito estufa e o aquecimento global. No entanto, estudos sobre a utilização dessas nanoestruturas como materiais adsorventes de CO<sub>2</sub> no cultivo de microalgas são recentes, sendo necessárias mais pesquisas sobre a utilização e/ou interação dessas nanoestruturas com os microrganismos, com produtos obtidos da biomassa microalgal e/ou bioprocessos a longo prazo.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) Código Financeiro 001, o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), o Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovação e Comunicação (MCTIC), a Fundação de Amparo à pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e ao Projeto CAPES-Print FURG pelo apoio a este estudo.

## REFERÊNCIAS

1. <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>, accessed in September 2021.
2. Iugai, I. A.; Steksova, Y. P.; Vedyagin, A. A.; Mishakov, I. V.; Bauman, Y. I.; Belyy, V. A.; Daniloviche, D. P.; Krivoshapkinaad, E. F.; Krivoshapkin, P. V.; *Surf. Coat. Technol.* **2020**, 400, 126208.
3. Fouladi, N., Makarem, M. A., Sedghamiz, M. A., Rahimpour, H. R. In *Advances in Carbon Capture*; Rahimpour, M. R.; Farsi, M.; Makarem, M. A. eds.; Woodhead Publishing, 2020.
4. Awad, R.; Mamaghani, A. H.; Boluk, Y.; Hashisho, Z.; *Chem. Eng. J.* **2021**, 410, 128412.
5. Wang, X.; Li, B. In *Electrospun Nanofibers for Energy and Environmental Applications*; Springer, Berlin, Heidelberg, 2014, pp. 249.
6. Heo, Y. J.; Zhang, Y.; Rhee, K. Y.; Park, S. J.; *Compos. B. Eng.* **2019**, 156, 95.
7. Širc, J.; Hobzova, R.; Kostina, N.; Munzarová, M.; Jukličková, M.; Lhotka, M.; Kubinová, S.; Zajícová, A.; Michálek, J.; *J. Nanomater.* **2012**, 2012, 1.
8. Costa, J. A. V.; Morais, M. G.; *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 2.
9. Maia, J. L.; Cardoso, J. S.; Mastrantonio, D. J. S.; Bierhals, C. K.; Moreira, J. B.; Costa, J. A. V.; Morais, M. G.; *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, 165, 2739.
10. Cassuriaga, A. P. A.; Moraes, L.; Morais, M. G.; Costa, J. A. V.; *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, 158, 875.
11. Lucas, B. F.; Costa, J. A. V.; Brunner, T. A.; *J. Food Prod. Mark.* **2021**, 27, 1.
12. Valdovinos-García, E. M.; Barajas-Fernández, J.; Olán-Acosta, M. D. L. Á.; Petriz-Prieto, M. A.; Guzmán-López, A.; Bravo-Sánchez, M. G.; *Energies.* **2020**, 13, 413.
13. Kanjilal, B., Nabavinia, M., Masoumi, A., Savelski, M., Noshadi, I. In *Advances in Carbon Capture*; Rahimpour, M. R.; Farsi, M.; Makarem, M. A. eds.; Woodhead Publishing, 2020.
14. Vaz, B.S.; Costa, J.A.V.; Morais, M.G.; *Bioresour. Technol.* **2019**, 273, 592.
15. Vaz, B. S.; Mastrantonio, D. J. S.; Costa, J. A. V.; Morais, M. G.; *Bioresour. Technol.* **2019**, 287, 121406.
16. Vaz, B. S.; Costa, J. A. V.; Morais, M. G.; *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, 151, 1332.
17. Comitre, A. A.; Vaz, B. S.; Costa, J. A. V.; Morais, M. G.; *Bioresour. Technol.* **2021**, 321, 124452.
18. Choi, S.; Drese, J. H.; Jones, C. W.; *Chem. Inform.* **2009**, 2,796.
19. Petrovic, B.; Gorbounov, M.; Soltani, S. M.; *Micropor. Mesopor. Mat.* **2020**, 110751.
20. Chiang, Y. C.; Huang, C. C.; Chin, W. T.; *Appl. Sci.* **2021**, 11, 7724.

21. Zainab, G.; Babar, A. A.; Ali, N.; Aboalhassan, A. A.; Wang, X.; Yu, J.; Ding, B.; (2020). *J. Colloid Interf. Sci.* **2020**, 561, 659.
22. Bhardwaj, N.; Kundu, S. C.; *Biotechnol. Adv.* **2010**, 28, 325.
23. Gracia-Espino, E., López-Urías, F., Terrones, H., Terrones, M. In: *Novel Carbon Adsorbents*. Elsevier Ltd, p. 3-34, 2012.
24. Hong, S. M.; Kim, S. H.; Jeong, B. G.; Jo, S. M.; Lee, K. B.; *RSC Advances*, **2014**, 4, 58956.
25. Sepahvand, S.; Jonoobi, M.; Ashori, A.; Gauvin, F.; Brouwers, H. J. H.; Oksman, K.; Yu, Q.; *Carbohydr. Polym.* **2020**, 230, 115571.
26. Dolanský, J.; Demel, J.; Mosinger, J.; *J. Mater. Sci.* **2019**, 54, 2740.
27. Ma, S.; Wang, Y.; Liu, Z.; Huang, M.; Yang, H.; Xu, Z. L.; *Chem. Eng. Sci.* **2019**, 205, 181.
28. Meng, L. Y.; Park, S. J.; *J. Colloid Interf. Sci.* **2010**, 352, 498.
29. Iqbal, N.; Wang, X.; Babar, A. A.; Yu, J.; Ding, B.; *J. Colloid Interf. Sci.* **2016**, 476, 87-93.
30. Abbasi, A.; Nasef, M. M.; Kheawhom, S.; Faridi-Majidi, R.; Takeshi, M.; Abouzari-Lotf, E.; Choong, T.; *Radiat. Phys. Chem.* **2019**, 156, 58.
31. Nataraj, S. K.; Yang, K. S.; Aminabhavi, T. M.; *Prog. Polym. Sci.* **2012**, 37, 487.
32. Gargiulo, N.; Pepe, F.; Caputo, D.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, 14, 1811.
33. Ruthven, D. M.; *Principles of Adsorption and Adsorption Process*, New York: John Wiley & Sons, 1984.
34. Kajjumba, G. W.; Emik, S.; Ongen, A.; Ozcan, H. K.; Aydin, S.; *Adv. Sorption Process. Appl.* 2019, 1.
35. Li, W.; Bingnan, M.; Yang, Y.; *Bioresour. Technol.* **2019**, 277, 157.
36. Wilcox, J.; Haghpanah, R.; Rupp, E. C.; He, J.; Lee, K. *Annu. Ver. Chem. Biomol. Eng.* **2014**, 5, 479.
37. Patel, S.; Hota, G.; *RSC Adv.* **2016**, 6, 15402.
38. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. J.; *Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
39. Edet, U. A.; Ifelebuegu, A. O.; *Process.* **2020**, 8, 665.
40. Linares, L. C. F.; Montoya, J. M.; Oropeza, A. M.; Corona, J.A. B. *Revista Ra Ximhai.* **2012**, 8, 101.
41. Nigam, P. S.; Singh, A.; *Prog. Energy Combust. Sci.* **2011**, 37, 52.
42. Singh, A.; Nigam, P. S.; Murphy, J. D.; *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 26.

43. Duarte, J. H.; Souza, C. O.; Druzian, J. I.; Costa, J. A. V.; *Bioresour. Technol.* **2019**, 280, 511.
44. Morocho-Jácome, A. L.; Ruscinc, N.; Martinez, R. M.; de Carvalho, J. C. M.; Santos de Almeida, T.; Rosado, C.; Costa, J. G.; Velasco, M. V. R.; Baby, A. R.; *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2020**, 104, 9513.
45. Rosa, A. P. C.; Moraes, L.; Morais, E. G.; Costa, J. A. V.; *Braz. Arch. Biol. Technol.* **2020**, 63, e20180534.
46. Molino, A.; Iovine, A.; Casella, P.; Mehariya, S.; Chianese, S.; Cerbone, A.; Musmarra, D. *Int. J. Environ.*, **2018**, 15, 2436.
47. Cardoso, L. G.; Duarte, J. H.; Costa, J. A. V.; Assis, D. J.; Lemos, P. V. F.; Druzian, J. I.; Souza, C. O.; Nunes, I. L.; Chinalia, F. A.; *Bioenergy. Res.*, **2021**, 14, 254.
48. Ghayal, M. S.; Pandya, M. T.; *Energy Procedia.* **2013**, 32, 242.
49. Perrine, Z.; Negi, S.; Sayre, R. T.; *Algal Res.* **2012**, 1, 134.
50. Xu, X.; Gu, X.; Wang, Z.; Shatner, W.; Wang, Z.; *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2019**, 110, 65.
51. Yang, B.; Liu, J.; Ma, X.; Guo, B.; Liu, B.; Wu, T.; Jiang, Y.; Chen, F.; *Biotechnol. Biofuels.* **2017**, 10, 229.
52. Teramura, K.; Hori, K.; Terao, Y.; Huang, Z.; Iguchi, S.; Wang, Z.; Asakura, H.; Hosokawa, S.; Tanaka, T.; *J. Phys. Chem. C.* **2017**, 121, 8711.
53. Rosa, G. M.; Morais, M. G.; Costa, J. A. V.; *Bioresour. Technol.* **2019**, 273, 627.
54. Morais, M. G.; Vargas, B. P.; Vaz, B. S.; Cardias, B. B.; Costa, J. A. V.; *Clean Technol. Environ. Policy.*, **2021**, 1, 1.
55. Zhao, B.; Su, Y.; *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2014**, 31, 121.
56. Duarte, J. H.; Morais, E. G.; Radmann, E. M.; Costa, J. A. V.; *Bioresour. Technol.* **2017**, 234, 472-475.
57. Radmann, E. M.; Camerini, F. V.; Santos, T. D.; Costa, J. A. V.; *Energy Conver. Manag.* **2011**, 52, 3132-3136.
58. Daneshvar, E.; Santhosh, C.; Antikainen, E.; Bhatnagar, A.; *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, 6, 1848.
59. Morais, M. G.; Vaz, B. S.; Morais, E. G.; Costa, J. A. V.; *Biomed Res. Int.* **2015**, 2015, 1.
60. Cañedo, J. C. G.; Lizárraga, G. L. L. In *Algae - Organisms For Imminent Biotechnology*, Nooruddin T.; Dharumadurai D., eds.; IntechOpen, 2016.
61. Kumar, A.; Ergas, S.; Yuan, X.; Sahu, A.; Zhang, Q.; Dewulf, J.; Malcata, F. X.; Langenhove, H.; *Trends Biotechnol.* **2010**, 28, 371.
62. Li, S.; Luo, S.; Guo, R.; *Bioresour. Technol.* **2013**, 136, 267.

63. Bezerra, R. P.; Matsudo, M. C.; Sato, S.; Perego, P.; Converti, A.; Carvalho, J. C. M.; *Biomass Bioenergy*, **2012**, *37*, 309.
64. Eboka, A. C. E.; Inambao, F. L.; *Appl. Energy*. **2017**, *195*, 1100-1111.
65. Morweiser, M.; Kruse, O.; Hankamer, B.; Posten, C.; *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2010**, *87*, 1291.
66. Rossi, S.; Casagli, F.; Mantovani, M.; Mezzanotte, V.; Ficara, E.; *Bioresour. Technol.* **2020**, *305*, 122995.
67. Lee, E.; Jalalizadeh, M.; Zhang, Q.; *Algal Res.* **2015**, *12*, 497.
68. Okoro, V.; Azimov, U.; Munoz, J.; Hernandez, H. H.; Phan, A. N.; *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2019**, *115*, 109364.
69. Yang, J.; Xu, M.; Zhang, X.; Hu, Q.; Sommerfeld, M.; Chen, Y.; *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 159.
70. Ras, M.; Steyer, J. P.; Bernard, O.; *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2013**, *12*, 153.
71. Wang, S. K.; Stiles, A. R.; Guo, C.; Liu, C. Z.; *Eng. Life Sci.* **2014**, *14*, 550.
72. Morales, M.; Sánchez, L.; Revah, S.; *FEMS Microbiol. Lett.* **2018**, *365*, 1.
73. Seo, S-H.; Há, J-S.; Yoo, C.; Srivastava, A.; Ahn, C-Y.; Cho, D-H.; La, H-J.; Han, M-S.; Oh, H-M. *Bioresour. Technol.* **2017**, *244*, 621.
74. Moraes, L.; Rosa, G. M.; Cara, I. M.; Santos, L. O.; Morais, M. G.; Grima, E. M.; Costa J. A. V.; Fernández, F. A. *Bioprocess Biosyst. Eng.* **2020**, *43*, 1823.
75. Kassim, M. A.; Meng, T. K.; *Sci. Total Environ.* **2017**, *584*, 1121.
76. Luche, D. E. D.; Gonçalves, B. C. M.; Silva, M. B.; *Rev. Biociênc.* **2019**, *25*, 31.
77. Pham, T. L.; *J. Chem.* **2019**, *2019*, 1.
78. Bai, R.; Silaban, A. G.; Gutierrez-Wing, M. T.; Benton, M. G.; Negulescu, I. I.; Rusch, K. A.; *Chem. Eng. J.* **2013**, *225*, 100.
79. Großerhode, C.; Wehlage, D.; Grothe, T.; Grimmelsmann, N.; Fuchs, S. C.; Hartmann, J.; Mazur, P.; Reschke, V.; Siemens, H.; Rattenholl, A.; Homburg, S. V.; Ehrmann, A.; *AIMS Bioeng.* **2017**, *4*, 376.
80. Nawi, N. I. M.; Halim, N. S. A.; Lee, L. C.; Wirzal, M. D. H.; Bilad, M. R.; Nordin, N. A. H.; Putra, Z. A.; *Polymers.* **2020**, *12*, 252.

## SOBRE OS AUTORES



**MICHELE GREQUE DE MORAIS:** Engenheira de Alimentos (2003) pela Universidade Federal do Rio Grande (FURG), mestre (2006) e doutora (2008) em Engenharia e Ciência de Alimentos pela FURG. Desenvolveu parte de sua Tese no Desenvolvimento de Nanofibras na Philipps-Universität Marburg, na Alemanha. Realizou Pós-Doutorado no Scripps Institution of Oceanography (SIO) na University of California - San Diego (UCSD). Atualmente é professora na FURG ministrando as disciplinas de Microbiologia e Nanobiotecnologia do curso de Engenharia Bioquímica. Está como Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos (2021-2022) e docente permanente, onde ministra as disciplinas de Microbiologia de Alimentos e Engenharia de Nanofibras. Publicou artigos em periódicos especializados, patenteou processos e produtos, capítulos de livro e trabalhos em anais de eventos nos temas nanobiotecnologia, microalgas e bioprodutos extraídos da biomassa. Atua na área de Ciência de Alimentos com ênfase em Engenharia de Alimentos/Biotecnologia.

<http://lattes.cnpq.br/8432100863170177>



**BRUNA DA SILVA VAZ:** Engenheira de Alimentos formada pela Universidade Federal do Pampa (2012), Mestre (2014) e Doutora (2019) em Engenharia e Ciência de Alimentos pelo Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal de Rio Grande (FURG). Foi Professora Substituta no curso de Engenharia Bioquímica da FURG, onde ministrou as disciplinas de Biomateriais, Introdução a Bioprocessos Industriais e Reatores Bioquímicos. Atualmente é Professora voluntária na Escola de Química e Alimentos, e Pesquisadora, junto ao Laboratório de Engenharia Bioquímica e Laboratório de Microbiologia e Bioquímica, na FURG. Tem experiências nas áreas de Engenharia, Ciência e Tecnologia de Alimentos com ênfase em Bioprocessos, trabalhando em temas como biopolímeros, biofixação de dióxido de carbono, cultivo de microalgas e nanotecnologia.

<http://lattes.cnpq.br/1578252684672926>



**BRUNA BARCELOS CARDIAS:** Engenheira Bioquímica (Universidade Federal do Rio Grande-FURG). Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos (FURG). Doutora em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia (Universidade Federal do Paraná - UFPR). Período de doutorado sanduíche (CNPq) com o grupo de Biotecnologia de Microalgas Marinas na Universidad de Almería-Espanha (2020/2021). Experiência com cultivo de microalgas para biofixação de  $\text{CO}_2$  e obtenção de bioprodutos a partir de diferentes tecnologias (uso de absorvente químicos, aplicação de campos magnéticos, desenvolvimento e adição de nanofibras poliméricas).  
<http://lattes.cnpq.br/8947042734845470>



**ALLANA ARCOS COMITRE:** Engenheira Bioquímica (Universidade Federal do Rio Grande-FURG) contemplada com bolsa do Santander Universidades no projeto de mobilidade acadêmica, a qual cursou período sanduíche da graduação em Portugal durante 6 meses. Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos (FURG). Experiência em bioprocessos, ciência de alimentos, cultivo microalgal, e nanotecnologia aplicada a adsorção de  $\text{CO}_2$  e biossíntese de nanopartículas  
<http://lattes.cnpq.br/6508445855779289>



**THAYS ARPINO RASIA:** Engenheira Bioquímica (Universidade Federal do Rio Grande-FURG). Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos (FURG). Atualmente doutoranda no programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos (FURG). Experiência com cultivo de microalgas para biofixação de  $\text{CO}_2$  e geração de macromoléculas a partir de campos magnéticos e diodos emissores de luz com diferentes comprimentos de onda.  
<http://lattes.cnpq.br/7764398382753165>





**JORGE ALBERTO VIEIRA COSTA:** Engenheiro de Alimentos (1984) pela Universidade Federal do Rio Grande (FURG) e Doutor em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas em 1996. Realizou Pós-Doutorado no Scripps Institution of Oceanography (SIO) na University of California - San Diego (UCSD). Atualmente é Professor Titular da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), orientador no programa de pós-graduação em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia da Universidade Federal do Paraná, e bolsista produtividade em pesquisa 1-B. Foi coordenador do Programa de pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos e coordenador dos cursos de Engenharia de Alimentos, Engenharia Química e Engenharia Bioquímica. Publicou mais de 300 artigos em periódicos especializados, capítulos de livro, patenteou processos e produtos, e publicou mais de 800 trabalhos em anais de eventos nas áreas de Ciência e Tecnologia de Alimentos com ênfase no cultivo de microalgas. <http://lattes.cnpq.br/4902886245155081>