

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JULCELLY DAYARA DE OLIVEIRA HENRIQUES

**AValiação DA SEPARAÇÃO DE MICROALGAS *Acutodesmus obliquus*
A PARTIR DE MEMBRANAS CERÂMICAS INCORPORADAS COM
AGENTES POROGÊNICOS**

CURITIBA

2017

JULCELLY DAYARA DE OLIVEIRA HENRIQUES

**AVALIAÇÃO DA SEPARAÇÃO DE MICROALGAS *Acutodesmus obliquus*
A PARTIR DE MEMBRANAS CERÂMICAS INCORPORADAS COM
AGENTES POROGÊNICOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Química ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Setor de Tecnologia da
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Bruno Vieira.

Co-orientador: Prof. Dr. André Bellin Mariano.

CURITIBA

2017

H519a Henriques, Julcelly Dayara de Oliveira
Avaliação da separação de microalgas *Acutodesmus obliquus* a partir de
membranas cerâmicas incorporadas com agentes porogênicos / Julcelly
Dayara de Oliveira Henriques. – Curitiba, 2017.
118 f ; il. color : 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.

Orientador: Rafael Bruno Vieira – Co-orientador: André Bellin Mariano
Bibliografia: p. 110-117.

1. Filtração por membranas. 2. Membranas filtrantes. 3. Microalgas. 4.
Separação (Tecnologia). I. Universidade Federal do Paraná. II. Vieira, Rafael
Bruno. III. Mariano, André Bellin . IV. Título.

CDD: 660.28



**ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO
GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**

No dia vinte e tres de Fevereiro de dois mil e dezessete às 09:30 horas, na sala Auditório I, Prédio da Engenharia Química - Centro Politécnico, foram instalados os trabalhos de arguição da mestranda **JULCELLY DAYARA DE OLIVEIRA HENRIQUES** para a Defesa Pública de sua dissertação intitulada **Avaliação da separação de microalgas *Acutodesmus obliquus* a partir de membranas cerâmicas incorporadas com agentes porogênicos**. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: RAFAEL BRUNO VIEIRA (UFPR), MAGNO JOSÉ ALVES (UNIFESP), MARCELO KAMINSKI LENZI (UFPR). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra a discente, para que a mesma expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. A aluna respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais e, depois, solicitou que os presentes e a mestranda deixassem a sala. A Banca Examinadora, então, reuniu-se sigilosamente e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela Aprovação da aluna. A mestranda foi convidada a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, RAFAEL BRUNO VIEIRA, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

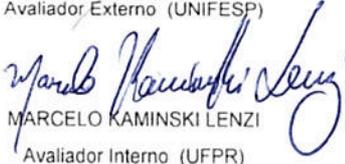
CURITIBA, 23 de Fevereiro de 2017.


RAFAEL BRUNO VIEIRA

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


MAGNO JOSÉ ALVES

Avaliador Externo (UNIFESP)


MARCELO KAMINSKI LENZI

Avaliador Interno (UFPR)

AGRADECIMENTOS

À Deus que me concedeu o dom da vida, que sempre me amparou nas adversidades e me possibilitou cumprir mais uma etapa da minha vida.

Aos meus pais Julmar e Celi, e ao meu irmão Stênyo, por todo o apoio, carinho, compreensão, e por estarem tão presentes apesar da distância.

À todos os meus familiares que sempre me ajudaram orando por mim.

Ao Antonione Lamartini por todo carinho, compreensão, estímulo e companheirismo.

Ao meu orientador prof. Dr. Rafael Bruno Vieira pela atenção, paciência, confiança e dedicação durante esses dois anos de trabalho.

Aos queridos amigos que fiz no laboratório de cerâmica Walderson Klitzke, Marina Pedrassani, Lorena Xavier, Raí Hanashiro e Daniel pela amizade, companhia, suporte e disposição a sempre me ajudar.

Às novas e grandes amizades conquistadas durante o mestrado, Anelize Seniski, Bruno Veiga, Aline Campos, André Barros, Juliana Azevedo, Hiromi Saisho, Maria Beatriz e Brenda Dinardi, que de alguma forma contribuíram para a minha formação profissional, pessoal e para a conclusão deste trabalho.

Ao prof. Dr. Vítor Renan pela atenção e ensinamentos sobre um sistema de microfiltração tangencial.

Ao NPDEAS pela concessão das microalgas.

À empresa Novo Horizonte pelo fornecimento das amostras de amido de mandioca catiônico.

Ao LAMIR, LTM, CME e Central Analítica por disponibilizarem o acesso e uso da estrutura e equipamentos fundamentais para a realização dos experimentos.

À UFPR e ao PPGEQ por abrirem as suas portas e colocarem à minha disposição recursos físicos e humanos, que possibilitaram o meu engrandecimento pessoal e intelectual.

Aos membros docentes do PPGEQ que de alguma forma acrescentaram ao meu aprendizado.

Ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Os processos de separação por membranas vem sendo amplamente empregados pelas indústrias em substituição às técnicas convencionais de clarificação, concentração e separação de soluções. As membranas produzidas a partir de materiais cerâmicos apresentam certas características que viabiliza a sua utilização, como durabilidade a altas temperaturas, resistência mecânica, inércia química, possibilidade de reuso, além de alta seletividade e permeabilidade. Entretanto, a maioria das membranas existentes são produzidas a partir de matérias-primas sintéticas que possuem um alto valor agregado. O presente trabalho tem como objetivo produzir membranas cerâmicas tubulares empregadas na filtração tangencial capazes de reter micro partículas. Estas membranas foram confeccionadas a partir da incorporação de agentes porogênicos que se decompõem durante a queima (neste caso amido e a farinha de mandioca) e utilizando uma composição comercial de argila de baixo custo na forma natural e pré-tratada. As membranas foram conformadas por extrusão e sinterizadas na faixa de 872 a 1278 °C, com rampa de aquecimento de 5 °C/min e permanência de 30 ou 120 minutos na temperatura de sinterização. As membranas foram testadas com soluções de microalga *Acutodesmus obliquus* e o equipamento foi operado mantendo-se a velocidade de escoamento do fluido constante (257 L/h) e variando-se apenas a queda de pressão aplicada (0 a 1,0 bar). As matérias-primas e as membranas foram caracterizadas através de análise granulométrica, FRX, DRX, MEV, EDS, TGA, resistência mecânica, porosidade aparente e diâmetro do poro. A eficiência das membranas utilizadas na separação das microalgas foi avaliada em termos do fluxo permeado, permeabilidade hidráulica, remoção de turbidez e resistência mecânica. Para a membrana de melhor condição foram obtidos os fluxos médios de água, de microalga, permeabilidade hidráulica, assim como de resistência mecânica de 522,47 Kg/m².h, 120,45 Kg/m².h, 568,02 Kg/m².h.bar e 15,16 MPa, respectivamente. A referida membrana apresentou porosidade de 58,89%, tamanho de poro de 0,19 µm e remoção da turbidez de 99,74%.

Palavras chaves: Separação, membrana, cerâmica, microalga, agentes porogênicos.

ABSTRACT

Membrane separation processes have been widely used by industries in place of conventional techniques for clarifying, concentrating and separating solutions. The membranes produced from ceramic materials have certain characteristics that enable their use, such as high temperature durability, mechanical resistance, chemical inertia, reuse possibility, as well as high selectivity and permeability. However, most existing membranes are produced from synthetic raw materials that have a high added value. The present work aims to produce tubular ceramic membranes used in tangential filtration capable of retaining micro particles. These membranes were made with the incorporation of porogenic agents that decompose when burned (in this case starch and cassava flour) and using a commercial composition of low cost clay in natural and pretreated form. The membranes were formed by extrusion and sintered from a range of 872 to 1278 ° C, with a 5 °C/min heating ramp and 30 or 120 minutes at the sintering temperature. The membranes were tested with *Acutodesmus obliquus* microalgae solutions and the equipment was operated maintaining the fluid flow rate constant (257 L/h), varying only the applied pressure drop (0 to 1,0 bar). The raw materials and membranes were characterized by particle size analysis, XRF, XRD, SEM, EDS, TGA, mechanical strength, apparent porosity and pore diameter. The efficiency of the membranes in microalgae filtration was evaluated in terms of permeate flow, permeability, turbidity removal and mechanical strength. Water flow, microalgae flow, permeability, as well as of mechanical resistance of 522.47 Kg/m².h, 120.45 Kg/m².h, 568.02 Kg/m².h.bar and 15.16 MPa, respectively, were obtained from the best condition membrane. Said membrane had apparent porosity of 58.89%, pore size of 0.19 µm and removal of turbidity of 99.74%.

Keywords: Separation, membrane, ceramics, microalgae, porogenic agents.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1 - CLASSIFICAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS..... | 23 |
| FIGURA 2 - MICROALGA <i>Acutodesmus obliquus</i> | 25 |
| FIGURA 3 - MECANISMO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA..... | 28 |
| FIGURA 4 - FILTRAÇÃO CONVENCIONAL E TANGENCIAL..... | 30 |
| FIGURA 5 - CLASSIFICAÇÃO DAS MEMBRANAS..... | 31 |
| FIGURA 6 - FENÔMENOS QUE PROCICIAM A QUEDA DE FLUXO..... | 34 |
| FIGURA 7 - MECANISMOS ENVOLVIDOS NA DIMINUIÇÃO DE FLUXO..... | 35 |
| FIGURA 8 - ETAPAS DA MANUFATURA DAS MEMBRANAS CERÂMICAS . | 40 |
| FIGURA 9 - ETAPAS DE PROCESSAMENTO DA ARGILA: OBTENÇÃO DA ARGILA ÚMIDA (8a), SECAGEM (8b), DESAGREGAÇÃO (8c), MOAGEM (8d) E PENEIRAMENTO (8d)..... | 42 |
| FIGURA 10 - AMIDO DE MANDIOCA CATIÔNICO..... | 42 |
| FIGURA 11 - FARINHA DE MANDIOCA TORRADA | 43 |
| FIGURA 12 - CONFORMAÇÃO DAS MEMBRANAS POR EXTRUSÃO | 44 |
| FIGURA 13 - DIMENSÕES DA MEMBRANA..... | 44 |
| FIGURA 14 - FOTOBIOREATORES DO NPDEAS – UFPR..... | 45 |
| FIGURA 15 - SEQUÊNCIA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL ADOTADO | 46 |
| FIGURA 16 - EQUIPAMENTO DE FILTRAÇÃO | 53 |
| FIGURA 17 - CURVA DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA AN | 64 |
| FIGURA 18 - CURVA DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA AT | 65 |
| FIGURA 19 - DIFRATOGRAMA DA AN (a) E AT (b) | 67 |
| FIGURA 20 - MICROGRAFIAS DA AN E AT COM MAGNIFICAÇÃO DE 1000 (a), 2000 (b) e 5000 x (c)..... | 69 |
| FIGURA 21 - ESPECTROS DE EDS DAS AMOSTRAS DE AN (a) E AT (b) .. | 70 |
| FIGURA 22 - PERDA DE MASSA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DA AN (a) E AT (b)..... | 70 |
| FIGURA 23 - DIAGRAMA DE PARETO COM AS VARIÁVEIS ESTUDADAS PARA A RESPOSTA PERMEABILIDADE DURANTE O PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ⁶⁻² | 73 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 24 - COMPORTAMENTO DO FLUXO PERMEADO MÉDIO DE ÁGUA E MICROALGA SOB DIFERENTES PRESSÕES NO 1° PCC | 77 |
| FIGURA 25 - DIFRATOGRAMA DAS MEMBRANAS 19a (a) E 19b (b) | 79 |
| FIGURA 26 - MICROGRAFIAS DAS MEMBRANAS 19a E 19b COM MAGNIFICAÇÃO DE 1000 (a), 2000 (b) E 5000x (c)..... | 80 |
| FIGURA 27 - ESPECTROS DE EDS DAS MEMBRANAS 19a E 19b..... | 82 |
| FIGURA 28 - PERDA DE MASSA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DA MEMBRANA 19a (a) E 19b (b)..... | 82 |
| FIGURA 29 - (a) MEMBRANAS 30, 31, 34, 35 E 39 QUE POSSUÍAM QUANTIDADES IGUAIS OU SUPERIORES A 30% DE ADITIVO (b) MEMBRANA 40 SINTERIZADA A 872 °C (c) MEMBRANA 41 SINTERIZADA A 1278 °C. | 88 |
| FIGURA 30 - MICROALGA CLARIFICADA..... | 89 |
| FIGURA 31 - COMPORTAMENTO DO FLUXO PERMEADO DE MICROALGAS AO LONGO DO TEMPO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO | 90 |
| FIGURA 32 - VALORES PREDITOS EM FUNÇÃO DOS VALORES OBSERVADOS DA RESISTÊNCIA MECÂNICA..... | 97 |
| FIGURA 33 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA RESISTÊNCIA MECÂNICA EM FUNÇÃO DAS VARIÁVEIS CODIFICADAS AT E AM NA TEMPERATURA DE NÍVEL +1 (1150°C) | 98 |
| FIGURA 34 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA RESISTÊNCIA MECÂNICA EM FUNÇÃO DAS VARIÁVEIS CODIFICADAS AM E TEMPERATURA PARA AT NO NÍVEL +1 (70%)..... | 99 |
| FIGURA 35 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA RESISTÊNCIA MECÂNICA EM FUNÇÃO DAS VARIÁVEIS CODIFICADAS AT E TEMPERATURA PARA AM NO NÍVEL -1 (15%)..... | 100 |
| FIGURA 36 - DIFRATOGRAMA DA MEMBRANA 33 | 102 |
| FIGURA 37 - MICROGRAFIAS DA MEMBRANA 33 COM MAGNIFICAÇÃO DE (a) 500x, (b) 1000x, (c) 2000x e (d) 5000x. | 103 |
| FIGURA 38 - ESPECTRO DE EDS DA MEMBRANA 33 | 105 |
| FIGURA 39 - PERDA DE MASSA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA NA MEMBRANA 33..... | 105 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 1 - MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE MICROALGAS | 27 |
| TABELA 2 - RECUPERAÇÃO DE ALGAS A PARTIR DE MEMBRANAS | 33 |
| TABELA 3 - UTILIZAÇÃO DE ADITIVOS COMO AGENTES POROGÊNICOS | 37 |
| TABELA 4 - VALORES REAIS E NÍVEIS CODIFICADOS PARA AS VARIÁVEIS DO PF | 48 |
| TABELA 5 - MATRIZ DO PF | 49 |
| TABELA 6 - VALORES REAIS E NÍVEIS CODIFICADOS PARA AS VARIÁVEIS DO 1ºPCC | 50 |
| TABELA 7 - MATRIZ DO 1º PCC..... | 51 |
| TABELA 8 - VALORES REAIS E NÍVEIS CODIFICADOS PARA AS VARIÁVEIS DO 2ºPCC | 52 |
| TABELA 9 - MATRIZ DO 2º PCC..... | 52 |
| TABELA 10 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA AN E AT POR FRX | 66 |
| TABELA 11 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA AN E AT POR DRX..... | 68 |
| TABELA 12 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DA AN E AT POR EDS..... | 69 |
| TABELA 13 - MÉDIA DAS RESPOSTAS DO PF | 72 |
| TABELA 14 - MÉDIA DAS RESPOSTAS DO 1º PCC..... | 74 |
| TABELA 15 - MÉDIA DAS RESPOSTAS DAS MEMBRANAS 19a E 19b | 75 |
| TABELA 16 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS MEMBRANAS 19a E 19b POR FRX | 78 |
| TABELA 17 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DAS MEMBRANAS 19a E 19b POR EDS..... | 81 |
| TABELA 18 - RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS MEMBRANAS 19a E 19b | 83 |
| TABELA 19 - RESPOSTAS DE FLUXO PERMEADO E PERMEABILIDADE HIDRÁULICA DO 2º PCC | 85 |
| TABELA 20 - RESPOSTAS DE TURBIDEZ E RESISTÊNCIA MECÂNICA DO 2º PCC | 86 |

| | |
|--|-----|
| TABELA 21 - RESISTÊNCIAS DE FILTRAÇÃO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES E SUAS RESPECTIVAS CONTRIBUIÇÕES EM RELAÇÃO A R_T | 92 |
| TABELA 22 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DO MODELO PARA A RESISTÊNCIA MECÂNICA | 96 |
| TABELA 23 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA MEMBRANA 33 POR FRX101 | |
| TABELA 24 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DA MEMBRANA 33 POR EDS | 104 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM - Amido de Mandioca Catiônico

AN - Argila Natural

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AT - Argila Pré-Tratada

DRX - Difração de Raios-X

DS - Grau de Substituição

EDS - Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X

FM - Farinha de Mandioca Torrada

FRX - Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

LAMIR - Laboratório de Análise de Minerais e Rochas do Departamento de Geologia da UFPR

LTM - Laboratório de Tecnologia da Madeira

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NPDEAS - Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável

NTU - Unidade Nefelométrica de Turbidez

PCC - Planejamento Composto Central

P.F. - Perda ao Fogo

PF - Planejamento Fatorial

sp - Espécie

TGA - Análise Termogravimétrica

UFPR - Universidade Federal do Paraná

LISTA DE SIMBOLOS

ΔP - Pressão transmembranar (bar)

A_p - Área da membrana (m^2)

D_{10} - Tamanho de partícula abaixo de 90% do volume total da amostra (μm)

D_{50} - Tamanho de partícula abaixo de 50% do volume total da amostra (μm)

D_{90} - Tamanho de partícula abaixo de 10% do volume total da amostra (μm)

d_{int} - Diâmetro interno (mm)

d_{ext} - Diâmetro externo (mm)

d_p - Diâmetro médio do poro (μm)

e - Espessura da membrana (mm)

F - Força aplicada (N)

G - Número de pontos fatoriais

J - Fluxo permeado ($Kg/m^2.h$)

J'_w - Fluxo de água após remoção da camada polarizada reversível ($Kg/m^2.h$)

J''_w - Fluxo de água após remoção da camada polarizada semi-reversível ($Kg/m^2.h$)

J_a - Fluxo permeado de água ($Kg/m^2.h$)

J_m - Fluxo permeado de microalga ($Kg/m^2.h$)

J_w - Fluxo permeado pela membrana limpa ($Kg/m^2.h$)

k - Número de variáveis do planejamento estatístico

L - Distância entre os pontos de apoio (mm)

L_p - Permeabilidade hidráulica ($Kg/m^2.h.bar$)

L_0 - Leituras da turbidez inicial (NTU)

L_F - Leitura da turbidez do permeado (NTU)

M_i - Massa imersa (g)

m_p - Massa permeada (Kg)

M_s - Massa seca (g)

M_u - Massa úmida (g)

R_F - Resistência devido ao fenômeno de *fouling* (m^{-1})

R_M - Resistência intrínseca da membrana (m^{-1})

R_p - Resistência devido ao fenômeno de polarização de concentração (m^{-1})

$R_{p,ir}$ - Resistência da camada polarizada semi-reversível (m^{-1})

$R_{p,re}$ - Resistência da camada polarizada reversível (m^{-1})

R_T - Resistência total à transferência de massa através da membrana (m^{-1})

RT - Remoção da turbidez (%)

t - Tempo (min)

T - Temperatura ($^{\circ}C$)

T - Número de pontos adicionais no PCC

v - Velocidade do fluxo

X - Valor da variável a ser calculada

X_{-1} - Valor da variável no nível inferior

X_0 - Valor da variável no ponto central

X_{+1} - Valor da variável no nível superior

X_n - Valor da variável na forma codificada

α - Parâmetro de ortogonalidade

σ - Resistência mecânica da membrana (MPa)

ε - Porosidade aparente da membrana (%)

τ - Fator de tortuosidade

μ - Viscosidade do fluido (Pa.s)

μ_w - Viscosidade da água (Pa.s)

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 19 |
| 1.1 OBJETIVO GERAL | 21 |
| 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 21 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 22 |
| 2.1 BIOCOMBUSTÍVEIS..... | 22 |
| 2.1.1 Matérias-primas para a produção de biocombustíveis..... | 23 |
| 2.2 MICROALGAS | 24 |
| 2.2.1 <i>Scenedesmus sp.</i> | 25 |
| 2.3 MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE BIOMASSA | 26 |
| 2.4 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS..... | 28 |
| 2.4.1 Membranas..... | 28 |
| 2.4.2 Vantagens e desvantagens do uso de membranas..... | 29 |
| 2.4.3 Filtração tangencial..... | 29 |
| 2.4.4 Microfiltração | 30 |
| 2.5 SEPARAÇÃO DE MICROALGAS A PARTIR DE MEMBRANAS..... | 31 |
| 2.6 FATORES QUE LIMITAM O FLUXO | 33 |
| 2.6.1 Polarização de concentração e <i>fouling</i> | 34 |
| 2.7 MATERIAIS CERÂMICOS | 36 |
| 2.7.1 Formação de poros..... | 36 |
| 2.7.1.1 Aditivos Orgânicos..... | 39 |
| 2.7.2 Conformação | 39 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 40 |
| 3.1 MANUFATURA DAS MEMBRANAS CERÂMICAS..... | 40 |
| 3.1.1 Matérias-primas | 41 |
| 3.1.1.1 Argila | 41 |

| | |
|---|----|
| 3.1.1.2 Amido de mandioca..... | 42 |
| 3.1.1.3 Farinha de mandioca..... | 43 |
| 3.1.2 Mistura das matérias-primas..... | 43 |
| 3.1.3 Conformação..... | 43 |
| 3.1.4 Sinterização..... | 45 |
| 3.2 MICROALGA..... | 45 |
| 3.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA..... | 46 |
| 3.3.1 Codificação das variáveis reais..... | 47 |
| 3.3.2 Planejamento Fatorial (PF)..... | 48 |
| 3.3.3 Planejamento Composto Central (1º PCC) (2 variáveis)..... | 49 |
| 3.3.4 Planejamento Composto Central (2º PCC) (3 variáveis)..... | 51 |
| 3.4 ENSAIOS FLUIDODINÂMICOS..... | 53 |
| 3.4.1 Equipamento de filtração..... | 53 |
| 3.4.2 Compactação..... | 54 |
| 3.4.3 Fluxo permeado..... | 55 |
| 3.4.4 Permeabilidade hidráulica..... | 55 |
| 3.4.5 Remoção de Turbidez..... | 56 |
| 3.4.6 Resistências de filtração..... | 56 |
| 3.4.7 Procedimento de limpeza..... | 58 |
| 3.4.7.1 Limpeza do sistema de filtração..... | 59 |
| 3.4.7.2 Limpeza da membrana..... | 59 |
| 3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS E DAS MEMBRANAS..... | 59 |
| 3.5.1 Análise granulométrica..... | 59 |
| 3.5.2 Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)..... | 60 |
| 3.5.3 Difração de raios-X (DRX)..... | 60 |
| 3.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS)..... | 60 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.4.5 | Análise termogravimétrica (TGA)..... | 61 |
| 3.4.6 | Resistência mecânica | 61 |
| 3.4.7 | Porosidade aparente..... | 62 |
| 3.4.8 | Determinação do diâmetro médio dos poros | 62 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 64 |
| 4.1 | CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA..... | 64 |
| 4.1.1 | Análise granulométrica | 64 |
| 4.1.2 | Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)..... | 65 |
| 4.1.3 | Difração de raios-X (DRX) | 66 |
| 4.1.4 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) | 68 |
| 4.1.5 | Análise termogravimétrica (TGA)..... | 70 |
| 4.2 | PLANJAMENTO FATORIAL (PF) | 71 |
| 4.3 | 1º PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL (1º PCC) | 74 |
| 4.3.1.1 | Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)..... | 78 |
| 4.3.1.2 | Difração de raios-X (DRX)..... | 79 |
| 4.3.1.3 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ccopia por dispersão de energia de raios-X (EDS)..... | 80 |
| 4.3.1.4 | Análise termogravimétrica (TGA) | 82 |
| 4.3.1.5 | Resistência mecânica..... | 83 |
| 4.3.1.6 | Porosidade aparente e tamanho médio do poro..... | 84 |
| 4.4 | 2º PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL (2º PCC) | 85 |
| 4.4.1 | Análise fluidodinâmica | 88 |
| 4.4.1.1 | Fluxos permeados sob diferentes condições de operação..... | 89 |
| 4.4.1.2 | Determinação das resistências de filtração | 91 |
| 4.4.2 | Análise dos resultados de resistência mecânica | 95 |
| 4.4.3 | Caracterização da melhor condição..... | 100 |
| 4.4.3.1 | Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)..... | 101 |

| | |
|--|------------|
| 4.4.3.2 Difração de raios-X (DRX) | 102 |
| 4.4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) | 103 |
| 4.4.3.4 Análise termogravimétrica (TGA) | 105 |
| 4.4.3.5 Porosidade aparente e diâmetro médio do poro..... | 106 |
| 5 CONCLUSÃO | 107 |
| REFERÊNCIAS..... | 109 |
| ANEXO 1..... | 117 |

1 INTRODUÇÃO

Uma vez que as ações do homem impactam diretamente o clima, faz-se necessária a implementação de alternativas energéticas sustentáveis que reduzam os impactos do aquecimento global. A substituição dos combustíveis fósseis por fontes renováveis de energia é uma das alternativas mais possíveis de se alcançar para remediar o atual cenário. Os biocombustíveis são a alternativa mais promissora na substituição destes combustíveis, uma vez que podem ser produzidos a partir de culturas alimentares (primeira geração) ou não alimentares (segunda e terceira geração), destacando-se as microalgas.

As microalgas possuem algumas características peculiares que viabiliza o seu emprego na produção de biocombustíveis. Dentre estas características destacam-se as elevadas taxas de crescimento e produtividade, altas concentrações em óleos, excelente capacidade de adaptação nas mais distintas condições ambientais e a não exigência de grandes áreas de terra cultivável.

As microalgas do tipo *Acutodesmus obliquus* são uma das mais utilizadas para a produção de biodiesel e são encontradas predominantemente em águas doces e rios, mas podendo ser encontrada também em águas salobras, porém com menor frequência.

Para que seja viável o cultivo de microalgas com elevadas concentrações, são necessários estudos de recuperação de sua biomassa a fim de concentrar estes microorganismos nos meios de cultura. A separação da biomassa das algas é um grande desafio principalmente devido ao tamanho reduzido das algas e de sua baixa densidade.

No entanto, a filtração a partir de membranas de baixa pressão tem se destacado no processo de separação, uma vez que é de fácil operação, requer menor gasto energético, é capaz de proporcionar uma elevada eficiência de separação e não necessita da adição de contaminantes químicos. A microfiltração é adequada para células frágeis, porém é inviável quando aplicada a processos em larga escala devido ao alto custo principalmente da membrana, uma vez que são

normalmente fabricadas a partir de matérias-primas sintéticas que possuem um alto valor agregado, como a zircônia, alumina, titânia e sílica.

O desenvolvimento de membranas cerâmicas porosas utilizando matérias-primas naturais de baixo custo, aliados a processos de produção mais eficientes, é uma forma de aumentar o emprego destas membranas no cenário mundial.

Dentre os vários métodos de processamento da cerâmica porosa existentes, o método de incorporação de produtos orgânicos no interior dos corpos cerâmicos é um dos que mais se destaca. Neste método, os produtos orgânicos incorporados à cerâmica se decompõem durante a queima deixando em seu lugar poros de diferentes tamanhos, dependendo da granulometria do material inserido. Além disso, um método eficiente de produção de membranas cerâmicas é o método de extrusão, uma vez que permite a fabricação de cerâmicas porosas com uma microestrutura controlada caracterizada por um tamanho de poro uniforme e uma orientação unidirecional.

Visto a necessidade de separar as microalgas utilizadas na produção de biocombustíveis a partir de membranas cerâmicas e a obtenção das mesmas a preços mais competitivos, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver membranas cerâmicas tubulares a partir de uma composição comercial de argila natural, pré-tratada e utilizando farinha e amido de mandioca como agente porogênicos, aplicadas na microfiltração tangencial de microalgas *Acutodesmus obliquus*, tendo a eficiência de cada membrana avaliada em termos do fluxo permeado, permeabilidade hidráulica, resistência mecânica e de remoção da turbidez.

1.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo a obtenção de membranas cerâmicas permeáveis, seletivas e com significativa resistência mecânica, produzidas utilizando amido de mandioca catiônico e farinha de mandioca como agente porogênico, visando a separação de microalgas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo geral do trabalho, foram necessários cumprir alguns objetivos específicos.

- Preparo das argilas e dos aditivos orgânicos;
- Delineamento estatístico a fim de identificar as variáveis mais significativas para o processo de fabricação das membranas;
- Obtenção das membranas cerâmicas tubulares conformadas por extrusão;
- Ensaio fluidodinâmico;
- Determinação e caracterização da membrana de melhor condição.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOCOMBUSTÍVEIS

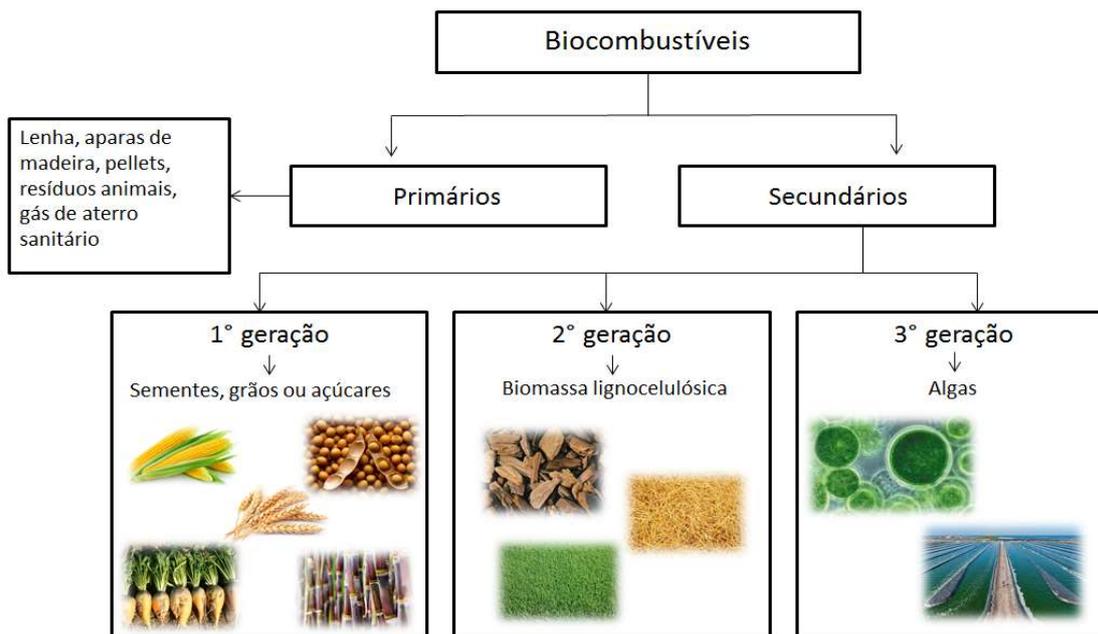
De acordo com definição da ANP (2016), os biocombustíveis são derivados de biomassa capazes de substituir total ou parcialmente os combustíveis de origem fóssil. O Brasil é pioneiro mundial no uso destes combustíveis, produzindo principalmente o etanol, a partir da cana-de-açúcar e, o biodiesel, a partir de óleos vegetais ou gorduras animais.

O biodiesel é produzido comumente a partir da transesterificação de óleos ou gorduras (triglicerídeos) e de álcoois, na presença de um catalisador ácido ou alcalino, gerando também o glicerol como subproduto. A partir da esterificação de ácidos graxos também é possível se obter o biodiesel (VASUDEVAN e BRIGGS, 2008).

Os biocombustíveis podem ser classificados como primários e secundários. Os primários são oriundos de biomassas naturais e não processadas, tais como lascas de madeira, resíduos animais, dentre outros; enquanto que os secundários são produzidos através do processamento de biomassa e são ainda subdivididos em três categorias de acordo com a matéria prima e tecnologia utilizada para a sua produção (NIGAM e SINGH, 2011).

Os biocombustíveis são de 1º geração quando produzidos a partir de sementes, grãos ou açúcares (milho, soja, trigo, cevada, batata, cana-de-açúcar, beterraba sacarina, dentre outros); de 2º geração, quando produzidos a partir de biomassa lignocelulósica (madeira, palha e grama) e; de 3º geração, quando produzidos a partir de algas (NIGAM e SINGH, 2011; WEI et al., 2014). A classificação dos biocombustíveis de acordo com a matéria prima utilizada pode ser observada na FIGURA 1.

FIGURA 1 - CLASSIFICAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS



FONTE: Adaptado de NIGAM e SINGH (2011) e WEI et al. (2014).

2.1.1 Matérias-primas para a produção de biocombustíveis

A produção de biocombustíveis é uma alternativa para reduzir as emissões dos gases do efeito estufa, gerar empregos nas zonas rurais, promover o crescimento econômico de uma forma mais sustentável, diversificar as culturas agrícolas, além de alterar a fonte combustível, uma vez que são produzidos principalmente a partir de óleos, biomassa ou fontes de energia renováveis. O biodiesel e bioetanol são os biocombustíveis mais utilizados atualmente, uma vez que podem substituir sem muitas alterações o diesel e a gasolina, respectivamente (MATA et al., 2010).

Atualmente tem-se buscado desenvolver biocombustíveis principalmente de terceira geração, pois ao contrário do que ocorre com os de 1º e de 2º geração, suas matérias-primas não demandam de grandes áreas de cultivo, não comprometendo assim a produção de alimentos destinados ao consumo humano, como ocorre com oleaginosas como milho, óleo de palma, soja, canola, coco, dentre outras (CHISTI, 2007; RÍOS et al., 2012).

O emprego de microalgas como fonte de combustível vem sendo discutido na literatura há alguns anos, porém, foi nestes últimos anos que esta aplicação começou a ser realmente levada a sério, devido ao elevado preço dos barris de petróleo e a preocupação cada vez maior com o agravamento do aquecimento global a partir da queima de combustíveis fósseis (CHISTI, 2007). Dependendo da espécie, as microalgas podem produzir diferentes tipos de lipídeos ou hidrocarbonetos, que são potenciais matérias-primas para a produção de combustíveis renováveis, como no caso do bioetanol, biodiesel e metano (MATA et al., 2010).

As microalgas possuem algumas características peculiares que viabiliza o seu emprego na produção de biocombustíveis. Dentre estas características destacam-se as elevadas taxas de crescimento e produtividade (podendo dobrar sua biomassa em 24 horas), altas concentrações em óleos (> 50% do peso seco da biomassa), excelente capacidade de adaptação nas mais distintas condições ambientais e a não exigência de grandes áreas de terra cultivável (CHISTI, 2007; BRENNAN e OWENDE, 2010; RÍOS et al., 2012; BILAD et al., 2014).

2.2 MICROALGAS

As microalgas ou fito plânctons são microorganismos fotossintéticos, ou seja, são capazes de converter energia solar em química (MATA et al., 2010). Este mecanismo de fotossíntese permite que as microalgas absorvam nutrientes, metais e CO₂, o que facilita a sua utilização como uma ferramenta de biorremediação (GERARDO et al., 2014).

Estes microorganismos podem ser procariotas, como as cianobactérias, ou eucariotas, como as algas verdes (*Chlorophyta*), algas vermelhas (*Rhodophyta*) e diatomáceas (*Bacillariophyta*), que devido a sua estrutura simples, unicelular ou multicelular, podem crescer rapidamente e se adaptar às mais distintas condições ambientais, desde que haja luz solar e alguns nutrientes simples que podem ser encontrados em todos os ecossistemas existentes na terra (BRENNAN e OWENDE, 2010; MATA et al., 2010).

As microalgas de forma geral são compostas predominantemente por proteínas, carboidratos e lipídeos. As composições de cada tipo de microalga são bem peculiares e são afetadas por fatores tais como espécie, nutrientes, temperatura, fotoperíodo, salinidade, fonte de carbono e intensidade de luz (CHISTI, 2007; RAMIREZ, 2013).

Há relatos da aplicação de microalgas na alimentação direta ou indireta de humanos e animais, atuando como indicadores ambientais, biofertilizantes, no tratamento de resíduos, na produção de cosméticos e corantes, na remoção de CO₂ de gases de combustão, dentre outros (BRENNAN e OWENDE, 2010; MATA et al., 2010).

2.2.1 *Scenedesmus* sp.

As microalgas *Scenedesmus* sp. (FIGURA 2) são algas verdes, pertencentes à família *Scenedesmaceae*, gênero *Scenedesmus*, e são encontradas predominantemente em águas doces e rios, mas podendo ser encontrada também com menor frequência em águas salobras (OLIVEIRA, 2013).

De acordo com Hegewald e Wolf (2003), recentemente algumas espécies do gênero *Scenedesmus* foram transferidas para o gênero *Acutodesmus*. A espécie utilizada neste estudo, *Scenedesmus obliquus*, passou a ser denominada *Acutodesmus obliquus*.

FIGURA 2 - MICROALGA *Acutodesmus obliquus*



NOTA: Microalga está com magnificação de 40x

FONTE: Adaptado de OLIVEIRA, 2013.

Estes microorganismos podem ser compostos por células elipsoidais, fusiformes ou ovóides, com colônias alinhadas planamente e compostos geralmente de 4 a 8 células (RAMIREZ, 2013).

Normalmente os teores de lipídeo nestas microalgas variam na faixa de 11 a 20%, porém, há relatos na literatura de teores de lipídeo superiores a 70% nos casos em que o meio de cultivo foi otimizado (OLIVEIRA, 2013).

2.3 MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE BIOMASSA

Para que seja viável o cultivo de microalgas com concentrações grandes de células, faz-se necessários estudos de concentração destes microorganismos nos meios. A separação da biomassa das algas é um grande desafio principalmente devido às taxas de crescimento elevadas, ao pequeno tamanho das células (entre 3 a 30 μm) e à sua baixa densidade (0,3 - 5 g/L) (BRENNAN e OWENDE, 2010; ZHANG et al., 2010; RÍOS et al., 2012).

De acordo com Grima et al. (2003), Brennan e Owende (2010) e Mata et al. (2010), a etapa de separação ou recuperação de biomassa das microalgas é uma das fases mais desafiadoras do processo de produção, pois requer uma ou mais fases de separação de líquidos e sólidos e corresponde a cerca de 20 a 30% dos custos totais de produção.

A separação das algas comumente pode ser realizada a partir de métodos como centrifugação, filtração, sedimentação, floculação química e flotação (BRENNAN e OWENDE, 2010; MILLEDGE e HEAVEN, 2013). Algumas vantagens e desvantagens destes métodos, além das concentrações finais típicas de cada processo podem ser observadas na TABELA 1.

TABELA 1 - MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE MICROALGAS

| Processo | Vantagens | Desvantagens | Concentração final de sólidos (%) | Recuperação (%) |
|--------------------|--|--|-----------------------------------|-----------------|
| Centrifugação | Pode ser aplicada à diferentes tipos de microalgas com recuperação rápida e eficiente das células | Altos custos de investimento e de operação | 10 - 22 | > 90 |
| Filtração | Grande variedade de tipos de filtros e membranas disponíveis | É mais adequado para células grandes; pode haver o entupimento e formação de incrustações nas membranas | 2 - 27 | 90 - 100 |
| Sedimentação | Possui um baixo custo e tem potencial para ser uma etapa preliminar a fim de reduzir o consumo de energia e custos das fases seguintes | Específico para algumas espécies, principalmente as não densas e móveis; a separação pode ser lenta e a concentração final baixa | 0,5 - 3 | 10 - 90 |
| Floculação química | Vasta gama de floculantes de baixo custo disponíveis | Contaminação química | 3 - 8 | 66 - 98 |
| Flotação | Pode ser mais rápida do que a sedimentação e demandar menor gasto energético do que a centrifugação | Alto custo de investimento e de operação; específico para algumas espécies de microalgas | 7 | 50 - 90 |

FONTE: Adaptado de MILLEDGE e HEAVEN (2013) e WEI et al. (2014).

A seleção da melhor tecnologia de recuperação deve levar em conta algumas características da microalga, como o tipo, tamanho e densidade. Normalmente a separação envolve os estágios de recuperação e de concentração (BRENNAN e OWENDE, 2010).

A etapa de recuperação visa separar a biomassa da suspensão a partir de tecnologias como flotação, floculação ou sedimentação. Por sua vez, o objetivo da etapa de concentração, como o próprio nome diz, é concentrar a cultura principalmente através de técnicas como a centrifugação e filtração (BRENNAN e OWENDE, 2010).

Apesar da importância da separação de microalgas, atualmente não existe nenhum método universal para tal (MATA et al., 2010). No entanto, a filtração a partir de membranas de baixa pressão tem se destacado no processo

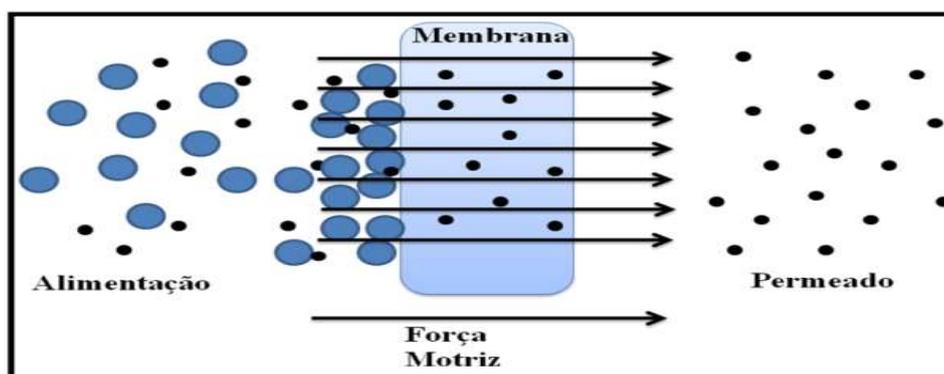
de separação uma vez que é de fácil operação, possui diversas tecnologias a preços acessíveis, requer menor gasto energético, além de ser capaz de proporcionar uma elevada eficiência de separação sem a adição de contaminantes químicos, o que possibilita a reutilização da água (ZHANG et al., 2010; RÍOS et al., 2012; BILAD et al., 2014).

2.4 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

2.4.1 Membranas

Membranas podem ser definidas como barreiras que separam duas fases e são capazes de restringir o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases sob a influência de uma força de acionamento, podendo esta ser a pressão, concentração, temperatura, dentre outras (HABERT et al., 2006; BILAD et al., 2014). A FIGURA 3 apresenta o esquema básico de funcionamento de uma membrana na separação de duas frações.

FIGURA 3 - MECANISMO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA



FONTE: DOMINGUES, 2011.

Na maioria dos processos de filtração que utilizam membranas, a alimentação é dividida em um retentado, que corresponde ao que é retido ou rejeitado pela membrana, e um permeado, que corresponde ao que permeia ou passa através da membrana (HOWE et al., 2002; BILAD et al., 2014). A taxa de

transporte de um determinado soluto através da membrana depende principalmente da forma, tamanho, temperatura, viscosidade e velocidade de escoamento do soluto (BILAD et al., 2014).

O desempenho das membranas é avaliado principalmente a partir do fluxo permeado ou permeabilidade, que quantifica quão bem uma membrana permite ser permeada por um determinado fluido. Uma boa membrana deve ser capaz de manter a sua permeabilidade ao longo de todo o processo de filtração, de forma que o entupimento seja minimizado (BILAD et al., 2014).

2.4.2 Vantagens e desvantagens do uso de membranas

O estudo acerca da utilização de membranas tem sido muito visado nos últimos anos, uma vez que estas apresentam uma série de características que viabiliza o seu emprego em filtrações, como durabilidade à altas temperaturas, considerável resistência mecânica e a solventes orgânicos, inércia química e alta seletividade (HOWE et al., 2002; DOMINGUES, 2011).

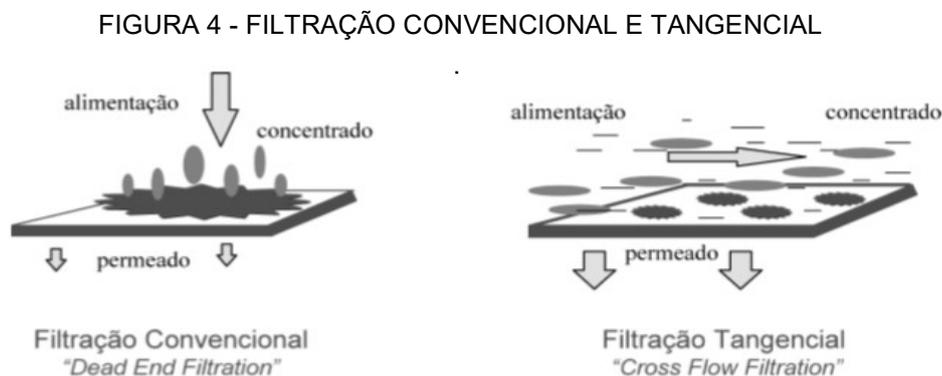
Além destas características, as membranas também possuem excelentes vantagens operacionais, uma vez que propiciam economia de energia, podem ser operadas de forma automática e contínua, possuem custos operacionais e de manutenção relativamente baixos, além de serem simples de se operar (HABERT et al., 2006; BILAD et al., 2014).

Apesar das diversas vantagens em se utilizar membranas, as mesmas também apresentam certas limitações que restringem sua aplicação de forma mais generalizada, tais como polarização de concentração e *fouling* (BILAD et al., 2014).

2.4.3 Filtração tangencial

Uma característica importante do processo de separação por membranas é que além de poder ser operado com tipo de filtração frontal ou convencional

(*dead-end*), os processos também podem ser operados em escoamento tangencial ou fluxo cruzado (*cross-flow*), como pode ser observado na FIGURA 4.

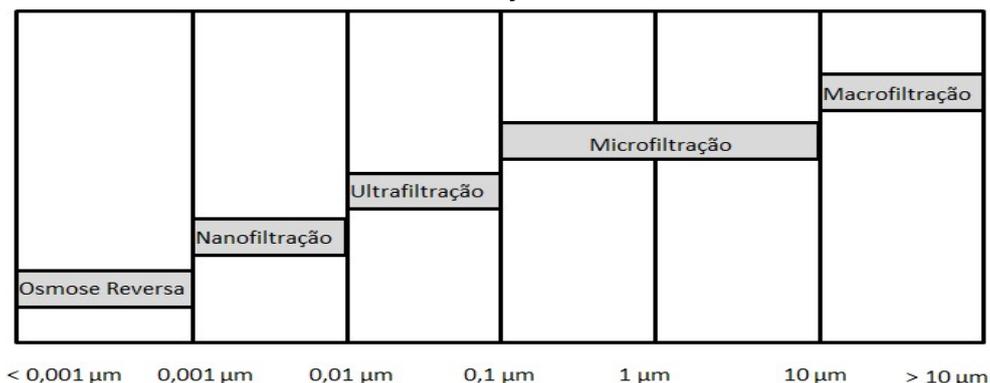


Na filtração convencional o fluxo alimentado à membrana é permeado através da mesma e os materiais em suspensão são retidos, acumulando-se na superfície da membrana e ocasionando o fenômeno chamado de polarização de concentração. Na filtração tangencial a alimentação é feita tangencialmente ao longo da superfície da membrana e o fluxo alimentado é transportado transversalmente permitindo a permeação, enquanto que parte da solução esco paralelamente a superfície da membrana em uma corrente denominada concentrado (HABERT et al., 2006; BILAD et al., 2014).

2.4.4 Microfiltração

A aplicação das membranas é determinada pelas características do produto a ser filtrado e a classificação destas membranas se dá conforme os tamanhos dos poros, podendo ser de macrofiltração ou filtração convencional ($>10 \mu\text{m}$), microfiltração ($0,1-10 \mu\text{m}$), ultrafiltração ($0,01-0,1 \mu\text{m}$), nanofiltração ($0,001-0,01 \mu\text{m}$) e osmose reversa ($<0,001 \mu\text{m}$) (HOWE et al., 2002; HABERT et al., 2006). A classificação das membranas de acordo com o tamanho dos poros pode ser observadas na FIGURA 5.

FIGURA 5 - CLASSIFICAÇÃO DAS MEMBRANAS



FONTE: Adaptado de HABERT et al., 2006.

A microfiltração é o processo de separação por membrana que mais se assemelha ao processo de filtração clássica. Os processos de microfiltração não necessitam de altas pressões (dificilmente ultrapassam 3 bar) como força motriz, uma vez que as membranas são relativamente abertas (HABERT et al., 2006).

2.5 SEPARAÇÃO DE MICROALGAS A PARTIR DE MEMBRANAS

A separação de microalgas a partir de membranas é uma alternativa interessante, uma vez facilita a reciclagem do meio de cultura, mantém nutrientes residuais no meio, promove a remoção de vírus e protozoários, além de proporcionar a obtenção de biomassa mais concentrada e ser mais eficiente energeticamente (AHMAD et al., 2012; BHAVE et al., 2012).

Embora seja possível se obter uma redução de turbidez, remoção de agentes patogênicos e matérias orgânicas, como dito anteriormente, as membranas são suscetíveis à incrustações, que consistem em uma diminuição da permeabilidade ao longo do tempo e resultam no acúmulo de material na superfície da membrana durante a filtração, limitando a sua utilização. Com a redução da permeabilidade, menos água pode ser filtrada a uma dada pressão, ou são requeridas pressões mais elevadas para se manter o fluxo de permeado (SPINETTE, 2008).

A partir da filtração convencional é possível separar microalgas grandes, tais como *Coelastrum proboscideum* e *Spirulina platensis*, porém o mesmo não ocorre para organismos que se aproximam de dimensões bacterianas, como é o caso da *Scenedesmus*, *Dunaliella* e *Chlorella* (GRIMA et al., 2003).

As membranas de ultrafiltração e microfiltração são recomendadas na separação/recuperação de microalgas, pois proporcionam uma permeabilidade mais elevada e menor quantidade de incrustações em relação às outras membranas que requerem pressões mais elevadas (nanofiltração e osmose reversa) ou que operem no modo convencional (BILAD et al., 2014).

Como a faixa de tamanho das microalgas varia entre 3 e 30 μm , sugere-se que a microfiltração tenha o tamanho de poro mais adequado para a maioria das espécies de microalga existentes (BRENNAN e OWEND, 2010; MILLEDGE e HEAVEN, 2013).

O primeiro estudo da utilização de membranas na recuperação de microalgas foi realizado em 1995 por Petruševski et al. (1995), onde foi investigada a capacidade de uma membrana com tamanho de poro de 0,45 μm , concentrar algas contidas em um grande volume de água a partir de um sistema de filtração tangencial. Foi possível obter uma recuperação de cerca de 70 a 89% de microalgas a partir de uma concentração inicial de aproximadamente 2.5 $\mu\text{g/L}$.

Na TABELA 2 abaixo é possível observar alguns dos principais trabalhos na área de recuperação de microalgas a partir de membranas.

TABELA 2 - RECUPERAÇÃO DE ALGAS A PARTIR DE MEMBRANAS

| Referência | Rossi et al. (2008) | Zhang et al. (2010) | Ahmad et al. (2012) | Bhave et al. (2012) | Gerardo et al. (2014) |
|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|---|-----------------------------|
| Espécie da microalga | <i>Arthrospira platensis</i> | <i>Scenedesmus quadricauda</i> | <i>Chlorella sp</i> | <i>Nannochloropsis sp.</i> | <i>Scenedesmus sp.</i> |
| Tipo de filtração | Ultrafiltração | Ultrafiltração | Microfiltração | Microfiltração | Microfiltração |
| Material da membrana | Zircônia, titânia e alumina | Cloreto de polivinila | Acetato de celulose | Fluoreto de polivinilideno | Polietersulfona |
| Tamanho do poro | 50,0 kD | 50,0 kDa | 1,2 µm | 0,1 e 0,2 µm | 0,1 µm |
| Parâmetros | v = 1,0 - 3,0 m/s ΔP = 1,0 bar | v = 0,2 m/s ΔP = 0,3 bar | v = 0,13 - 4,0 m/s ΔP = 1,0 bar | v = 0,3 - 0,9 m/s ΔP = 0,2 - 1,8 bar | v = 1,0 m/s ΔP = 3,5 bar |
| Fluxo médio | 40,0 - 78,8 Kg/m ² .h | 45,5 Kg/m ² .h | 86,0 - 110,0 Kg/m ² .h | 35,0 - 684,0 Kg/m ² .h | 72,4 Kg/m ² .h |
| Eficiência de separação | * | 100% | * | 99 - 100% | 99,9% |

NOTA: Valor não fornecido pelo autor

FONTE: O autor (2017)

Zhang et al. (2010), empregou em escala laboratorial uma membrana de ultrafiltração produzida a partir de fibra oca de cloreto de polivinila e com tamanho de poros de 50 kDa. A microalga utilizada pelos autores foi concentrada cerca de 150 vezes e a turbidez média encontrada foi de 0,018 NTU. Em seu trabalho, Gerardo et al. (2014), investigou a viabilidade de microfiltração de microalgas *Scenedesmus sp.*, chegando a concentrar a microalga em aproximadamente 170 vezes, obtendo recuperação de 99,9% das células de microalgas.

2.6 FATORES QUE LIMITAM O FLUXO

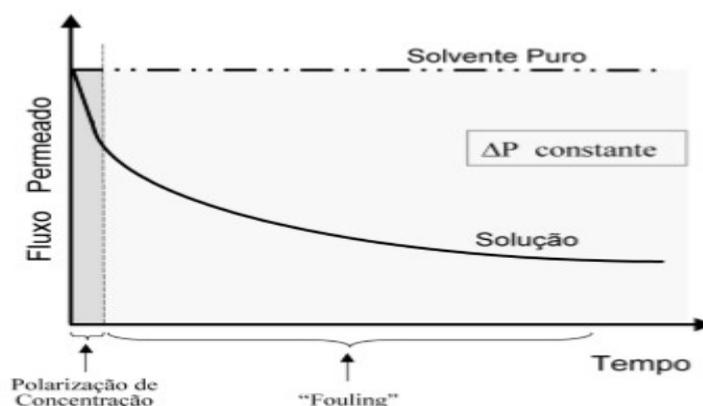
Embora a tecnologia de filtração por membranas seja uma boa alternativa na recuperação de microalgas, este processo empregado em larga escala é prejudicado devido a alguns fenômenos que limitam o fluxo permeado pela membrana (WEI et al., 2014).

2.6.1 Polarização de concentração e *fouling*

Sempre que se realizam processos de filtração a partir de membranas, independente se a operação é tangencial ou convencional, há um aumento da concentração de espécies retidas na superfície da membrana. A polarização de concentração provoca uma resistência adicional à transferência de massa da solução através da membrana, fazendo com que haja uma queda do fluxo permeado. Nas operações em escoamento tangencial a polarização de concentração se estabelece em questão de minutos (HABERT et al., 2006).

Além do fenômeno da polarização de concentração, outros fenômenos podem provocar a diminuição do fluxo permeado nas membranas. O conjunto de alterações provocadas na membrana pelas espécies presentes na solução é denominado incrustação ou *fouling*. Enquanto no fenômeno da polarização de concentração o declínio do fluxo ocorre de forma acentuada, no fenômeno de *fouling* esse declínio ocorre de forma lenta e gradual (HABERT et al. 2006), como pode ser observado na FIGURA 6.

FIGURA 6 - FENÔMENOS QUE PROCICIAM A QUEDA DE FLUXO

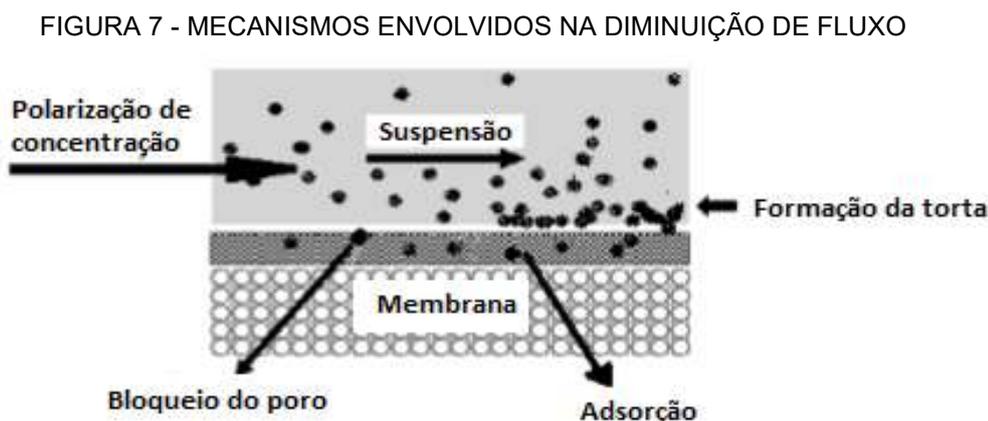


FONTE: HABERT et al., 2006.

O fenômeno da polarização de concentração pode ser reversível ou semi-reversível, uma vez que após a limpeza da membrana, a permeabilidade do solvente é parcialmente recuperada. Nos fenômenos de *fouling* ocorrem

deposições reversíveis ou irreversíveis de solutos solidificados, que resultam em um significativo aumento da resistência hidráulica e redução do fluxo permeado ao longo do tempo (SPINETTE, 2008; HE et al., 2012).

De acordo com Habert et al. (2006), os principais fenômenos que contribuem para o surgimento do *fouling* ocorrem devido à adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana e/ou no interior de seus poros devido a interações físico-químicas com o material da membrana; entupimento de poros por moléculas ou partículas em suspensão, ocasionado por um bloqueio dos poros e; depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana com formação de uma torta de filtração. Uma esquematização dos mecanismos envolvidos na diminuição do fluxo permeado das membranas pode ser observado na FIGURA 7.



FONTE: Adaptado de HANEDA, 2006.

Os procedimentos de controle de incrustações mais frequentemente utilizados incluem o uso de membranas alternativas, modificação das condições de operação e a limpeza da membrana (HE et al., 2012). Uma diminuição de *fouling* nas membranas causado por polarização de concentração pode ser observado ao se trabalhar com altas velocidades de fluxo cruzado e baixas pressões transmembranares (WEI et al., 2014).

2.7 MATERIAIS CERÂMICOS

Há um grande interesse em se trabalhar com materiais cerâmicos porosos, uma vez que estes materiais possibilitam operar em uma grande faixa de temperatura, além de possuírem alta permeabilidade, elevada inércia química, baixa condutividade térmica, baixa densidade, dentre outros. Estas características dos materiais cerâmicos fazem com que estes sejam susceptíveis a uma grande variedade de aplicações como membranas, sensores, isolantes, biomateriais, dentre outros (DUTRA e PONTES, 2002; ROSA et al., 2006; SILVA e LIRA, 2006).

O emprego de membranas cerâmicas em processos de separação tem aumentado a cada dia, porém nem sempre a utilização de tais membranas é viável devido ao alto custo de se fabricar as mesmas. Este alto valor está associado à utilização frequente de matérias-primas sintéticas (zircônia, alumina, titânia e sílica) (SILVA e LIRA, 2006; KUMAR et al., 2015; LORENTE-AYZA et al., 2015a).

2.7.1 Formação de poros

Os poros encontrados em materiais cerâmicos podem ser do tipo poro aberto ou fechado. Durante o processo de sinterização, ocorre uma redução da área superficial da cerâmica, promovendo o fechamento dos poros. Os poros abertos ou interligados têm contato com a superfície externa do material, enquanto que os poros fechados ou isolados possuem em seu interior uma parcela de ar que constitui o poder isolante destes materiais. A granulometria ou tipo de material presente na cerâmica é que irá condicionar a formação de poros abertos ou fechados (VAN VLACK, 1973; DUTRA e PONTES, 2002).

Grande parte dos métodos utilizados para criar poros em corpos cerâmicos são baseados em modelos de misturas utilizando materiais de sacrifício ou agentes porogênicos (ROSA et al., 2006; YANG e TSAI, 2008; MOHANTA et al., 2014). Os agentes porogênicos incorporados à cerâmica por

este método são removidos durante a queima, deixando em seu lugar poros de diferentes tamanhos, dependendo da granulometria do material inserido (DUTRA e PONTES, 2002; YANG e TSAI, 2008; LI et al., 2013).

De acordo com Chavalier et al. (2008) e Lorente-Ayza et al. (2015b), a etapa de sinterização normalmente ocorre em temperaturas na faixa de 900 a 1500 °C e é fundamental para conferir resistência mecânica à cerâmica.

A adição de diferentes componentes geradores de poros em materiais cerâmicos vem sendo estudada por diversos autores. A TABELA 4 a seguir sumariza algumas das características principais de trabalhos nesta área.

TABELA 3 - UTILIZAÇÃO DE ADITIVOS COMO AGENTES POROGÊNICOS

| Referência | Aditivo | Porcentagem do Aditivo | Temperatura de Sinterização | Porosidade Aparente | Conformação |
|-----------------------------|--|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|-------------|
| Rosa et al. (2006) | Aditivo inorgânico (processo de patente) | 60,0% | 1150 e 1250 °C | >60% | Colagem |
| Yang e Tsai (2008) | Amido de milho | 0,0, 5,0, 10,0; e 15,0% | 1200 °C | 23,4, 31,7, 38,1 e 43,9% | Extrusão |
| Prado et al., (2012) | Fibras de polipropileno | 0; 1,2; 2,5; 5,0 e 7,5% | 1500 °C | 0,7, 5,2, 13,2, 21,6%, * | Prensagem |
| Li et al., (2013) | Amido de trigo | 0; 10,0, 20,0, 30,0 e 40,0% | 1450 °C | 68,1, 72,1, 75,2, 81,1, 77,6% | Prensagem |
| Topates et al. (2013) | Amido de batata | 0,10,0, 20,0 e 30,0% | 1750 °C | 51,5, 58,8, 61,3 e 65,8% | Prensagem |
| Mohanta et al. (2014) | Casca de arroz | 5; 10; 15; 20; 30 e 40% | 1700 °C | 20,9, 22,5, 26,8, 37,1, 47,8 e 53,4% | Prensagem |
| Lorente-Ayza et al. (2015b) | Amido de batata, trigo, ervilha e milho | 15% | 1100 °C | 37,1, 36,5, 36,8 e 44,0% | Prensagem |

NOTA: * Valor não fornecido pelo autor.

FONTE: O autor (2017).

Todos os autores apresentados acima produziram corpos cerâmicos e realizaram suas respectivas sobre os mesmos, com exceção de Rosa et al. (2006), que desenvolveu tubos cerâmicos para a microfiltração de combustíveis. No referido trabalho, os autores avaliaram as propriedades físicas, fluidodinâmicas e mecânicas de placas e tubos obtidos a partir da utilização de

um aditivo inorgânico como agente gerador de poros. Os resultados encontrados neste trabalho demonstraram a eficiência da adição do aditivo orgânico, uma vez que foi possível obter corpos cerâmicos com uma porosidade elevada (>60%), elevados valores de coeficiente de rejeição (>99,4%) e permeabilidade média de 27 Kg/m².h.bar, valores estes que são adequados para tubos cerâmicos comerciais.

Lorente-Ayza et al. (2015b) analisou as características das membranas cerâmicas ao se adicionar amido oriundo de 4 tipos de vegetais (trigo, batata, ervilha e milho). O comportamento das membranas contendo amido foi comparado com uma amostra de referência (sem a adição de amido). Os resultados dos referidos autores indicaram que ao comparar a amostra de referência com as amostras em que o amido foi adicionado, houve um aumento da porosidade em relação à amostra de referência (19%).

No trabalho de Li et al. (2013) foi possível observar o aumento da porosidade em decorrência do aumento dos teores de amido na faixa de 0 a 30%. No entanto para a fração de 40% de amido, houve um decréscimo da porosidade. De acordo com os autores, tal comportamento ocorreu pois as amostras não foram sinterizadas completamente e, portanto, estavam frágeis e propensas a quebrar, sugerindo que existe um limite superior para o teor de amido. Este mesmo comportamento foi observado no trabalho de Prado et al. (2012) para a composição contendo 7,5% de fibras de polipropileno. Não foi possível obter um valor de porosidade para esta porcentagem de aditivo, pois o material não suportou o processo de queima e se rompeu, chegando ao ponto de pulverizar a sua matriz.

Pode-se verificar que em todos os estudos, à medida que se aumenta a quantidade de aditivo utilizado, aumenta-se também a quantidade de poros gerados, contanto que não se ultrapasse o limite superior de aditivo. Desta forma é comprovada a eficiência do aumento de porosidade promovido no corpo cerâmico decorrente da incorporação de agentes porogênicos.

2.7.1.1 Aditivos Orgânicos

Como pode ser observado na TABELA 3, os amidos, são largamente utilizados como agentes porogênicos, uma vez que possuem características essenciais que viabiliza a sua utilização como aditivo orgânico em corpos cerâmicos. Este aditivo age como um ligante devido a sua capacidade de gelificação na água, fazendo com que as partículas cerâmicas fiquem consolidadas; propicia a criação de porosidade no corpo cerâmico, à medida que libera espaços quando queimados a 500 °C; além de serem baratos e fáceis de queimar (CHEVALIER et al., 2008; LORENTE-AYZA et al., 2015b).

O amido catiônico é obtido a partir de reagentes que possuem radicais com carga positiva, como é o caso da imina, amina, amônio, sulfona e fosfônio. Como o amido catiônico é formado por cargas positivas, o mesmo tem a capacidade de atrair partículas ou superfícies de cargas negativas (TRINDADE e ASSAD, 2009). Quando em contato com a água presente na argila, o amido tende a se aglomerar formando flocos, possibilitando a obtenção de uma membrana com poros de diferentes formas e tamanhos.

2.7.2 Conformação

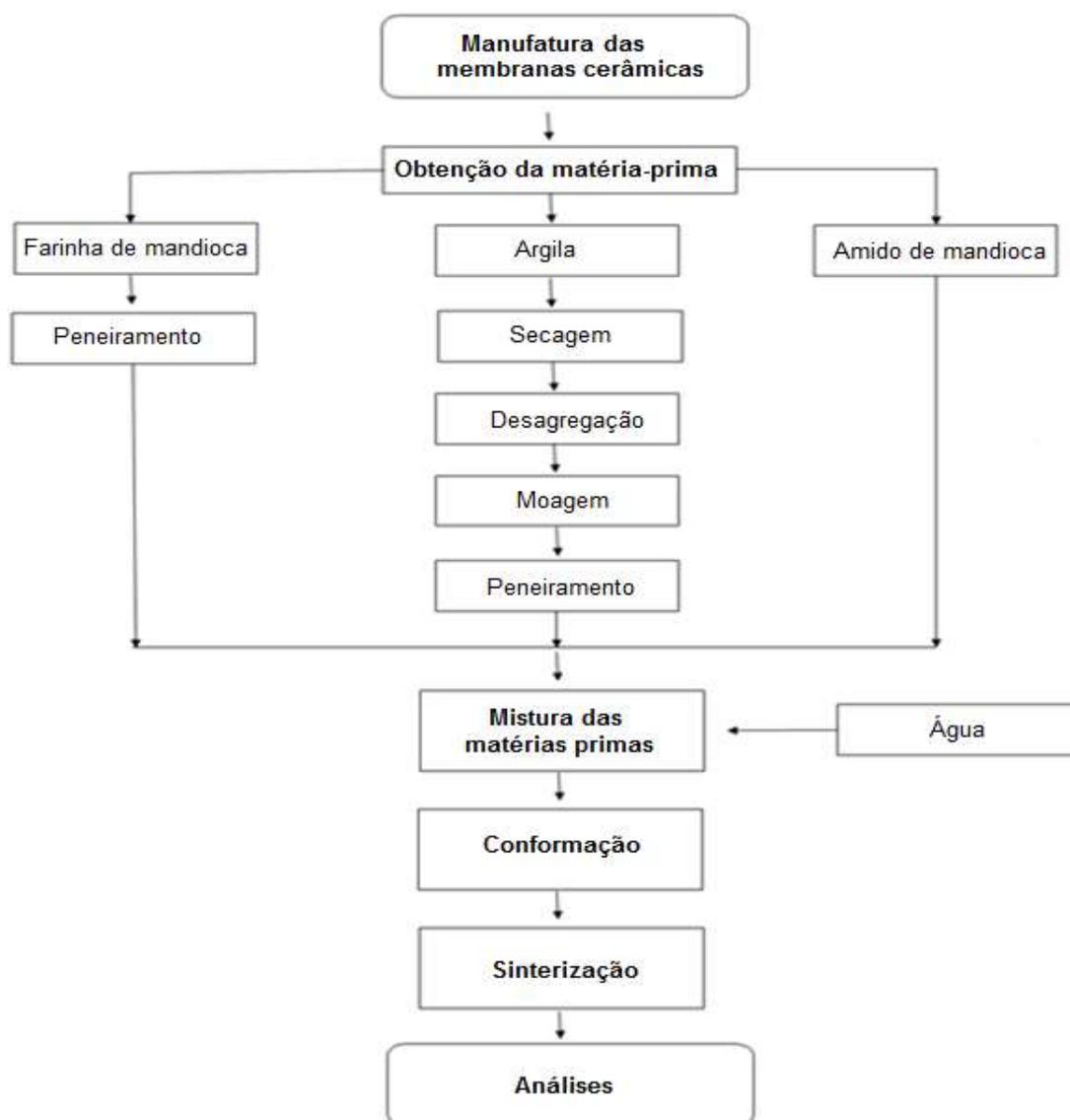
O processo de conformação se baseia em forçar a passagem de um material através do orifício de uma matriz por meio de uma fieira, tendo a desejada geometria de seção transversal regular e constante (YANG e TSAI, 2008). De acordo com Yang e Tsai (2008) e Lorente-Ayza et al. (2015a), o método de extrusão permite a fabricação de cerâmica porosa com uma microestrutura controlada, caracterizada por um tamanho de poro uniforme e com orientação unidirecional.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MANUFATURA DAS MEMBRANAS CERÂMICAS

O processo de manufatura das membranas seguiu as etapas descritas na FIGURA 8. A manufatura das membranas e os ensaios fluidodinâmicos foram realizados no laboratório de cerâmica da UFPR.

FIGURA 8 - ETAPAS DA MANUFATURA DAS MEMBRANAS CERÂMICAS



FONTE: O autor (2017).

3.1.1 Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas para o desenvolvimento das membranas cerâmicas foram as argilas natural e pré-tratada, além dos agentes porogênicos, amido de mandioca catiônico e farinha de mandioca torrada. As argilas natural e pré-tratada foram caracterizadas a partir de ensaios de análise granulométrica, espectrometria de fluorescência de raios-X, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por dispersão de energia de raios-X e análise termogravimétrica.

3.1.1.1 Argila

As membranas foram produzidas utilizando uma composição comercial de argila do tipo faiança, que é caracterizada como uma cerâmica branca portadora dos minerais calcita e dolomita, que pode ser sinterizada até 1250 °C e que apresenta uma maior porosidade quando comparada aos demais tipos de argila (>3%) (AARÃO, 2015). A argila utilizada foi obtida na Cermassas - Pastacer Ltda. (Campo Largo/PR).

As argilas foram submetidas à secagem em estufa por 12 horas e desagregadas a partir de uma galga granulométrica. Após a desagregação, a argila foi utilizada de duas formas: natural (AN) e pré-tratada (AT). A argila denominada natural foi a que não sofreu tratamento térmico enquanto que na argila denominada pré-tratada foi realizado um tratamento térmico. Durante este tratamento térmico a argila foi submetida à 500°C durante 24 horas para verificar uma possível modificação de suas propriedades e garantir que os poros formados na membrana fosse oriundos apenas dos agentes porogênicos inseridos e não de materiais orgânicos de constituição da argila.

Posteriormente para ambas as argilas foi realizada uma moagem em moinho de bolas de bancada (TECNAL) com bolas e carcaça em alumina, durante 4 horas. Toda a argila passante em peneira de #60 Tyler/Mesh foi

utilizada neste estudo (LORENTE-AYZA et al., 2015a). As etapas de processamento da argila estão apresentadas na FIGURA 9.

FIGURA 9 - ETAPAS DE PROCESSAMENTO DA ARGILA: OBTENÇÃO DA ARGILA ÚMIDA (8a), SECAGEM (8b), DESAGREGAÇÃO (8c), MOAGEM (8d) E PENEIRAMENTO (8e)



FONTE: O autor (2017).

3.1.1.2 Amido de mandioca

O amido de mandioca (AM) utilizado foi o amido de mandioca catiônico do tipo Superior 300 com DS 0,033 a 0,036 mol/mol. O referido amido foi fornecido pelo Grupo Horizonte - Agrícola Horizonte Ltda. e pode ser observado na FIGURA 10. O AM não foi submetido à nenhum tipo de processamento antes de se realizar a mistura com as demais matérias-primas.

FIGURA 10 - AMIDO DE MANDIOCA CATIÔNICO



FONTE: O autor (2017).

3.1.1.3 Farinha de mandioca

A farinha de mandioca (FM) torrada utilizada foi a da marca Amafil e pode ser observada na FIGURA 11.

FIGURA 11 - FARINHA DE MANDIOCA TORRADA



FONTE: O autor (2017).

A farinha utilizada foi submetida à secagem em estufa durante 12 horas e peneirada em uma peneira de #60 Tyler/Mesh (0,250 mm).

3.1.2 Mistura das matérias-primas

Os aditivos orgânicos (AM e/ou FM) foram misturados com a AN e/ou AT e homogeneizados com água. Foi feita a adição de água até que a massa formada tivesse a plasticidade necessária para ser conformada por extrusão.

3.1.3 Conformação

As membranas foram conformadas por extrusão em uma maromba de laboratório (FIGURA 12).

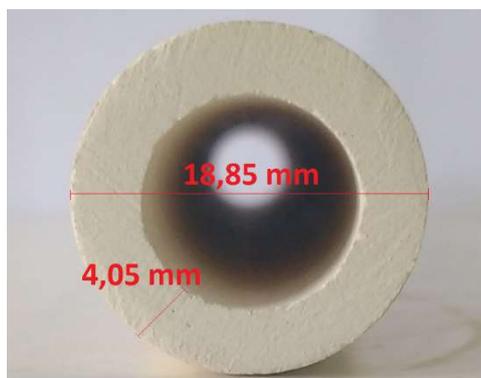
FIGURA 12 - CONFORMAÇÃO DAS MEMBRANAS POR EXTRUSÃO



FONTE: O autor (2017).

As membranas obtidas apresentaram as dimensões de diâmetro externo de 18,85 mm, espessura de 4,05 mm e comprimento de 200 mm, conforme apresentado na FIGURA 13. A utilização de membranas na forma tubular está associada a uma maior permeabilidade e menor resistência de filtração, quando comparada a suportes na forma de placas ou discos (CHEN et al., 2015).

FIGURA 13 - DIMENSÕES DA MEMBRANA



FONTE: O autor (2017).

3.1.4 Sinterização

Após extrusadas e secas a temperatura ambiente por 24 horas, as membranas foram sinterizadas. A sinterização ocorreu em forno da marca Linn - Elektro Therm, na faixa de 872 a 1278 °C, rampa de aquecimento de 5 °C/min, tempo de permanência no patamar de queima de 30 ou 120 minutos e resfriamento natural.

3.2 MICROALGA

A microalga utilizada para a realização dos testes foi do tipo *Acutodesmus obliquus*, proveniente dos fotobiorreatores do NPDEAS (Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável - UFPR), a qual foi cultivada através de uma rota fotoautotrófica usando água e efluente de dejetos suíno com 2,5% (v/v) como meio de cultura. As culturas frescas foram utilizadas com 15 dias de crescimento na fase exponencial dos fotobiorreatores (FIGURA 14), mantidas em condições ambientais de temperatura, irradiação e supridos de ar comprimido com 0,04% (v/v) de CO₂.

FIGURA 14 - FOTOBIORREACTORES DO NPDEAS – UFPR

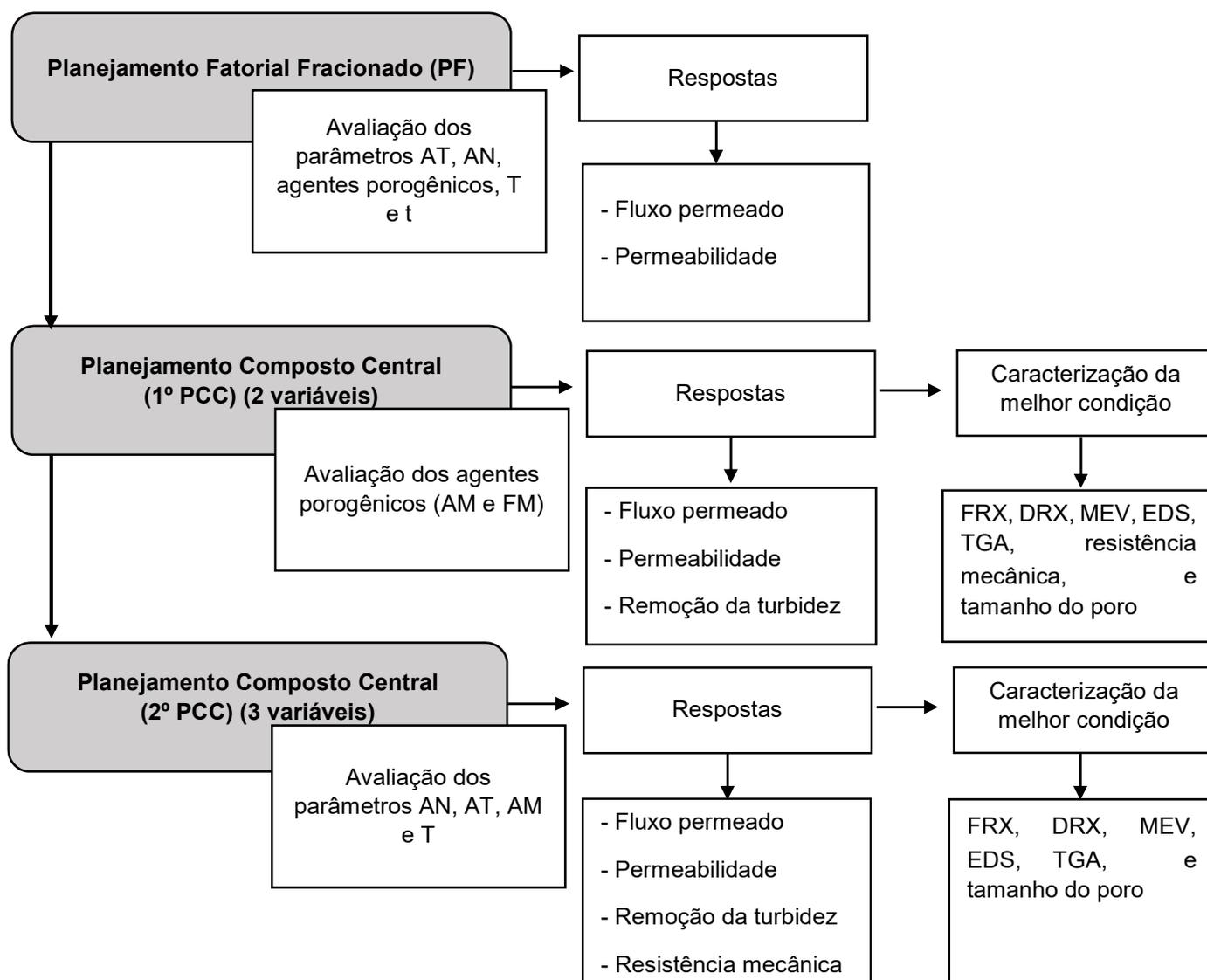


FONTE: NPDEAS (2011)

3.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA

A sequência adotada para a realização dos experimentos está apresentada na FIGURA 15. Todos os experimentos realizados foram executados de forma aleatória para evitar erros sistemáticos.

FIGURA 15 - SEQUÊNCIA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL ADOTADO



NOTA: AT - Argila pré-tratada; AN - Argila natural; AM - Amido de mandioca catiônico; FM - Farinha de mandioca torrada; T - Temperatura de sinterização; t - Tempo de permanência no patamar de queima; MEV - Microscopia eletrônica de varredura; EDS - Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X; DRX - Difração de raios-X; FRX - Espectrometria de fluorescência de raios-X; TGA - Análise termogravimétrica; ϵ - Porosidade aparente;

FONTE: O autor (2017).

3.3.1 Codificação das variáveis reais

Uma vez que planejamentos estatísticos são capazes de permitir a realização de experimentos significativos e confiáveis com menores erros experimentais, menor tempo de experimento e menores custos de execução dos ensaios, um planejamento foi adotado para a condução dos experimentos deste estudo (DOMINGUES, 2011).

Para que fosse possível realizar o planejamento composto central, os níveis das variáveis estudadas necessitaram ser codificados (adimensionalizados). Esta codificação ocorreu por meio da equação 1 de codificação.

$$X_n = \frac{(X - X_0)}{\frac{X_{+1} - X_{-1}}{2}} \quad (1)$$

Onde,

X_n - Variável na forma codificada;

X - Variável a ser calculada;

X_0 - Variável no ponto central;

X_{+1} e X_{-1} - Variáveis no nível superior e inferior, respectivamente.

Este tipo de planejamento estatístico avalia os efeitos de cada variável em 5 diferentes níveis ($-\alpha$, -1 , 0 , $+1$, $+\alpha$). O valor de α utilizado está apresentado nas suas respectivas matrizes de modo que o PCC seja ortogonal, ou seja, um planejamento onde a matriz de variância e covariância é diagonal e os parâmetros estimados não estão correlacionados entre si (BOX et al., 1978).

O valor de α foi determinado a partir da equação 2.

$$\alpha = \left(\frac{QG}{4} \right)^{\left(\frac{1}{4} \right)} \quad (2)$$

Sendo,

$$Q = ((G + T)^{1/2} - G^{1/2})^2 \quad (3)$$

G - Número de pontos fatoriais ($G = 2^k$, se completo);

T - Número de pontos adicionais no PCC ($T = 2k +$ número de réplicas centrais).

3.3.2 Planejamento Fatorial (PF)

Foi realizado um planejamento fatorial testando as combinações dos fatores a fim de identificar as variáveis significativas para o processo de manufatura das membranas. As respostas analisadas foram fluxo permeado e a permeabilidade hidráulica. O planejamento fatorial realizado foi fracionário 2^{k-2} , tendo 6 variáveis, totalizando 16 experimentos, sendo realizados em triplicata. As variáveis consideradas foram: AN e AT, no nível -1 (0%) e nível +1 (100%); AM e/ou FM, no nível -1 (0%) e nível +1 (5%); O percentual de 5% de aditivo adicionado foi baseado nos trabalhos Yang e Tsai (2008) e Mohanta et al. (2014), uma vez que estes autores obtiveram resultados satisfatórios de porosidade ao se adicionar uma pequena porcentagem de agente porogênico.

As demais variáveis consideradas foram as temperaturas de sinterização, no nível -1 (950 °C) e nível +1 (1150 °C) e; tempo de permanência no patamar de queima, no nível -1 (30 min) e nível +1 (120 min). A taxa de aquecimento foi fixada em 5 °C/min. A TABELA 4 apresenta os valores codificados e reais das variáveis adimensionais.

TABELA 4 - VALORES REAIS E NÍVEIS CODIFICADOS PARA AS VARIÁVEIS DO PF

| Variáveis | Valores reais e níveis codificados | |
|-----------|------------------------------------|------|
| | - 1 | + 1 |
| AN (%) | 0 | 100 |
| AT (%) | 0 | 100 |
| FM (%) | 0 | 100 |
| AM (%) | 0 | 100 |
| T (°C) | 950 | 1150 |
| t (min) | 30 | 120 |

FONTE: O autor (2017).

Na TABELA 5 é possível observar a matriz do planejamento fatorial fracionado 2^{6-2} , com os valores codificados e valores reais das variáveis estudadas.

TABELA 5 - MATRIZ DO PF

| Membrana | Variáveis codificadas | | | | | | Variáveis reais | | | | | |
|----------|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|---------|
| | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | X ₅ | X ₆ | AN (%) | AT (%) | FM (%) | AM (%) | T (°C) | t (min) |
| 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 950 | 30 |
| 2 | +1 | -1 | -1 | -1 | +1 | -1 | 100 | 0 | 0 | 0 | 1150 | 30 |
| 3 | -1 | +1 | -1 | -1 | +1 | +1 | 0 | 100 | 0 | 0 | 1150 | 120 |
| 4 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | +1 | 100 | 100 | 0 | 0 | 950 | 120 |
| 5 | -1 | -1 | +1 | -1 | +1 | +1 | 0 | 0 | 100 | 0 | 1150 | 120 |
| 6 | +1 | -1 | +1 | -1 | -1 | +1 | 100 | 0 | 100 | 0 | 950 | 120 |
| 7 | -1 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | 0 | 100 | 100 | 0 | 950 | 30 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | -1 | +1 | -1 | 100 | 100 | 100 | 0 | 1150 | 30 |
| 9 | -1 | -1 | -1 | +1 | -1 | +1 | 0 | 0 | 0 | 100 | 950 | 120 |
| 10 | +1 | -1 | -1 | +1 | +1 | +1 | 100 | 0 | 0 | 100 | 1150 | 120 |
| 11 | -1 | +1 | -1 | +1 | +1 | -1 | 0 | 100 | 0 | 100 | 1150 | 30 |
| 12 | +1 | +1 | -1 | +1 | -1 | -1 | 100 | 100 | 0 | 100 | 950 | 30 |
| 13 | -1 | -1 | +1 | +1 | +1 | -1 | 0 | 0 | 100 | 100 | 1150 | 30 |
| 14 | +1 | -1 | +1 | +1 | -1 | -1 | 100 | 0 | 100 | 100 | 950 | 30 |
| 15 | -1 | +1 | +1 | +1 | -1 | +1 | 0 | 100 | 100 | 100 | 950 | 120 |
| 16 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | 100 | 100 | 100 | 100 | 1150 | 120 |

NOTA: X₁ - Variável codificada para o percentual de argila natural; X₂ - Variável codificada para o percentual de argila pré-tratada; X₃ - Variável codificada para o percentual de farinha de mandioca; X₄ - Variável codificada para o percentual de amido de mandioca; X₅ - Variável codificada para a temperatura de sinterização; X₆ - Variável codificada para o tempo de permanência de no patamar de queima.

FONTE: O autor (2017).

3.3.3 Planejamento Composto Central (1º PCC) (2 variáveis)

A partir da determinação das variáveis que mais influenciaram o processo, encontradas a partir do PF, foi realizado um planejamento composto central com 2 variáveis em dois níveis (2^k , $k=2$), 3 réplicas no ponto central, 4 experimentos no ponto axial, com α de ortogonalidade de 1,147, totalizando 11 experimentos. Todos os experimentos foram realizados em triplicata a fim de se obter a média dos valores.

As variáveis independentes foram X_1 (percentual de amido de mandioca) e X_2 (percentual de farinha de mandioca). Os limites inferiores e superiores dos agentes porogênicos adicionados foram definidos de acordo com Li et al. (2013) e Topates et al. (2013), que variaram os teores de amidos de trigo e batata adicionados entre 0 a 30% e obtiveram resultados satisfatórios de porosidade. Neste planejamento foram adotados como respostas o fluxo permeado sob diferentes pressões de operação, a permeabilidade hidráulica e a remoção da turbidez.

Os experimentos do 1º PCC foram realizados fixando-se a melhor condição do tipo de argila (AT), temperatura de sinterização (1150 °C), tempo de permanência no patamar de queima (30 min) e taxa de aquecimento (5 °C/min) obtida no PF, com o objetivo de verificar a influência dos agentes porogênicos AM e FM. A TABELA 6 apresenta os valores reais e os respectivos níveis codificados das variáveis do 1º PCC.

TABELA 6 - VALORES REAIS E NÍVEIS CODIFICADOS PARA AS VARIÁVEIS DO 1ºPCC

| Variáveis | Valores reais e níveis codificados | | | | |
|-----------|------------------------------------|-----|---|------|------------|
| | - α | -1 | 0 | +1 | + α |
| AM | 0 | 0,9 | 7 | 13,1 | 14 |
| FM | 0 | 0,9 | 7 | 13,1 | 14 |

FONTE: O autor (2017).

A TABELA 7 apresenta a matriz do 1º PCC com os valores codificados e reais das variáveis estudadas.

TABELA 7 - MATRIZ DO 1º PCC

| Membrana | Variáveis Codificadas | | Variáveis Reais | |
|----------|-----------------------|----------------|-----------------|--------|
| | X ₁ | X ₂ | AM (%) | FM (%) |
| 17 | -1 | -1 | 0,9 | 0,9 |
| 18 | -1 | +1 | 0,9 | 13,1 |
| 19 | +1 | -1 | 13,1 | 0,9 |
| 20 | +1 | +1 | 13,1 | 13,1 |
| 21 | - α | 0 | 0 | 7 |
| 22 | + α | 0 | 14 | 7 |
| 23 | 0 | - α | 7 | 0 |
| 24 | 0 | + α | 7 | 14 |
| 25 | 0 | 0 | 7 | 7 |
| 26 | 0 | 0 | 7 | 7 |
| 27 | 0 | 0 | 7 | 7 |

NOTA: X₁ - Variável codificada para o percentual de amido de mandioca; X₂ - Variável codificada para o percentual de farinha de mandioca.

FONTE: O autor (2017).

3.3.4 Planejamento Composto Central (2º PCC) (3 variáveis)

A partir das respostas obtidas a partir do 1º PCC foram realizados experimentos para verificar a influência da variável AM, T e composição dos diferentes tipos de argila.

Para o 2º PCC, foram empregadas 3 variáveis em dois níveis (2^k , $k=3$), 3 réplicas no ponto central, 6 experimentos no ponto axial, totalizando 17 experimentos. Todos os experimentos foram realizados em duplicata, totalizando 34 experimentos.

As respostas avaliadas foram o fluxo permeado, permeabilidade hidráulica, remoção da turbidez e resistência mecânica. Os experimentos foram realizados fixando-se o tempo de permanência no patamar de queima (30 minutos) e a taxa de aquecimento (5 °C/min). Na TABELA 8 estão relacionadas os valores reais e os respectivos níveis codificados das variáveis do 2º PCC.

TABELA 8 - VALORES REAIS E NÍVEIS CODIFICADOS PARA AS VARIÁVEIS DO 2º PCC

| Variáveis | Valores reais e níveis codificados | | | | |
|-----------|------------------------------------|------|------|------|------------|
| | - α | -1 | 0 | +1 | + α |
| AT (%) | 23 | 30 | 50 | 70 | 77 |
| AM (%) | 12,35 | 15 | 22,5 | 30 | 32,65 |
| T (°C) | 872 | 1000 | 1075 | 1150 | 1278 |

FONTE: O autor (2017).

A TABELA 9 apresenta a matriz do 2º PCC com os valores codificados e reais das variáveis estudadas.

TABELA 9 - MATRIZ DO 2º PCC

| Membrana | Variáveis codificadas | | | Variáveis reais | | |
|----------|-----------------------|----------------|----------------|-----------------|-----------|--------|
| | X ₁ | X ₂ | X ₃ | Argila (%) | Amido (%) | T (°C) |
| 28 | -1 | -1 | -1 | 30 | 15 | 1000 |
| 29 | -1 | -1 | +1 | 30 | 15 | 1150 |
| 30 | -1 | +1 | -1 | 30 | 30 | 1000 |
| 31 | -1 | +1 | +1 | 30 | 30 | 1150 |
| 32 | +1 | -1 | -1 | 70 | 15 | 1000 |
| 33 | +1 | -1 | +1 | 70 | 15 | 1150 |
| 34 | +1 | +1 | -1 | 70 | 30 | 1000 |
| 35 | +1 | +1 | +1 | 70 | 30 | 1150 |
| 36 | - α | 0 | 0 | 23 | 22,5 | 1075 |
| 37 | + α | 0 | 0 | 77 | 22,5 | 1075 |
| 38 | 0 | - α | 0 | 50 | 12,35 | 1075 |
| 39 | 0 | + α | 0 | 50 | 32,65 | 1075 |
| 40 | 0 | 0 | - α | 50 | 22,5 | 872 |
| 41 | 0 | 0 | + α | 50 | 22,5 | 1278 |
| 42 | 0 | 0 | 0 | 50 | 22,5 | 1075 |
| 43 | 0 | 0 | 0 | 50 | 22,5 | 1075 |
| 44 | 0 | 0 | 0 | 50 | 22,5 | 1075 |

NOTA: X₁ - Variável codificada para o percentual de argila pré-tratada; X₂ - Variável codificada para o percentual de amido de mandioca; X₃ - Variável codificada para a temperatura de sinterização.

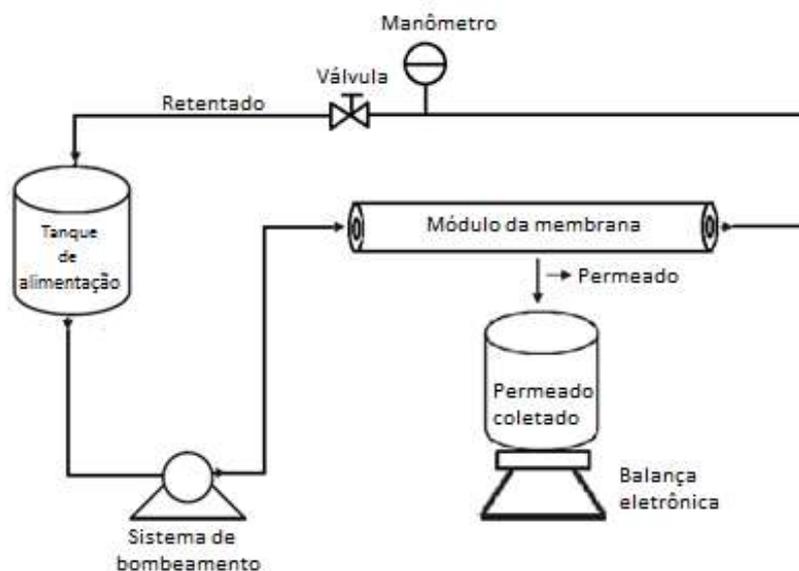
FONTE: O autor (2017).

3.4 ENSAIOS FLUIDODINÂMICOS

3.4.1 Equipamento de filtração

O sistema de filtração desenvolvido consistiu de um tanque de alimentação com capacidade máxima para 15 L, uma bomba para circulação do fluido (marca SEAFLO, modelo SFDP1-014-100-22, vazão volumétrica e pressão máxima de 5,0 L/min e 6,9 bar, respectivamente), acionada por fonte (ICEL Manaus modelo PS-6000 30V/6A), rotâmetro (Tecnofluid série TRP-330-5), manômetro ($\varnothing 63$ Glicerina Genebre - 3822N com escalas de 0 a 2,0 bar) e um módulo metálico com anéis "o'ring", onde a membrana cerâmica foi posicionada para a realização dos testes. A esquematização do sistema de filtração pode ser observada na FIGURA 16.

FIGURA 16 - EQUIPAMENTO DE FILTRAÇÃO



FONTE: O autor (2017)

O escoamento do fluido no sistema ocorre tangencialmente através da cavidade interna da membrana, de forma que a solução escoie paralelamente à superfície da membrana. O transporte do líquido permeado é realizado transversalmente por gradiente de pressão e regulado através de uma válvula.

O processo foi realizado em regime de batelada com operação em modo de reciclo, a fim de manter o volume inicial da solução de microalgas constante. O equipamento foi operado mantendo-se a vazão e velocidade de escoamento do fluido e temperatura constante a 257 L/h, 0,79 m/s e 20 ± 5 °C, respectivamente, variando-se apenas a queda de pressão aplicada (0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0 bar). A área de permeação da membrana foi 90,71 mm².

3.4.2 Compactação

O fluxo permeado em uma membrana de filtração pode diminuir devido a efeitos de compactação que podem ser causados devido ao *fouling* e/ou da polarização de concentração, que tornam a estrutura da membrana mais densa e proporcionam uma menor permeabilidade. A diminuição do fluxo permeado ocorre, pois quando a membrana é submetida à pressão, a mesma sofre uma deformação mecânica que causa o adensamento da sua estrutura. Na compactação, a membrana é submetida a uma pressão superior a de operação para garantir que não ocorrerá compactação da mesma durante os testes (PERSSON et al., 1995; MULDER, 1996; SILVA, 2009; FERREIRA, 2014).

A compactação é uma etapa importante pois permite que a membrana seja caracterizada a partir do fluxo de água, uma vez que é possível avaliar a funcionalidade do sistema, a capacidade de filtração da membrana, além de obter referências para verificar a eficiência da limpeza após o uso. Nesta etapa é definido o fluxo constante, sem entupimento da membrana e que será utilizado como referência para comparação com outros fluidos (MULDER, 1996).

Antes de cada experimento, a membrana foi operada com água sob pressão transmembranar de 1,5 bar e com medições realizadas a cada 5 minutos. Após a compactação das membranas com água, foram conduzidos testes para determinar o fluxo permeável e permeabilidade hidráulica das mesmas sob diferentes pressões e então as membranas foram submetidas à limpeza. Se o fluxo encontrado nas pressões medidas for menor do que o valor de estabilidade de fluxo compactado, deve-se realizar uma nova limpeza.

3.4.3 Fluxo permeado

De acordo com Ushikubo et al. (2006a) o fluxo permeado (J) pode ser determinado pela equação 4 e pode ser definido como a massa (m_p) que atravessa a área da membrana (A_p) por um determinado tempo (t).

$$J = \frac{m_p}{A_p \cdot t} \quad (4)$$

A determinação deste parâmetro foi realizada por gravimetria, utilizando uma balança acoplada à saída do fluxo permeado. O fluxo foi coletado sob diferentes pressões em um béquer tarado e posicionado sobre uma balança. O valor da massa contida no béquer foi registrado para cada instante de tempo.

3.4.4 Permeabilidade hidráulica

A permeabilidade hidráulica é um importante parâmetro utilizado para caracterizar a capacidade de permeação que a membrana oferece a um dado solvente e indicar o grau de integridade da mesma. Este parâmetro não depende apenas do material e morfologia da membrana, mas também das características da solução e temperatura do ensaio (MULDER, 1996; HABERT et al., 2006).

A permeabilidade hidráulica pode ser definida como o coeficiente angular obtido a partir da curva dos fluxos permeados de água *versus* diferentes pressões transmembranares aplicadas à membrana e, pode ser calculada a partir da equação 5 (ALMANDOZ et al., 2004; NANDI et al., 2008; BILAD et al., 2012; KUMAR et al., 2015).

$$J = L_p \cdot \Delta P \quad (5)$$

Onde:

J - Fluxo permeado;

L_p - Permeabilidade hidráulica;

ΔP - Pressão transmembranar.

3.4.5 Remoção de Turbidez

A remoção de turbidez da cultura de microalgas foi determinada em NTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez) a partir do turbidímetro AP 2000 (PoliControl) e calculada de acordo com Nogueira e Venturini (2007) e Belibi et al. (2015), conforme apresentado na equação 6. Ao início e fim de cada batelada, foram retiradas alíquotas para a análise da turbidez.

$$RT (\%) = \frac{L_0 - L_F}{L_0} \cdot 100 \quad (6)$$

Onde,

RT - Remoção da turbidez;

L_0 e L_F - Leituras da turbidez inicial e do permeado em NTU, respectivamente.

3.4.6 Resistências de filtração

Nas operações de filtração o fluxo de permeado pode ser reduzido por meio de fatores ocasionados devido à obstrução dos poros, como ocorre na polarização de concentração e *fouling*. Estes fatores dificultam o transporte através da membrana, uma vez que propiciam uma resistência adicional à transferência de massa. Este fenômeno é denominado resistência em série (HABERT et al., 2006; AHMAD et al., 2012).

No caso de uma membrana porosa, o fluxo de permeado através da membrana (J) é diretamente proporcional à pressão transmembranar (ΔP),

inversamente proporcional à resistência da membrana (R_T) e a viscosidade do fluido ($\mu = 0,001$ Pa.s) e, pode ser calculada a partir da equação 7 (JIRARATANANON e CHANACHAI, 1996; SPINETTE, 2008).

$$J = \frac{\Delta P}{R_T \cdot \mu} \quad (7)$$

De acordo com Chang e Kim (2005) e Ushikubo et al. (2006b) a resistência total da membrana, R_T , pode ser determinada a partir da equação 8.

$$R_T = R_M + R_F + R_P \quad (8)$$

Onde,

R_M - Resistência intrínseca da membrana (membranas limpas ou novas e pode ser determinada a partir de testes com água);

R_F - Resistência devido a ocorrência do *fouling*, de caráter irreversível;

R_P - Resistência devido ao fenômeno de polarização de concentração.

De acordo com Jiraratnanon e Chanachai (1996), a resistência de polarização de concentração ocorre devido a formação de uma camada de gel polarizada ou por uma camada semi-reversível na superfície da membrana e pode ser desmembrada em dois termos como expresso na equação 9.

$$R_P = R_{p,re} + R_{p,ir} \quad (9)$$

Onde,

$R_{p,re}$ - Resistência devido à polarização reversível de uma camada de gel sobre a membrana (pode ser removida a partir de baixos fluxos de água);

$R_{p,ir}$ - Resistência devido a camada semi-reversível (pode ser removida utilizando altos fluxos de água).

A partir da definição destes dois termos referentes à R_p , a equação 8 pode ser reescrita resultando na equação 10 e, os valores de R_M , R_F e R_p podem ser determinados a partir das equações 11, 12 e 13, respectivamente (CHANG e KIM, 2005; JIRARATANANON e CHANACHAI; 1996).

$$R_T = R_M + R_F + R_{p,re} + R_{p,ir} \quad (10)$$

$$R_M = \frac{\Delta P}{\mu_w J_w} \quad (11)$$

$$R_F = \frac{\Delta P}{\mu_w J''_w} - R_M \quad (12)$$

$$R_p = \frac{\Delta P}{\mu_w J'_w} - (R_M + R_F) \quad (13)$$

Onde,

μ_w - Viscosidade da água (0,001 Pa. s);

J_w - Fluxo permeado pela membrana limpa;

J''_w - Fluxo de água medido após a limpeza com alta vazão (remoção de $R_{p,ir}$);

J'_w - Fluxo de água medido após a limpeza com baixa vazão (remoção de $R_{p,re}$).

3.4.7 Procedimento de limpeza

Ao término de cada ensaio, realizou-se um procedimento de limpeza das membranas e do equipamento de filtração a fim de preservar as características do equipamento e recuperar a capacidade de permeabilidade da membrana.

3.4.7.1 Limpeza do sistema de filtração

A limpeza do sistema de filtração procedeu da seguinte forma:

- Circulação de água “sem presença do módulo de filtração” por 3 vezes, adicionando um novo volume de alimentação e retirando o velho;
- Recirculação de uma solução de hipoclorito de sódio (NaClO) a 1000 ppm por 5 minutos juntamente com água quente;
- Circulação de água para retirada dos resíduos de microalga e do hipoclorito de sódio. Este procedimento foi realizado por 3 vezes e, a cada adição de água era descartado o volume antigo

3.4.7.2 Limpeza da membrana

O procedimento de limpeza da membrana foi realizado de acordo com Bilad et al. (2012). A membrana foi lavada com água e detergente para a remoção da camada de microalga acumulada, em seguida foi submetida a um banho ultrassom por 10 minutos e imersa em NaClO a 1000 ppm durante três horas.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS E DAS MEMBRANAS

3.5.1 Análise granulométrica

Foi utilizada a análise granulométrica para determinar a distribuição das partículas contidas nas amostras de argila. Para tal, foi utilizado um granulômetro da marca Microtrac S3500 Particle Size Analyzer, capaz de medir tamanho de partículas de 0,02 a 2800 μm . Tal análise foi realizada no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) - UFPR.

3.5.2 Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)

A técnica de Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), foi utilizada para determinar quantitativamente a composição química das argilas. Para tal, foi utilizado espectrômetro PANalytical, modelo Axios Max, com tubo de raios-X de Rh (ródio) 4 kV. O software utilizado para interpretação dos dados foi o SuperQ 5l. Estas análises foram realizadas no LAMIR - UFPR.

3.5.3 Difração de raios-X (DRX)

A técnica de Difração de raios-X (DRX), foi realizada com a finalidade de identificar as fases cristalinas e minerais presentes nas amostras. Foi utilizado um difratômetro de marca PANalytical, modelo EMPYREAN, com detector X'Celerator, tubo de cobre e, Software para interpretação X'Pert High Score Plus. O ângulo 2θ variou de 3,5 a 70°. Estas análises foram realizadas no LAMIR - UFPR.

3.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS)

As estimativas dos tamanhos das partículas e da morfologia das argilas e das membranas foram obtidas a partir de uma análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Um equipamento de Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) foi acoplado ao MEV para determinar a composição química elementar dos componentes da amostra.

Os ensaios de MEV e EDS foram realizados a partir de um microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA3 LMU, com resolução de 3 nm e que permite ampliações de até 300 Kx. A análise química de EDS foi realizada a partir de um software AZ Tech (Advanced) com detector tipo SDD de 80 mm². Estes ensaios foram realizados no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) - UFPR.

3.4.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica que consiste em avaliar a variação de massa (agregação ou perda) da amostra em função do tempo e temperatura, de modo a conhecer as temperaturas de decomposição das amostras. A estabilidade térmica das amostras foi avaliada por meio de curvas da perda de massa em função da temperatura.

As análises térmicas foram realizadas em um equipamento TGA 4000, modelo Pyris-6 fornecido pela Perkin-Elmer. As análises foram conduzidas em uma panelinha de platina sob atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL/min, faixa de temperatura de 30 a 1000 °C, e taxa de aquecimento de 5 °C/min. Em todos os experimentos foi utilizada massa das amostras variando entre 5,041 a 5,526 mg de amostra. Os ensaios foram realizados na Central Analítica – UFPR.

3.4.6 Resistência mecânica

Foram realizados ensaios de resistência mecânica das membranas a fim de avaliar a carga máxima suportada pelas mesmas. Estas cargas foram determinadas a partir do teste de resistência à flexão em 3 pontos, utilizando uma máquina universal de ensaios, EMIC - DL 30000, com capacidade máxima de carga de 300 kN, a uma velocidade constante de 5 mm/min. A distância entre os pontos de apoio foi de 90 mm.

A análise da carga de ruptura foi realizada no Laboratório de Tecnologia da Madeira (LTM) - UFPR e, a resistência à flexão foi determinada segundo David et al. (2014) e Kumar et al. (2015), conforme equação 14.

$$\sigma = \frac{8F d_{ext}}{\pi(d_{ext}^4 - d_{int}^4)} \quad (14)$$

Onde:

σ - Resistência mecânica da membrana;

F - Força aplicada;

L - Distância entre os pontos de apoio;

d_{int} e d_{ext} - Diâmetros interno e externo, respectivamente.

3.4.7 Porosidade aparente

A determinação da porosidade aparente das amostras foi realizada a partir do método de imersão utilizando o princípio de Arquimedes. Para tal, foi adotada a metodologia utilizada por Santana (2005), que consistiu na pesagem do material seco (M_s) após permanecer por 2 horas em uma estufa a 110 °C. A etapa seguinte consistiu na determinação da massa úmida (M_u) e a massa imersa (M_i). Para a determinação M_u e M_i foi necessário ferver as amostras por 2 horas.

De acordo Santana (2005), Souza (2011) e Rodrigues et al. (2012), a porosidade aparente (PA) pode ser determinada a partir da equação 15.

$$\varepsilon (\%) = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \cdot 100 \quad (15)$$

Onde:

ε - Porosidade Aparente;

M_u , M_s e M_i - Massa úmida, seca e imersa, respectivamente;

3.4.8 Determinação do diâmetro médio dos poros

O tamanho dos poros de membranas porosas pode ser determinado a partir da equação de Hagen-Poiseuille, admitindo-se que a membrana apresente poros de forma cilíndrica e uniforme. Desta forma, o diâmetro médio dos poros pode ser calculado a partir da equação 16 (ALMANDOZ et al., 2004; HABERT et

al., 2006; MONASH e PUGAZHENTHI, 2011; VASANTH et al., 2013; KUMAR et al., 2015).

$$d_p = 2. \left[\frac{L_p 8 \mu_w \tau e}{\varepsilon} \right]^{0,5} \quad (16)$$

Onde,

d_p - Diâmetro médio do poro;

L_p - Permeabilidade hidráulica (determinada a partir da equação 5);

μ_w - Viscosidade da água (0,001 Pa.s);

τ - Fator de tortuosidade (normalmente utilizado como 1 para poros cilíndricos);

e - Espessura da membrana;

ε - Porosidade da membrana determinada a partir do princípio de Arquimedes, de acordo com Monash e Pugazhenthhi (2011), Vasanth et al. (2013) e Kumar et al. (2015).

Normalmente os diâmetros de poros de membranas cerâmicas calculados a partir da equação de Hagen-Poiseuille (equação 16) são sempre inferiores aos tamanhos reais os poros. Desta forma, os diâmetros de poros estimados a partir da referida equação tem sido frequentemente utilizados uma vez que fornece a média de poros contidos na membrana (MONASH e PUGAZHENTHI, 2011).

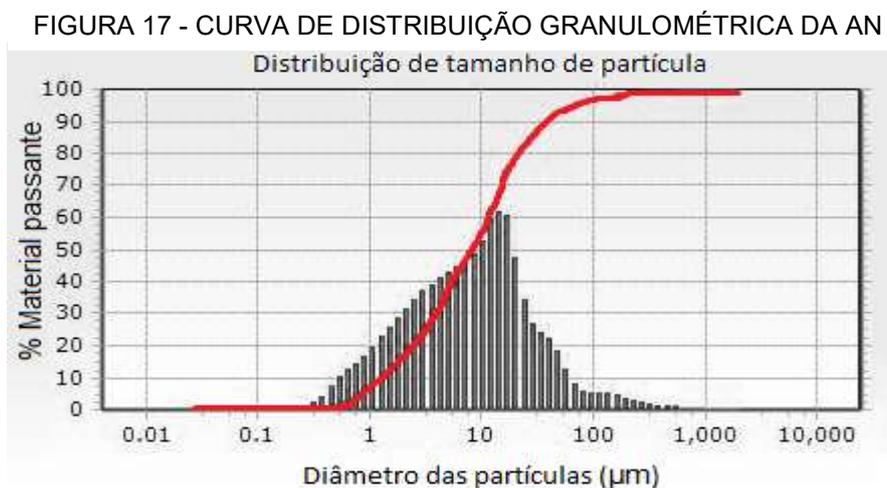
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

As composições da AN e AT foram caracterizadas de acordo com suas propriedades químicas, morfológicas e térmicas. Os tópicos a seguir apresentam uma descrição dos resultados obtidos a partir destas análises.

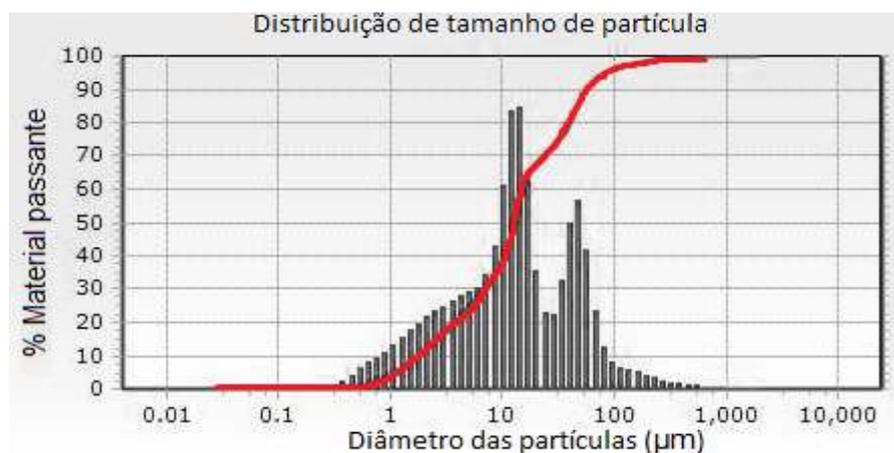
4.1.1 Análise granulométrica

As FIGURAS 17 e 18 apresentam, respectivamente, as distribuições granulométricas da AN e AT após moagem e peneiramento a #60 Tyler/Mesh (0,250 mm). Foram determinados os parâmetros D_{10} , D_{50} e D_{90} , que são os tamanhos das partículas abaixo de 90%, 50% e 10%, respectivamente, do volume total da amostra (LORENTE-AYZA et al., 2015b).



A curva granulométrica para a AN apresentou comportamento unimodal (gaussiano), com D_{10} de 1,28 μm , D_{50} de 8,32 μm , D_{90} de 39,97 μm e diâmetro médio de partícula de 8,32 μm . A curva granulométrica para a amostra de AT está apresentada na FIGURA 18.

FIGURA 18 - CURVA DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA AT



A curva granulométrica para a AT apresentou um comportamento de distribuição de tamanho de partículas bimodal bem definido, com duas faixas de distribuição de partículas, tendo D_{10} de 1,81 μm , D_{50} de 12,75 μm , D_{90} de 56,59 μm e diâmetros médios de 47,47 μm e 8,56 μm .

A partir dos valores de diâmetros médios encontrados nas distribuições granulométrica de AN (8,32 μm) e AT (47,47 μm e 8,56 μm), pode-se afirmar que o tratamento térmico realizado na argila promoveu uma aglomeração das partículas, uma vez que a AT apresentou dois diâmetros médios, equivalentes às duas faixas de distribuição das partículas.

A utilização de material argiloso com partículas de menor tamanho pode proporcionar melhoras nas propriedades mecânicas, além de apresentar uma maior reatividade e, logo, uma melhor sinterabilidade (CARVALHO, 2013).

4.1.2 Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)

As composições da AN e AT foram determinadas a partir da técnica de FRX e podem ser observadas na TABELA 10, expressas na forma de óxidos.

TABELA 10 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA AN E AT POR FRX

| Óxidos | AN (%) | AT (%) |
|--------------------------------|---------------|---------------|
| SiO ₂ | 54,7 | 58,9 |
| Al ₂ O ₃ | 21,4 | 22,8 |
| CaO | 4,1 | 3,9 |
| MgO | 3,1 | 3,2 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,6 | 1,6 |
| TiO ₂ | 1,2 | 1,0 |
| K ₂ O | 0,9 | 0,9 |
| Na ₂ O | 0,1 | 0,2 |
| ZrO ₂ | 0,1 | 0,1 |
| P ₂ O ₅ | 0,1 | 0,1 |
| SO ₃ | 0,1 | 0,1 |
| Rb ₂ O | <0,1 | <0,1 |
| SrO | <0,1 | <0,1 |
| P.F. | 12,6 | 7,1 |

NOTA: P.F. - Perda ao fogo
 FONTE: O autor (2017).

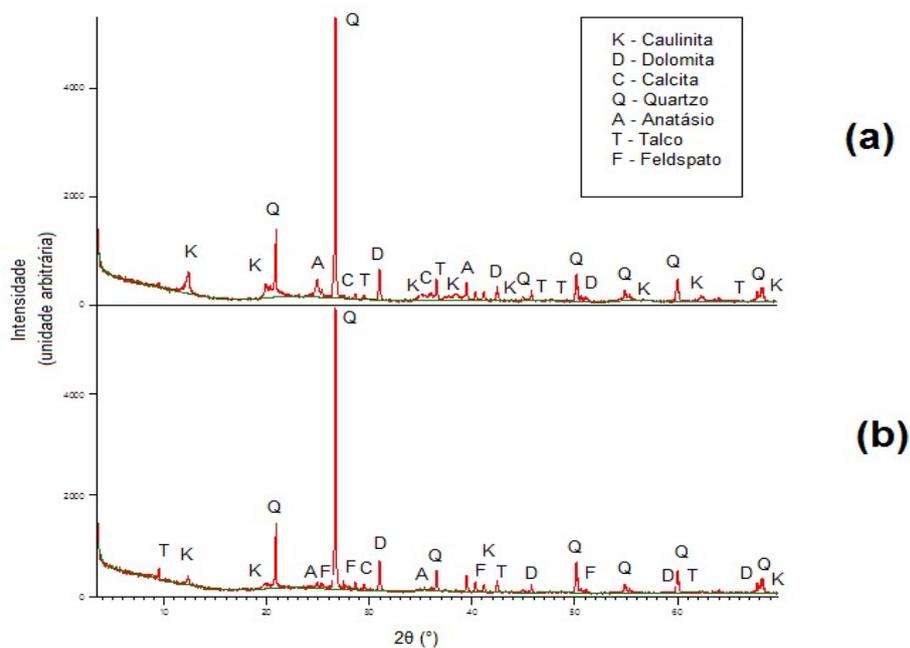
A partir da análise química realizada pela técnica de FRX, pode se verificar que a composição dos constituintes de ambas as argilas é bem similar, sendo constituída majoritariamente por SiO₂ e Al₂O₃, além de outros óxidos em pequenas quantidades.

A perda ao fogo (P.F.) a 1000 °C durante duas horas está relacionada à diminuição da água de constituição e/ou matéria orgânica (volátil) contida nas amostras e, teve variação de 7,1 a 12,6%. A diminuição da P.F. observada entre a AN e AT se deve possivelmente ao pré-tratamento ao qual a AT foi submetida.

4.1.3 Difração de raios-X (DRX)

As fases cristalinas e possíveis amorfas das amostras de AN e AT foram caracterizadas por DRX e os difratogramas destas amostras estão apresentados na FIGURA 19.

FIGURA 19 - DIFRATOGRAMA DA AN (a) E AT (b)



Pode-se observar que os espectros das amostras de AN e AT apresentam uma forte semelhança, uma vez que grande parte de seus picos coincidem. As amostras também apresentam uma estrutura amorfa muito semelhante, identificada a partir da base irregular dos difratogramas. Provavelmente estas fases amorfas ocorreram devido a presença de resíduos orgânicos nas argilas.

Nos referidos difratogramas é possível observar a presença de picos cristalinos mais expressivos referentes ao quartzo, caracterizado pela distância interplanar de 3,34 Å, 4,26 Å e 1,82 Å; caulinita, 7,17 Å, 1,49 Å e 3,58 Å; dolomita, 2,88 Å, 1,79 Å e 2,19 Å; calcita, 3,04 Å, 2,09 Å e 2,29 Å; talco, 9,35 Å, 1,53 Å e 4,59 Å; anatásio, 3,51 Å, 1,89 Å e 2,38 Å; além da fase de feldspato alcalino caracterizado por 3,29 Å, 3,24 Å e 4,23 Å, identificada somente na amostra de AT (WEB MINERAL, 2016). Os componentes minerais identificados nos difratogramas, assim como suas composições químicas são apresentados na TABELA 11.

TABELA 11 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA AN E AT POR DRX

| AN | | AT | |
|-----------|--|--------------------|--|
| Mineral | Composição Química | Mineral | Composição Química |
| Quartzo | SiO ₂ | Quartzo | SiO ₂ |
| Dolomita | CaMg(CO ₃) ₂ | Dolomita | CaMg(CO ₃) ₂ |
| Calcita | Ca(CO ₃) | Calcita | Ca(CO ₃) |
| Caulinita | Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄ | Caulinita | Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄ |
| Anatásio | TiO ₂ | Anatásio | TiO ₂ |
| Talco | Mg ₃ (Si ₂ O ₅) ₂ (OH) ₂ | Talco | Mg ₃ (Si ₂ O ₅) ₂ (OH) ₂ |
| | | Feldspato alcalino | KAlSi ₃ O ₈ |

FONTE: O autor (2017).

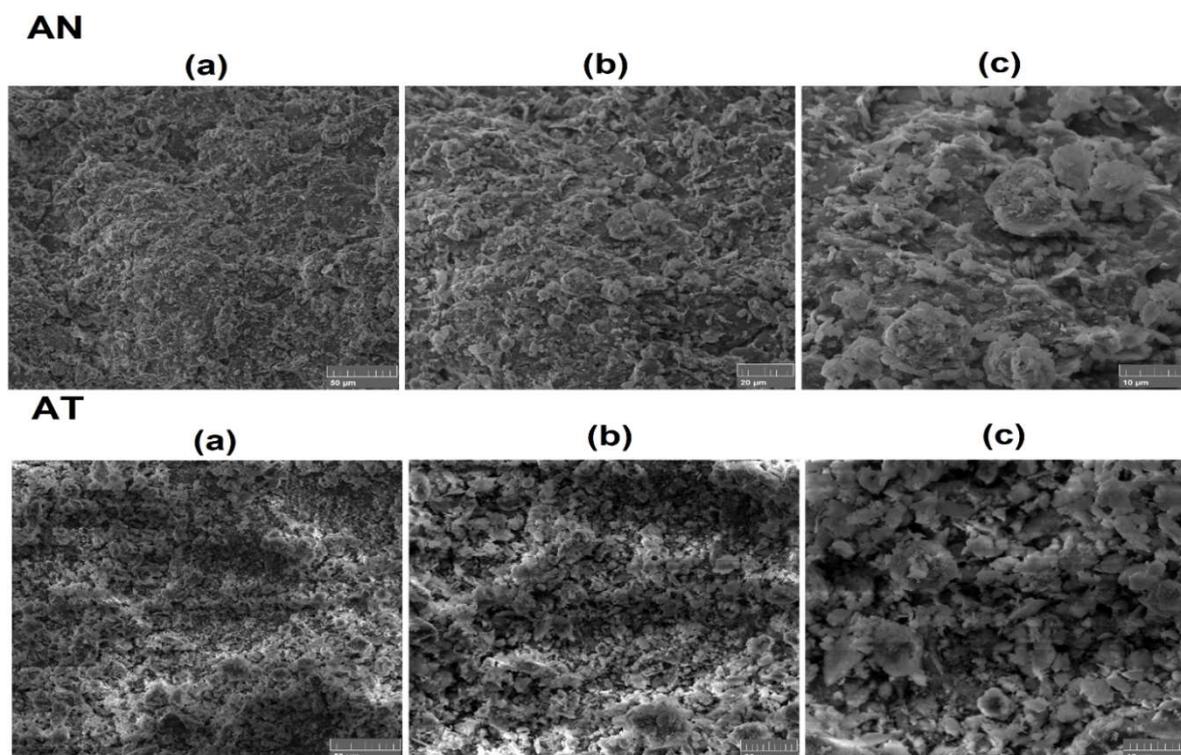
O tratamento térmico ao qual a argila foi submetida possivelmente promoveu a formação de uma nova fase cristalina, fase esta feldspato potássico na forma de microclina.

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS)

A morfologia das argilas foi avaliada por MEV utilizando tensão de feixe de 10kV, são apresentadas na FIGURA 20. É possível observar que a estrutura das argilas é caracterizada por partículas de diferentes formas e tamanhos, com característica rugosa, presença de aglomerados, distribuição aleatória e relativamente complexa de poros (identificados por regiões negras), havendo uma maior ocorrência destes, nas micrografias referentes à AT.

Em ambas as amostras pode-se verificar que as partículas não estão interligadas em estruturas monolíticas (KLITZKE, 2011), estando as partículas da AT ainda mais dispersas e menos compactadas que as partículas da AN. A aglomeração das partículas da AN pode estar associada à matéria orgânica contida na mesma. O tratamento térmico ao qual a AT foi submetida possibilitou uma maior dispersão das partículas.

FIGURA 20 - MICROGRAFIAS DA AN E AT COM MAGNIFICAÇÃO DE 1000 (a), 2000 (b) e 5000 x (c)



A partir da análise de EDS, foi possível obter a composição química elementar quantitativa das argilas, conforme apresentada na TABELA 12.

TABELA 12 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DA AN E AT POR EDS

| Elementos | AN (%) | AT (%) |
|-----------|--------|--------|
| Si | 51,35 | 51,00 |
| Al | 32,60 | 31,70 |
| Mg | 3,35 | 3,92 |
| Ca | 5,15 | 5,38 |
| Fe | 2,76 | 2,80 |
| C | 2,27 | 1,91 |
| K | 2,03 | 2,02 |
| Ti | 1,48 | 1,57 |

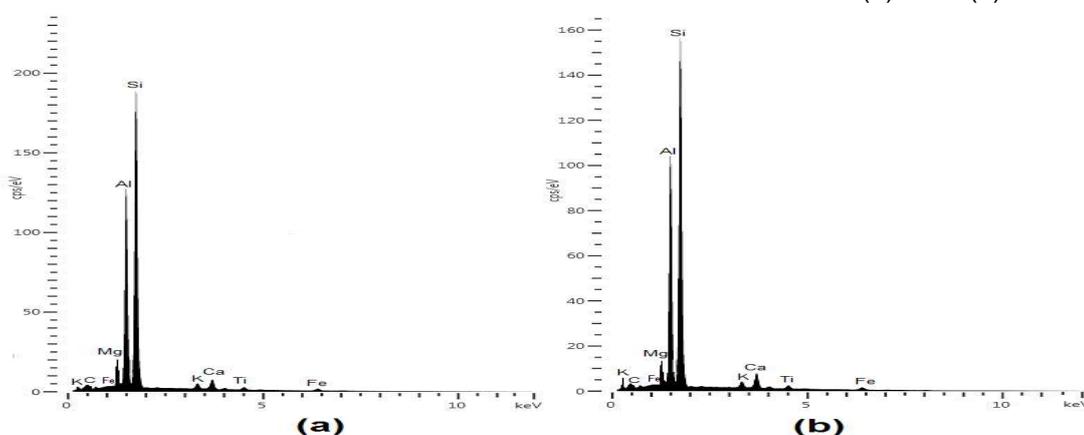
FONTE: O autor (2017).

A partir da análise realizada foi possível confirmar a presença dos elementos obtidos a partir da análise de fluorescência de raios-X (FRX) que apresentaram composição igual ou superior a 0,9% (em massa), conforme apresentado na TABELA 10. Pode-se observar na TABELA 12 que as

composições elementares das matérias-primas não diferem muito entre si, apresentando elevados percentuais de Si e Al, nas formas de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3).

Os óxidos de silício e alumínio estão presentes principalmente como fases de quartzo (SiO_2) e caulinita ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), conforme pode ser observada na TABELA 11 e FIGURA 19. Os traços de carbono identificados pela análise de EDS são oriundos de matéria orgânica contida nas amostras. A FIGURA 21 apresenta o espectrograma das micro-análises realizadas nas amostras da AN e AT.

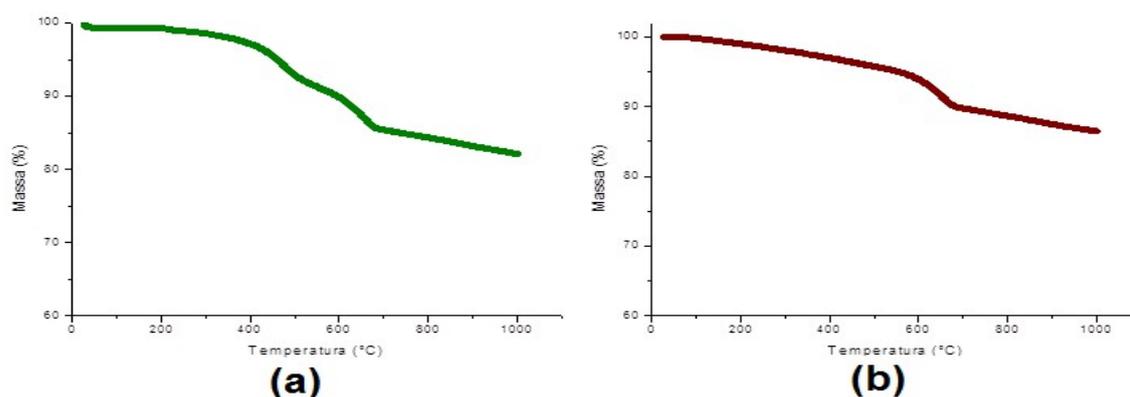
FIGURA 21 - ESPECTROS DE EDS DAS AMOSTRAS DE AN (a) E AT (b)



4.1.5 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas de variação da massa em função das temperaturas estão contidas na FIGURA 22. A temperatura de decomposição das amostras variou de 30 a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

FIGURA 22 - PERDA DE MASSA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DA AN (a) E AT (b)



A partir das curvas apresentadas pode-se notar que entre as temperaturas de 30 °C e 700 °C ocorreu uma perda de massa de cerca de 15% para AN e 11% para AT, decorrente da eliminação da água e matéria orgânica contida na amostra (SILVA e LIRA, 2006; DONADEL, 2010; DEY et al., 2011). Uma vez que a AT já havia passado por um tratamento térmico prévio, a perda de massa nesta argila foi menor.

A partir de 700 °C ocorreram perdas de massa menos expressivas em decorrência da decomposição, perdas de carbonatos e hidróxidos (SILVA e LIRA, 2006; SILVA et al., 2013). Como há uma tendência de não ocorrer perdas significativas de massa em temperaturas superiores à 1000 °C, a temperatura ótima de trabalho para ambas as argilas varia entre 1000 °C e 1250 °C (temperatura máxima suportada pela argila faiança antes que ocorra a fusão).

4.2 PLANJAMENTO FATORIAL (PF)

Os resultados médios das respostas obtidas experimentalmente em função das seis variáveis analisadas (AN, AT, FM, AM, T e t), estão apresentados na TABELA 13. As respostas de fluxo permeado médio para cada pressão e permeabilidade hidráulica foram calculadas de acordo com as equações 4 e 5, respectivamente.

Não foi possível obter resultados para as membranas 1, 5, 9 e 13, uma vez que os valores das variáveis AN e AT estipuladas pelo PF foi de 0%. De acordo com os valores apresentados na TABELA 13, é possível observar que os valores de fluxo permeado variaram de 2,23 Kg/m².h (membrana 12) a 132,96 Kg/m².h (membrana 11), enquanto que as permeabilidades variaram de 18,28 Kg/m².h.bar (membrana 2) a 141,45 Kg/m².h.bar (membrana 11).

TABELA 13 - MÉDIA DAS RESPOSTAS DO PF

| Membrana | $\Delta P=0,2$ bar | $\Delta P=0,4$ bar | $\Delta P=0,6$ bar | $\Delta P=0,8$ bar | $\Delta P=1,0$ bar | L_p |
|----------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------|
| | J_a | J_a | J_a | J_a | J_a | |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 2,73 ± 0,26 | 6,68 ± 0,67 | 10,54 ± 0,82 | 13,58 ± 1,39 | 17,57 ± 0,74 | 18,28 ± 0,40 |
| 3 | 18,41 ± 0,35 | 33,46 ± 0,56 | 48,13 ± 0,12 | 65,62 ± 0,05 | 79,91 ± 0,51 | 77,59 ± 0,09 |
| 4 | 2,57 ± 0,14 | 5,87 ± 0,66 | 9,19 ± 0,31 | 14,19 ± 0,27 | 19,29 ± 0,54 | 20,88 ± 0,55 |
| 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 6 | 4,25 ± 0,72 | 9,62 ± 1,02 | 16,69 ± 0,22 | 23,68 ± 0,46 | 31,67 ± 0,68 | 34,45 ± 0,26 |
| 7 | 6,72 ± 0,12 | 13,57 ± 0,84 | 20,64 ± 0,92 | 25,60 ± 0,39 | 34,11 ± 0,19 | 33,40 ± 0,22 |
| 8 | 6,79 ± 1,20 | 20,72 ± 0,81 | 34,38 ± 0,49 | 46,59 ± 1,30 | 57,14 ± 0,33 | 63,29 ± 0,43 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 9,38 ± 0,89 | 20,16 ± 0,93 | 34,05 ± 0,94 | 45,36 ± 0,12 | 54,82 ± 0,73 | 58,04 ± 0,67 |
| 11 | 20,58 ± 0,92 | 52,19 ± 0,04 | 80,86 ± 0,57 | 110,32 ± 0,32 | 132,96 ± 0,77 | 141,45 ± 0,08 |
| 12 | 2,23 ± 0,75 | 4,66 ± 0,69 | 9,10 ± 1,62 | 13,50 ± 1,39 | 17,22 ± 0,62 | 19,39 ± 0,13 |
| 13 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 14 | 4,44 ± 0,51 | 9,80 ± 0,90 | 17,20 ± 1,48 | 23,94 ± 0,37 | 31,41 ± 0,87 | 34,04 ± 0,36 |
| 15 | 16,21 ± 0,29 | 49,71 ± 0,59 | 71,69 ± 0,85 | 98,46 ± 1,17 | 126,88 ± 0,99 | 135,05 ± 0,94 |
| 16 | 11,54 ± 0,26 | 22,29 ± 0,83 | 36,10 ± 0,97 | 46,69 ± 0,26 | 58,53 ± 1,56 | 59,19 ± 0,29 |

NOTA: J_a - Fluxo permeado médio de água ($\text{Kg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$); L_p - Permeabilidade hidráulica ($\text{Kg}/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$); ΔP - Pressão transmembranar (bar).

FONTE: O autor (2017).

A partir dos dados contidos na referida tabela, é notável que a membrana 11 foi a que apresentou a melhor eficiência de filtração, obtendo o maior fluxo permeado dentre as membranas analisadas, independente da pressão de trabalho, sendo $132,96 \text{ Kg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ o maior fluxo permeado quando operando a 1,0 bar. Os fluxos obtidos foram superiores aos encontrados por alguns autores como Silva e Lira (2006), Macedo (2009) e Delcolle (2010).

Silva e Lira (2006) produziram membranas tubulares de aluminossilicatos de magnésio e cordierita, sinterizadas também a $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ e com tamanho de poros de $1,4 \text{ }\mu\text{m}$, obtendo fluxo permeado de $67,8 \text{ Kg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$.

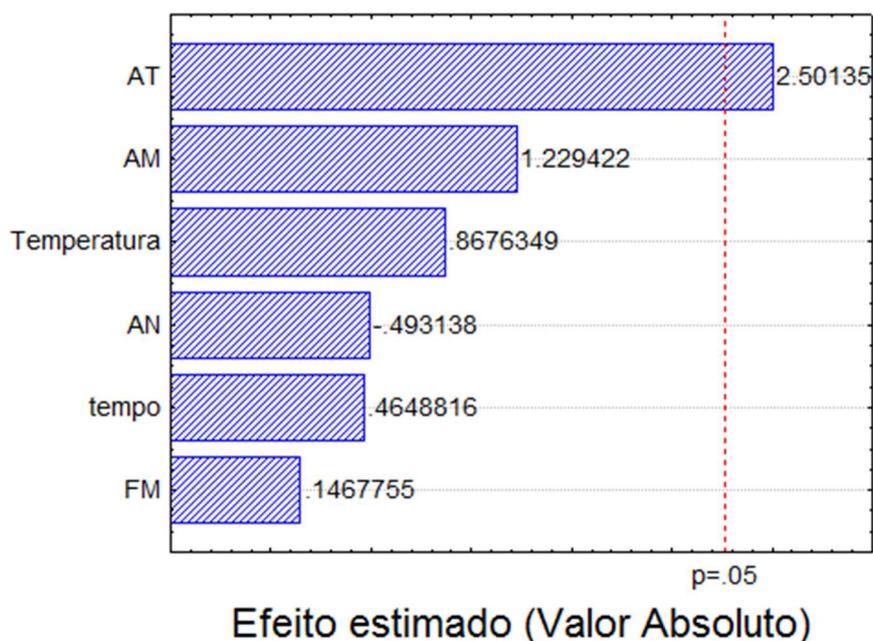
Macedo (2009), utilizou uma membrana de microfiltração ($0,45 \text{ }\mu\text{m}$) comercial fornecida pela PAM membranas e obteve o maior fluxo hidráulico médio em suas análises quando operou a 1 bar, sendo este igual a $89,54 \text{ Kg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$. Delcolle (2010) também obteve os maiores valores de fluxo médio quando trabalhou com pressão de 1 bar. O referido autor produziu membranas

cerâmicas utilizando sacarose como agente gerador de poros e obteve fluxo permeado médio de 175 Kg/m².h.

A eficiência da membrana 11 também pode ser analisada a partir da permeabilidade hidráulica da mesma, uma vez que também apresentou o maior resultado dentre as analisadas, sendo este igual a 141,45 Kg/m².h.bar. O resultado obtido está dentro da faixa dos valores encontrados por Zhou et al. (2009) ao se analisar uma membrana de microfiltração com tamanho de poros de 0,2 µm (132,60 - 315,40 Kg/m².h.bar), e é superior aos valores encontrados por Seffaj et al. (2005) (9,40 Kg/m².h.bar); Nogueira e Venturini (2007) (56,32 - 68,22 Kg/h.m².bar); Vasanth et al. (2013) (133,20 Kg/m².h.bar); Emani, et al. (2014) (13,14 Kg/m².h.bar) e; Chen et al. (2015) (7,40 - 24,80 Kg/m².h.bar).

A partir de uma análise dos dados contidos na TABELA 13, foi adotado para este planejamento fatorial fracionário uma área de rejeição de 5% em um teste de hipóteses t de Student. As variáveis independentes foram relacionadas com a resposta permeabilidade hidráulica, permitindo obter um diagrama de Pareto, conforme apresentado na FIGURA 23. Foram avaliadas apenas as variáveis lineares, não considerando suas interações.

FIGURA 23 - DIAGRAMA DE PARETO COM AS VARIÁVEIS ESTUDADAS PARA A RESPOSTA PERMEABILIDADE DURANTE O PLANEJAMENTO FATORIAL 2⁶⁻²



A partir do diagrama de pareto apresentado na FIGURA 23, pode-se observar que a única variável que influenciou na resposta permeabilidade hidráulica foi a AT, à medida que apresentou significância estatística de 95% de confiança, dentro da faixa analisada. Como a variável AT apresenta efeitos positivos na resposta e sua utilização maximiza a resposta de permeabilidade, esta variável foi analisada durante a realização do 1° PCC.

4.3 1° PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL (1° PCC)

Como no PF a variável mais significativa foi a AT, realizou-se o 1° PCC com o intuito de verificar a influência dos aditivos orgânicos misturados em diferentes proporções nas respostas. Foram adotados como valores fixos o tipo de argila (AT), T (1150 °C), t (30 min) e rampa de aquecimento (5 °C/min). Os resultados médios das respostas obtidas experimentalmente em função das variáveis agentes porogênicos (FM e AM) e T estão apresentados na TABELA 14. O fluxo permeado médio para cada pressão assim como a permeabilidade foram calculados de acordo com as equações 4 e 5, respectivamente.

TABELA 14 - MÉDIA DAS RESPOSTAS DO 1° PCC

| Membrana | $\Delta P=0,2$ bar | | $\Delta P=0,4$ bar | | $\Delta P=0,6$ bar | | $\Delta P=0,8$ bar | | $\Delta P=1,0$ bar | | L_p |
|----------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | J_a | J_m | J_a | J_m | J_a | J_m | J_a | J_m | J_a | J_m | |
| 17 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 18 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 19 | 83,73 $\pm 0,86$ | 81,07 $\pm 0,49$ | 211,67 $\pm 0,29$ | 145,05 $\pm 0,51$ | 321,68 $\pm 0,72$ | 131,78 $\pm 0,83$ | 450,75 $\pm 0,55$ | 133,59 $\pm 0,44$ | 545,61 $\pm 0,27$ | 121,86 $\pm 0,93$ | 581,58 $\pm 0,88$ |
| 20 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 21 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 22 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 23 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 24 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 25 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 26 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 27 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

NOTA: J_a - Fluxo permeado médio de água (Kg/m².h); J_m - Fluxo permeado médio de microalga (Kg/m².h); L_p - Permeabilidade hidráulica (Kg/m².h.bar); ΔP - Pressão transmembranar (bar).

FONTE: O autor (2017).

Obseva-se pelos resultados da TABELA 14 que não foram analisados os valores de fluxo permeado e permeabilidade para todos os experimentos, uma vez que não foi possível obter todas as membranas devido a impossibilidade de conformação, obtendo somente a membrana 19. O maior valor de fluxo permeado obtido para a água foi de 545,61 Kg/m².h sob pressão de 1,0 bar, enquanto que para a microalga o maior fluxo permeado foi de 145,05 Kg/m².h a 0,4 bar.

Para efeito de comparação, nesta etapa foi confeccionada uma nova membrana com a mesma composição da membrana 19 (13,1% AM e 0,9% FM), alterando-se apenas o tipo de argila, a fim de verificar a influência das diferentes argilas na filtração. Enquanto que na membrana denominada 19a foi utilizada apenas AT, na membrana denominada 19b foi utilizada apenas AN. Os resultados das respostas de fluxo permeado e permeabilidade das membranas 19a (AT) e 19b (AN) estão apresentados na TABELA 15. Os valores médios dos fluxos permeados de água e microalga foram calculados de acordo com a equação 4, enquanto que a permeabilidade hidráulica a partir da equação 5.

TABELA 15 - MÉDIA DAS RESPOSTAS DAS MEMBRANAS 19a E 19b

| Membrana | $\Delta P=0,2$ bar | | $\Delta P=0,4$ bar | | $\Delta P=0,6$ bar | | $\Delta P=0,8$ bar | | $\Delta P=1,0$ bar | | L_p |
|----------|--------------------|-----------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------|------------------|
| | J_a | J_m | J_a | J_m | J_a | J_m | J_a | J_m | J_a | J_m | |
| 19a | 83,73 ± 0,86 | 81,07 ± 0,49 | 211,67 ± 0,29 | 145,05 ± 0,51 | 321,68 ± 0,72 | 131,78 ± 0,83 | 450,75 ± 0,55 | 133,59 ± 0,44 | 545,61 ± 0,27 | 121,86 ± 0,93 | 581,58 ± 0,88 |
| 19b | 19,94 ± 0,55 | 17,41 ± 0,73 | 51,24 ± 0,89 | 42,55 ± 0,44 | 81,73 ± 0,70 | 55,93 ± 0,37 | 112,46 ± 0,67 | 61,01 ± 0,81 | 139,58 ± 0,91 | 58,88 ± 0,98 | 150,25 ± 0,73 |

NOTA: Membrana 19a - Composição com 13,1% AM, 0,9% FM e 86% AT; Membrana 19b - Composição com 13,1% AM, 0,9% FM e 86% AN.

FONTE: O autor (2017).

De acordo com os valores de fluxo permeado apresentados na TABELA 15 é possível observar que a membrana 19a apresenta maior eficiência do que a membrana 19b independentemente da pressão de trabalho. Ambas as amostras apresentaram o maior fluxo permeado de água operando a 1,0 bar, sendo de 545,61 e 139,58 Kg/m².h para as membranas 19a e 19b, respectivamente. Em relação à microfiltração de microalgas, foram obtidos os

maiores fluxos de 145,05 Kg/m².h para a membrana 19a (0,4 bar) e 61,01 Kg/m².h para a membrana 19b (0,8 bar).

Os resultados encontrados estão dentro da faixa de valores encontrados por alguns autores, como Zhang et al. (2010), que separou microalga *Scenedesmus quadricauda* e obteve fluxo médio de 45,5 Kg/m².h; Bhave et al. (2012), que separou microalgas *Nannochloropsis sp*, obtendo fluxo de 35,0 – 684,0 Kg/m².h; além de Gerardo et al. (2014), que separou microalgas *Scenedesmus sp* e obteve fluxo médio de 72,4 Kg/m².h.

Além dos trabalhos citados, destaca-se o trabalho desenvolvido por Rossi et al. (2008), onde os autores avaliaram a recuperação da microalga *Arthrospira platensis* por meio da ultrafiltração tangencial utilizando uma membrana cerâmica comercial com seletividade de 50 kD. Os autores testaram a referida membrana sob condições distintas de pressão e velocidade tangencial do fluido de microalgas, obtendo os valores aproximados de 40,0 Kg/m².h (1 m/s), 61,0 Kg/m².h (2 m/s) e 78,0 Kg/m².h (3 m/s), quando operando a 1 bar.

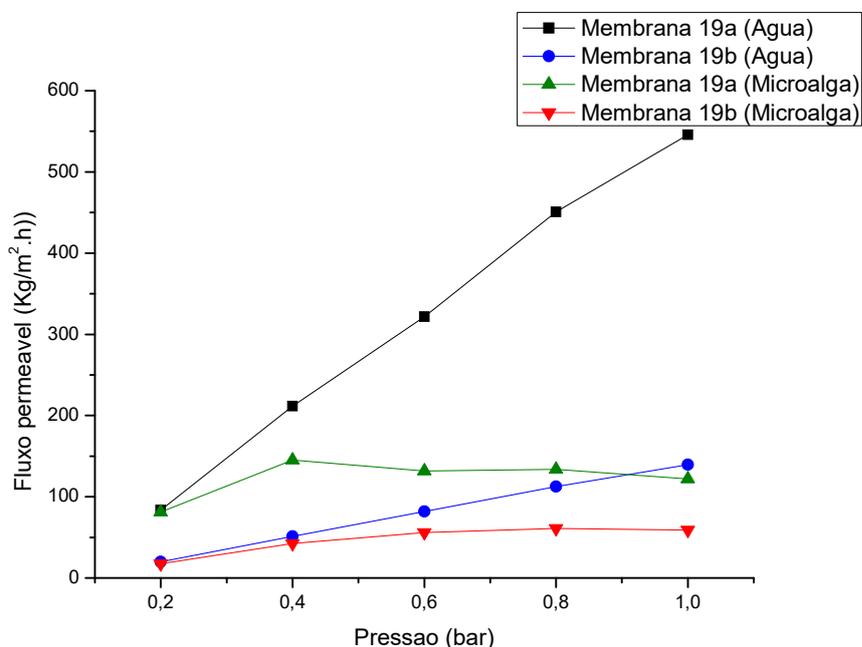
Ahmad et al. (2012), avaliaram a recuperação de microalgas *Chlorella sp*, utilizando uma membrana polimérica de microfiltração com diâmetro de poro 1,2 µm. Os autores também testaram a membrana sob condições distintas de pressão e velocidade tangencial do fluido de microalgas, obtendo os valores aproximados de 86,0 Kg/m².h (0,13 m/s), 100,0 Kg/m².h (0,27 m/s) e 110,0 Kg/m².h (4,0 m/s), quando operando a 1,0 bar.

Além dos trabalhos dos autores apresentados no item 4.2, os trabalhos desenvolvidos por Afonso et al. (2002), Nandi et al. (2008) e Kumar et al. (2015) também podem ser destacados quanto à análise de permeabilidade hidráulica, uma vez que apresentam resultados de 177 Kg/m².h.bar, 324,00 - 428,40 Kg/m².h.bar e 213,48 Kg/m².h.bar, respectivamente.

Ao se comparar os dados correspondentes à membrana que apresentou as melhores respostas no PF (membrana 11) e apresentados na TABELA 13 com os dados apresentados na TABELA 15, verifica-se uma melhora significativa no desempenho de filtração trabalhando-se com a membrana 19a, uma vez que a mesma proporcionou um aumento de aproximadamente 75% do fluxo permeado e da permeabilidade hidráulica.

O comportamento dos fluxos permeados sob diferentes pressões de operação pode ser observado a partir da FIGURA 24.

FIGURA 24 - COMPORTAMENTO DO FLUXO PERMEADO MÉDIO DE ÁGUA E MICROALGA SOB DIFERENTES PRESSÕES NO 1° PCC



Pode-se observar que há uma tendência de aumento linear do fluxo permeado à medida em que se aumenta a pressão transmembrana nas filtrações com a água, porém, o mesmo comportamento não é observado para a microalga. Este aumento do fluxo causado devido ao aumento da pressão provoca uma maior concentração de microalgas próximas à superfície da membrana, promovendo a queda do fluxo permeado (HABERT et al., 2006).

As medidas de turbidez inicial e final para a membrana 19a foram de 418,20 e 4,51 NTU, enquanto que para a membrana 19b foram de 428,30 e 1,07 NTU. A remoção da turbidez da microalga pela membrana foi calculada conforme a equação 6 e teve eficiência de 98,92% para a membrana 19a e 99,76% para a membrana 19b.

4.3.1 Caracterização das membranas 19a e 19b

4.3.1.1 Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)

As composições das membranas 19a e 19b foram determinadas a partir da técnica de FRX e podem ser observadas na TABELA 16, expressas na forma de óxidos.

TABELA 16 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS MEMBRANAS 19a E 19b POR FRX

| Óxidos | Membrana | Membrana |
|--------------------------------|----------|----------|
| | 19a | 19b |
| | (%) | (%) |
| SiO ₂ | 62,4 | 63,0 |
| Al ₂ O ₃ | 23,3 | 23,3 |
| CaO | 4,8 | 3,9 |
| MgO | 4,2 | 3,6 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,9 | 1,8 |
| TiO ₂ | 1,5 | 1,3 |
| K ₂ O | 1,1 | 1,0 |
| Na ₂ O | 0,2 | 0,3 |
| ZrO ₂ | 0,1 | 0,1 |
| P ₂ O ₅ | 0,1 | 0,1 |
| SO ₃ | <0,1 | 0,1 |
| Rb ₂ O | <0,1 | <0,1 |
| SrO | <0,1 | <0,1 |
| P.F. | 0,42 | 1,36 |

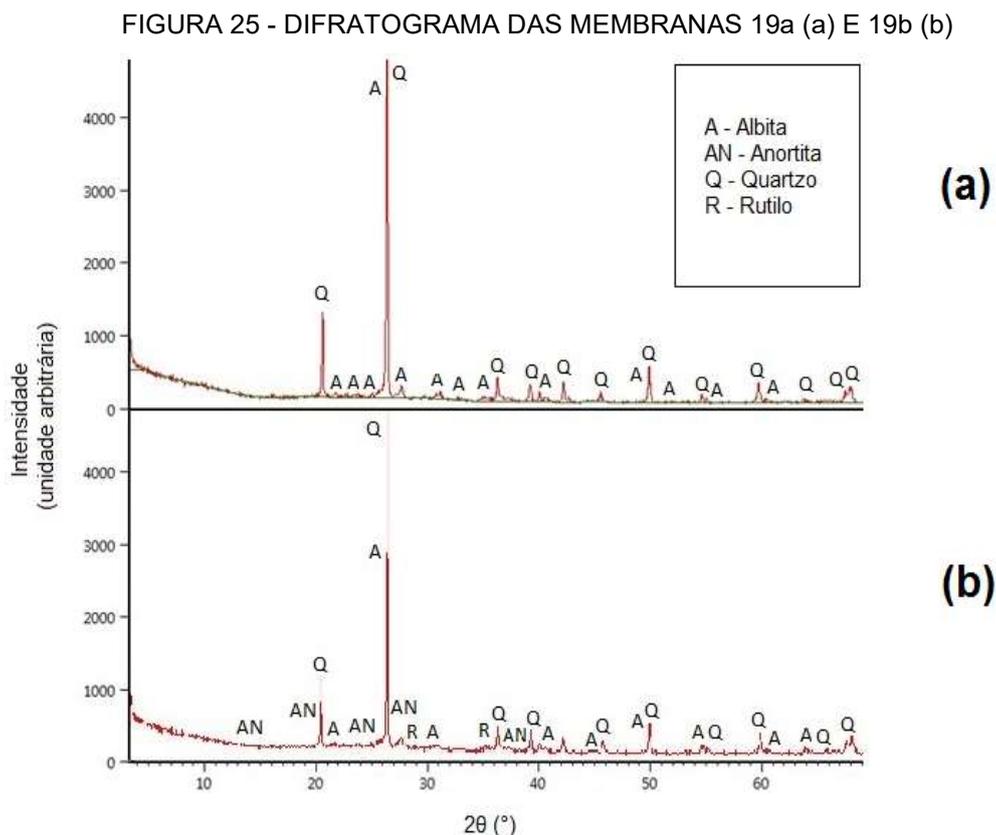
NOTA: P.F. - Perda ao fogo

FONTE: O autor (2017).

A partir da análise química realizada de FRX, pode se verificar que a composição das amostras não diferem muito entre si, sendo constituídas majoritariamente por SiO₂ e Al₂O₃. A diminuição de água e/ou matéria orgânica contida nas amostras foi analisada de acordo com a perda ao fogo e variou de 0,42 a 1,36%.

4.3.1.2 Difração de raios-X (DRX)

As membranas 19a e 19b foram caracterizadas por DRX a fim de detectar as fases cristalinas e possíveis fases amorfas contidas nas amostras. Os difratogramas destas amostras estão apresentados na FIGURA 25.



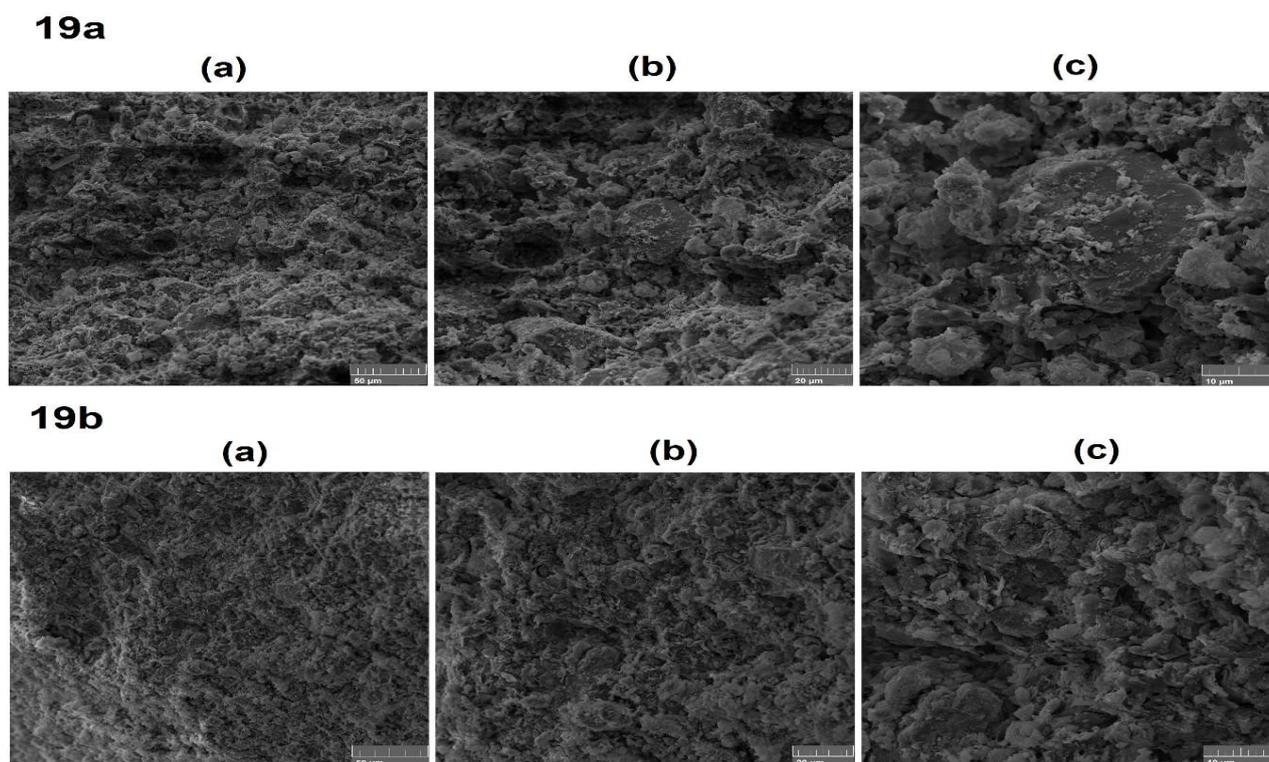
A maioria dos picos presentes nos difratogramas evidenciam a presença de quartzo (SiO_2) e/ou albita ($\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$). Na amostra da membrana 19a a albita é encontrada na forma mais sódica indicando a provável presença do feldspato plagioclásio ($\text{Na}_{0.986}\text{Al}_{1.005}\text{Si}_{2.995}\text{O}_8$). Embora não existam picos, é muito provável também a presença de mulita ($\text{Al}_{4.54}\text{Si}_{1.46}\text{O}_{9.73}$) na amostra, formada a partir do quartzo e/ou caulinita (HOFFMANN, 2011). Além das fases cristalinas referente ao quartzo e a albita, na amostra 19b também foi possível detectar a presença de fases referente ao feldspato cálcico anortita ($\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$) e rutilo (TiO_2), provavelmente formado a partir da fase anatásio (SANTANA, 2005).

Ambas as membranas apresentaram a presença de fases cristalinas correspondentes à feldspatos, porém, conforme apresentado na FIGURA 25.b, além da fase correspondente ao feldspato sódico (albita), há também o feldspato cálcico (anortita). O feldspato está associado à redução da porosidade do produto final, aumentando assim a resistência mecânica (carga de ruptura) e durabilidade da cerâmica (HOFFMANN, 2011; HOFFMANN et al., 2012; OLIVEIRA, 2012; AARÃO, 2015). Uma vez que há mais evidências de fases correspondetes a feldspatos na membrana 19b do que na 19a, espera-se que a membrana 19b suporte a aplicação de cargas superiores às suportadas pela membrana 19a.

4.3.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS)

As membranas 19a e 19b tiveram suas morfologias analisadas a partir de micrografias obtidas por um microscópio eletrônico de varredura, utilizando tensão de feixe de 10kV. As micrografias das referidas membranas são apresentadas na FIGURA 26.

FIGURA 26 - MICROGRAFIAS DAS MEMBRANAS 19a E 19b COM MAGNIFICAÇÃO DE 1000 (a), 2000 (b) E 5000x (c)



Nas micrografias apresentadas é possível verificar a presença de maiores quantidades de microporos inerentes à adição do agente porogênico e identificados por pontos negros na membrana 19a. A membrana 19b apresentou maiores porções de área empacotada. O surgimento destas áreas ocorre devido ao início da fusão das partículas e está diretamente ligado ao aumento da resistência mecânica dos materiais.

A composição elementar (% em massa) das membranas foi obtida através da microanálise de EDS e é apresentada na TABELA 17. A análise foi realizada a partir da escolha de uma área aleatória da amostra.

TABELA 17 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DAS MEMBRANAS 19a E 19b POR EDS

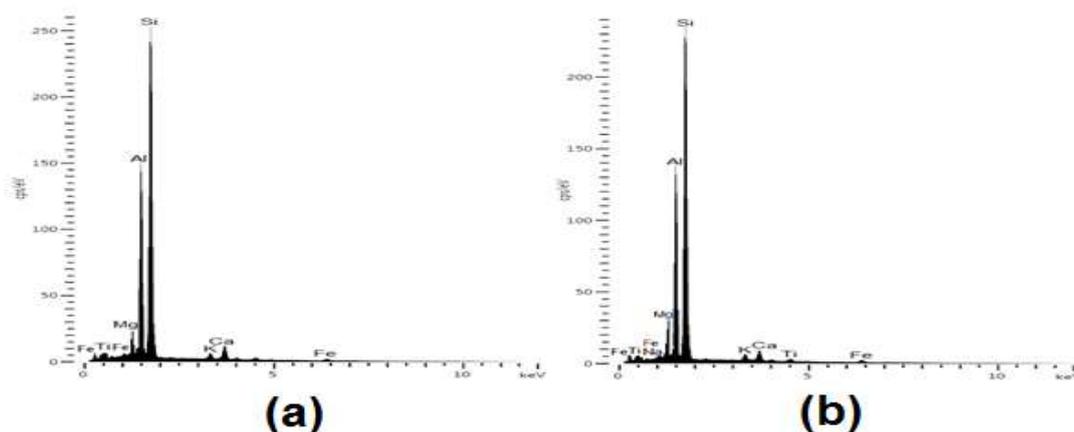
| Elementos | 19a (%) | 19b (%) |
|------------------|--------------------|--------------------|
| Si | 54,75 | 55,57 |
| Al | 29,45 | 29,17 |
| Ca | 5,50 | 4,08 |
| Mg | 4,57 | 4,13 |
| Fe | 2,47 | 2,83 |
| K | 1,84 | 2,17 |
| Ti | 1,42 | 1,31 |
| Na | 0,00 | 0,73 |

FONTE: O autor (2017).

Pode-se notar que não houve variações consideráveis da composição das amostras, exceto a identificação do sódio. A ausência de carbono indica que o processo de sinterização das membranas foi suficiente para volatilizar todo o carbono oriundo dos aditivos orgânicos adicionados. A partir desta análise química, pode se verificar a predominância dos elementos Si e Al, confirmando o encontrado a partir das análises de FRX e DRX.

A FIGURA 27 apresenta o espectrograma das microanálises correspondentes às membranas 19a e 19b.

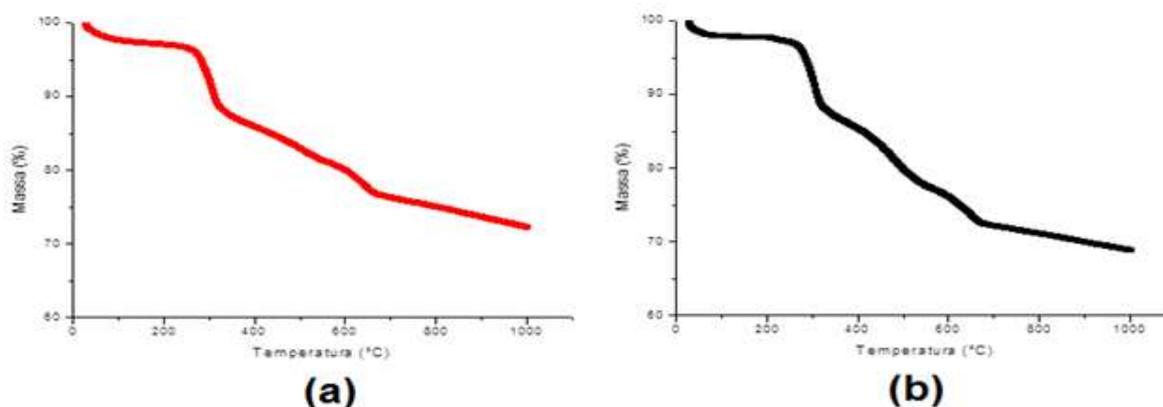
FIGURA 27 - ESPECTROS DE EDS DAS MEMBRANAS 19a E 19b



4.3.1.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A perda de massa das membranas 19a e 19b em função das temperaturas são apresentadas pela FIGURA 28.

FIGURA 28 - PERDA DE MASSA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DA MEMBRANA 19a (a) E 19b (b)



É possível observar que ambas as membranas apresentaram curvas termogravimétricas bem similares, possuindo perda de massa mais intensa no intervalo de 30 a 700 °C. Para este intervalo observa-se uma perda de massa total em torno de 24% na membrana 19a e 28% na membrana 19b, decorrente da eliminação de água e matéria orgânica (AKBARNEZHAD et al., 2010; DEY et al., 2011).

Pode-se notar um acentuado declínio da perda de massa entre 200 e 350 °C, uma vez que a decomposição térmica do amido se inicia a uma temperatura aproximada a 280 °C (GREGOROVÁ et al., 2009).

O comportamento das curvas para as referidas membranas foi similar ao encontrado a partir da caracterização das matérias-primas e apresentado na FIGURA 22. Apesar de terem apresentado o mesmo comportamento, houve um aumento de perda de massa de 13% da membrana 19b quando comparada com a amostra de AN e, também, quando comparada a membrana 19a com a amostra de AT. Tal aumento foi ocasionado devido ao maior percentual de aditivos orgânicos contidos nas membranas.

4.3.1.5 Resistência mecânica

As membranas 19a e 19b foram caracterizadas a partir de suas resistências mecânicas para verificar a tensão máxima suportada pelas mesmas. A resistência à ruptura suportada pelas membranas foi determinada a partir do ensaio de resistência à flexão em 3 pontos, de acordo com a equação 14. Os resultados médios das cargas de ruptura e suas respectivas resistências mecânicas são apresentados na TABELA 18.

TABELA 18 - RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS MEMBRANAS 19a E 19b

| Membrana | Carga de Ruptura (N) | Resistência Mecânica (MPa) |
|----------|----------------------|----------------------------|
| 19a | 113,36 | 4,34 |
| 19b | 427,04 | 16,35 |

FONTE: O autor (2017).

Pode-se verificar que houve uma diferença significativa entre as resistências mecânicas das amostras. Apesar da membrana 19a apresentar desempenho de filtração superior à membrana 19b, a membrana produzida apenas com AT obteve resultados aquém dos encontrados por Kumar et al.

(2015), (12 MPa) e Seffaj et al. (2005), (10 MPa), enquanto que o resultado obtido para a membrana 19b foi superior aos dos referidos autores.

O aumento da resistência mecânica da membrana 19b em relação à 19a provavelmente está associado com as fases cristalinas existentes na amostra, conforme descrito no item 4.3.1.2, referente à análise de difração de raios-X.

Uma vez que a membrana 19b apresentou uma incidência maior de picos característicos dos feldspatos albita e anortita, era esperado que esta amostra apresentasse uma maior resistência mecânica do que a membrana 19a, já que a presença de feldspatos está associada à densificação dos corpos cerâmicos uma vez que promovem o aumento da resistência mecânica e durabilidade em decorrência da redução da porosidade (HOFFMANN,2011; HOFFMANN et al., 2012).

4.3.1.6 Porosidade aparente e tamanho médio do poro

O parâmetro de porosidade aparente (ε) da membrana foi determinado a partir da utilização do princípio de Arquimedes, conforme apresentado na equação 15. A membrana 19a apresentou ε de 79,34%, enquanto que a membrana 19b de 52,59%. Uma vez que a membrana 19b apresentou menor eficiência de filtração e maior resistência mecânica, era esperado que a mesma apresentasse uma porosidade inferior à porosidade da membrana 19a.

A determinação do diâmetro dos poros foi realizada a partir da equação de Hagen-Poiseuille, conforme apresentado na equação 16. Para a determinação deste parâmetro foram utilizados os valores de porosidade aparente obtidos a partir do método de Arquimedes.

As membranas 19a e 19b apresentaram tamanho médio de poros de 0,16 μm e 0,10 μm , respectivamente, tamanho este que é característico de membranas de microfiltração. Os diâmetros médios determinados são um pouco menores do que os obtidos por outros autores que utilizaram o mesmo método de determinação, como é o caso de Almandoz et al. (2004) (0,26 a 0,67 μm), Monash e Pugazhenthii (2011) (0,83 a 0,98 μm) e Vasanth et al. (2013) (0,45 μm).

A partir dos dados apresentados na TABELA 19, observa-se que os fluxos permeados para água variaram de 29,47 (membrana 29) a 522,47 Kg/m².h (membrana 33) e para a microalga variaram de 24,27 (membrana 32) a 120,45 Kg/m².h (membrana 33), enquanto que as permeabilidades hidráulicas variaram de 185,95 (membrana 16) a 568,02 Kg/m².h.bar (membrana 33). Os resultados mais expressivos de fluxo permeado para os dois fluidos, assim como para a permeabilidade hidráulica corresponderam à membrana 33.

O fluxo de água obtido na melhor condição deste 2° PCC (membrana 33) foi cerca de 4% inferior ao encontrado na melhor condição do 1° PCC (membrana 19a) e 75% superior à melhor condição do PF (membrana 11), evidenciando as melhoras promovidas na filtração a partir da utilização de diferentes valores de AN, AT, AM e T.

A TABELA 20 apresenta os valores obtidos de turbidez inicial (alimentação), final (permeado), assim como resistência mecânica. As resistências mecânicas das membranas foram calculadas de acordo com a equação 14.

TABELA 20 - RESPOSTAS DE TURBIDEZ E RESISTÊNCIA MECÂNICA DO 2° PCC

| Membrana | Turbidez (NTU) | | Resistência mecânica (MPa) |
|----------|----------------|-------|----------------------------|
| | L_0 | L_F | |
| 28 | 420 | 1,25 | 6,84 |
| 29 | 377 | 0,90 | 18,90 |
| 30 | 0 | 0 | 0 |
| 31 | 0 | 0 | 0 |
| 32 | 423 | 1,57 | 4,94 |
| 33 | 420 | 1,11 | 15,16 |
| 34 | 0 | 0 | 0 |
| 35 | 0 | 0 | 0 |
| 36 | 392 | 1,08 | 7,87 |
| 37 | 427 | 1,45 | 7,03 |
| 38 | 403 | 1,32 | 11,53 |
| 39 | 0 | 0 | 0 |
| 40 | 0 | 0 | 2,38 |
| 41 | 0 | 0 | 0 |
| 42 | 0 | 0 | 4,33 |
| 43 | 0 | 0 | 3,90 |
| 44 | 0 | 0 | 4,10 |

NOTA: L_0 - Leituras da turbidez inicial; L_F - Leitura da turbidez do permeado.

Conforme as informações apresentadas nas TABELAS 8 e 9 contendo as descrições do 2° PCC, pode-se verificar que as quantidades AT variaram de 23 a 77%, as temperaturas de sinterização de 872 a 1278 °C, enquanto que para os teores de AM adicionado a variação foi de 12,35 a 32,65%. A faixa das quantidades de argila adicionada não estavam em quantidades que pudessem comprometer a manufatura das membranas, porém o mesmo não ocorreu com os pontos axiais das temperaturas de sinterização e teores de amido.

As amostras de composições com quantidades iguais ou superiores à 30% de amido, não suportaram o processo de sinterização, chegando ao ponto de romper sua matriz e indicando que há um limite máximo da quantidade de AM dentro do intervalo de 22,6 a 29%. Desta forma, não foi possível obter nenhuma amostra das membranas 30, 31, 34, 35 e 39 que estivessem integras para a realização dos ensaios.

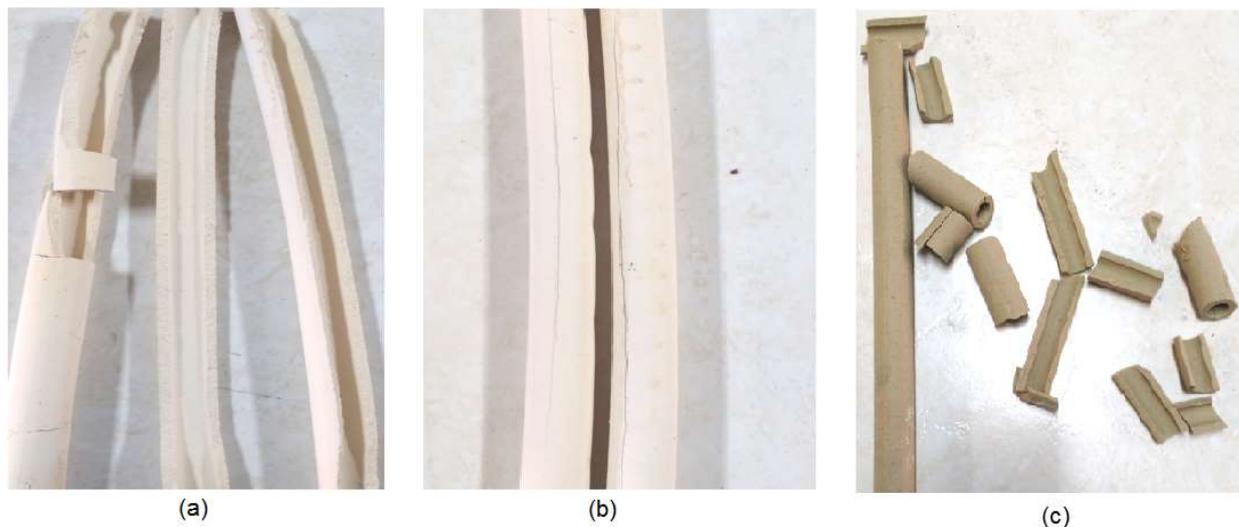
Este mesmo comportamento foi observado por Prado et al. (2014) e Li et al. (2013), que tiveram suas membranas fraturadas com composições superiores a 7,5 e 30,0% de aditivo, respectivamente. De acordo com Li et al. (2013), quando as quantidades de amido são maiores que o limite superior suportada pela membrana, as amostras não são sinterizadas completamente ocasionando um colapso dos poros causado pela remoção de amido, gerando assim fissuras e tornando as membranas mais frágeis e propensas a se romperem.

A membrana 40 foi sinterizada a uma temperatura menor (872 °C), se comparada às demais. Tal membrana não suportou o processo de filtração, chegando a ponto de se romper. Este mesmo comportamento foi observado nas membranas 42, 43 e 44, que apesar de terem sido sinterizadas a 1075°C, também se romperam durante o processo de filtração.

Embora a membrana do experimento 41 tenha sido sinterizada a uma temperatura elevada (1278 °C), conforme estipulado pelo 2° PCC, esta temperatura foi superior à temperatura de fusão da argila faiança (1250 °C), não possibilitando assim a realização dos ensaios.

A partir da FIGURA 29 é possível observar como as membranas ficaram após a sinterização ou filtração, impossibilitando assim sua utilização.

FIGURA 29 - (a) MEMBRANAS 30, 31, 34, 35 E 39 QUE POSSUÍAM QUANTIDADES IGUAIS OU SUPERIORES A 30% DE ADITIVO (b) MEMBRANA 40 SINTERIZADA A 872 °C (c) MEMBRANA 41 SINTERIZADA A 1278 °C.



FONTE: O autor (2017)

A FIGURA 29 (b) também representa o comportamento obtido para as membranas 42, 43 e 44.

4.4.1 Análise fluidodinâmica

Para os ensaios com água e microalga, a membrana que obteve os maiores valores de fluxo permeado, assim como permeabilidade, conforme TABELA 19, foi a membrana 33, obtendo os maiores fluxos permeados de água (522,47 Kg/m².h) e microalga (120,45 Kg/m².h). A permeabilidade obtida para a membrana 33 foi de 568,02 Kg/m².h.bar, também estando de acordo com os valores encontrados na literatura (ZHOU et al., 2009; VASANTH et al., 2013; EMANI et al., 2014 CHEN et al., 2015).

A partir das medidas de turbidez inicial e final das microalgas, conforme apresentado na TABELA 20, foi calculada a remoção de turbidez pelas membranas a partir da equação 6. Os valores de remoção variaram de 99,62% (membrana 32) a 99,76% (membrana 29), sendo que para a membrana 33 foi de 99,74%. A partir da FIGURA 30 é possível observar uma amostra da microalga alimentada ao processo e da microalga coletada na corrente de permeado.

FIGURA 30 - MICROALGA CLARIFICADA



FONTE: O autor (2017)

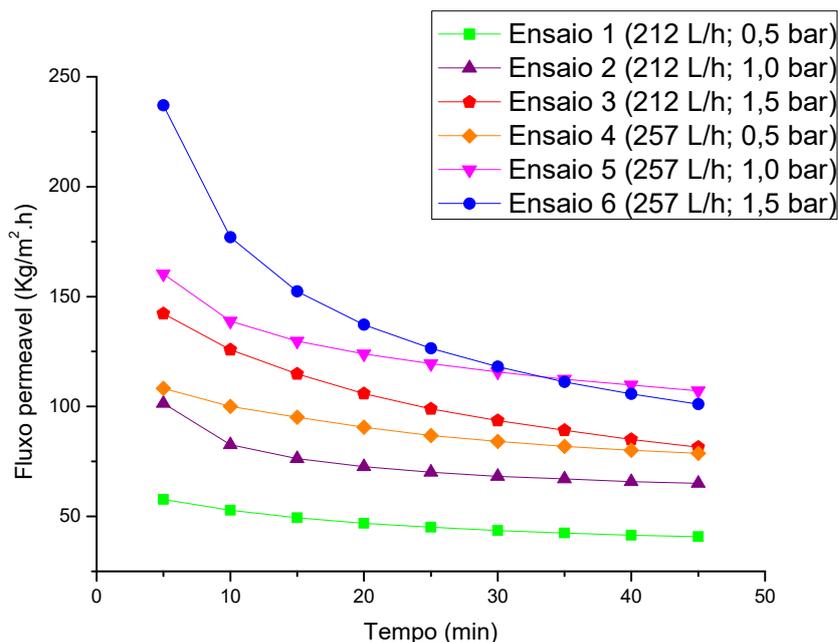
Devido aos diversos problemas encontrados ao longo do planejamento não foi possível analisar estatisticamente o comportamento dos fluxos permeados e permeabilidade, uma vez que não representaria o processo de filtração na sua plenitude.

4.4.1.1 Fluxos permeados sob diferentes condições de operação

A partir da constatação que a composição da membrana 33 foi a que obteve as melhores respostas de fluxo permeado, permeabilidade, remoção de turbidez e resistência mecânica, as etapas seguintes deste estudo foram realizadas utilizando esta melhor composição.

Na FIGURA 31 é possível observar o comportamento do fluxo permeado em relação ao tempo de operação sob seis condições distintas.

FIGURA 31 - COMPORTAMENTO DO FLUXO PERMEADO DE MICROALGAS AO LONGO DO TEMPO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO



É notável que nos instantes iniciais ocorre um decaimento do fluxo permeável e este tende a um valor constante (fluxo limite) à medida que se aumenta a pressão. Tal comportamento ocorreu devido a deposição das células de microalga na superfície da membrana, ocasionando o bloqueio e obstrução dos poros na mesma, o que está relacionado à ocorrência do fenômeno de *fouling* (HABERT et al., 2006; AHMAD et al., 2012).

De acordo com Ferreira (2014), a partir de longos tempos de operação, o sistema de filtração tangencial atinge um fluxo pseudo-estacionário, variando minimamente o fluxo permeado pela membrana. Para cada réplica de análise foi confirmado o mesmo comportamento, evidenciando assim a confiabilidade do sistema.

A partir da relação direta entre fluxo permeado e pressão transmembranar conforme apresentada na equação 5, sugere-se que o fluxo permeado possa ser maximizado trabalhando-se com pressões mais elevadas. Partindo-se deste princípio, era esperado que o ensaio com a maior vazão volumétrica e maior pressão (ensaio 6 – 257 L/h e 1,5 bar) possibilitasse um maior fluxo permeado pontual final. Como visto na FIGURA 31, tal comportamento não pode ser observado.

Em sistemas operando com pressões superiores a 1,0 bar ocorre um aumento abrupto das incrustações, ocasionando o decaimento do fluxo permeado uma vez que o arraste de sólidos em direção à superfície da membrana aumenta com o aumento da pressão (HOWE et al., 2002; DELCOLLE, 2010). Este fato justifica a não obtenção dos maiores fluxos permeados operando-se com pressão transmembranar igual a 1,5 bar.

As duas curvas superiores estão associadas ao maior fluxo volumétrico (257 L/h), enquanto que as duas curvas inferiores ao menor (211 L/h). A curva referente ao ensaio 5 exibe o maior fluxo de permeado pontual final com média de 107,11 Kg/m².h e está associada à pressão transmembranar de 1,0 bar. De acordo com Delcolle (2010), operando-se com velocidades tangenciais menores, espera-se que os fluxos permeados também sejam menores devido a ocorrência do fenômeno de polarização de concentração e *fouling*.

4.4.1.2 Determinação das resistências de filtração

Os valores médios das resistências de filtração para todas as condições estudadas são apresentados na TABELA 21, assim como as porcentagens das contribuições dos parâmetros R_M , R_F , R_P no valor da resistência total.

TABELA 21 - RESISTÊNCIAS DE FILTRAÇÃO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES E SUAS RESPECTIVAS CONTRIBUIÇÕES EM RELAÇÃO A R_T

| Ensaio | Pressão transmembranar (bar) | Vazão volumétrica (L/h) | R_T (10^{12} m^{-1}) | R_M (10^{12} m^{-1}) | R_F (10^{12} m^{-1}) | R_P (10^{12} m^{-1}) |
|--------|------------------------------|-------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 1 | 0,5 | 212 | $3,60 \pm 0,23$ | $0,43 \pm 0,29$ (11,94%) | $0,34 \pm 0,42$ (9,44%) | $2,83 \pm 0,23$ (78,61%) |
| 2 | 1,0 | 212 | $4,52 \pm 0,87$ | $0,36 \pm 0,28$ (7,96%) | $0,35 \pm 0,48$ (7,96%) | $3,80 \pm 0,11$ (84,07%) |
| 3 | 1,5 | 212 | $4,84 \pm 0,42$ | $0,49 \pm 0,20$ (10,12%) | $0,42 \pm 0,27$ (8,88%) | $3,92 \pm 0,09$ (81,00%) |
| 4 | 0,5 | 257 | $1,88 \pm 0,83$ | $0,23 \pm 0,42$ (12,23%) | $0,25 \pm 0,05$ (13,30%) | $1,40 \pm 0,10$ (74,47%) |
| 5 | 1,0 | 257 | $2,70 \pm 0,41$ | $0,46 \pm 0,67$ (17,04%) | $0,27 \pm 0,89$ (10,00%) | $1,97 \pm 0,41$ (72,96%) |
| 6 | 1,5 | 257 | $3,58 \pm 0,82$ | $0,36 \pm 0,11$ (10,06%) | $0,36 \pm 1,18$ (10,06%) | $2,86 \pm 0,08$ (79,89%) |

NOTA: R_T - Resistência total da membrana; R_M - Resistência intrínseca da membrana; R_F - Resistência devido a ocorrência do *fouling*; R_P - Resistência devido ao fenômeno de polarização de concentração;

Os valores da resistência intrínseca da membrana (R_M), resistência total (R_T) e resistência devido ao *fouling* (R_F) foram calculados de acordo com a equação 11, utilizando água antes do uso (membrana limpa); equação 7, a partir do fluxo permeado de microalga e; equação 12, a partir da microfiltração com água após o ensaio com microalga e limpeza, respectivamente. A resistência devido à polarização de concentração (R_P) foi determinada por diferença a partir da equação 8. Somente a soma das contribuições de $R_{P,re}$ e $R_{P,ir}$ foram consideradas para a determinação de R_P , não sendo considerada a influência destes componentes de forma individual.

A partir dos valores apresentados na TABELA 21 pode-se observar que a R_T sofre influência direta da pressão, uma vez que apresenta tendência de aumentar quando a membrana é submetida à pressões maiores. Tal aumento de resistência de filtração ocorre devido à deposição mais compacta de micolalgas sobre a superfície da membrana, promovendo uma redução do fluxo permeado (SILVA, 2009; BABEL e TAKIZAWA, 2010; AHMAD et al., 2012; GERARDO et al., 2014). O maior valor de R_T obtido foi de $4,84 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$, sob

pressão de 1,5 bar (ensaio 3) e o menor foi de $1,88 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$, sob pressão de 0,5 bar (ensaio 4)

No trabalho desenvolvido por Rossi et al. (2008), microalgas *Arthrospira platensis* foram separadas por meio de ultrafiltração, evidenciando que o aumento da pressão não promove a melhora no fluxo permeado e sim a diminuição do mesmo, uma vez que existe uma pressão ótima para cada velocidade de escoamento do fluido.

Além dos efeitos resistivos causados pela pressão, a vazão também exerce grande influência na resistência de filtração. Pode-se observar que houve um decréscimo das resistências em decorrência do aumento da vazão volumétrica alimentada à membrana.

Baixos valores de fluxo propiciam a deposição e o acúmulo de microalgas na superfície da membrana, enquanto que sob fluxos mais elevados, a taxa de cisalhamento é maior e a turbulência gerada dificulta a deposição e acúmulo de microalgas na superfície da membrana, promovendo a diminuição da resistência de filtração e possibilitando a obtenção de fluxos mais elevados (CHOI et al., 2005; SILVA, 2009; AHMAD et al., 2012; GERARDO et al., 2014).

Os valores da resistência intrínseca da membrana variaram de $0,23 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ a $0,49 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$, não sendo tão significativos na resistência total do processo, uma vez que, para todas as membranas testadas, R_M apresentou menos de 18% da resistência total. Para cada um dos seis ensaios foi utilizada uma membrana diferente e a mesma foi submetida ao processo de limpeza.

Assim como ocorreu com R_T , R_F e R_P também apresentaram relação direta com a pressão, porém com uma diferença mais expressiva entre os seus valores. Provavelmete essa diferença se deu em decorrência da não adequação do método utilizado para a remoção da camada de gel polarizada ocasionada pelo fenômeno de polarização de concentração (FERREIRA, 2014).

À medida em que a pressão foi aumentada, mais células da microalga *Acutodesmus obliquus* foram depositadas na superfície da membrana, fazendo com que R_P crescesse drasticamente e se tornasse a resistência com maior influência no processo de filtração, sendo significativamente maior no ensaio 3

(sob maior pressão e menor vazão). A resistência devido a polarização de concentração possibilitou uma contribuição média de 78,49% da resistência global do processo.

Sob baixos valores de fluxo e altas pressões, aumenta-se a concentração de material na superfície da membrana em um período curto de tempo, formando-se camadas relacionadas à incrustações reversíveis/semi-reversíveis (polarização de concentração) e irreversíveis (*fouling*). À medida que ocorre o processo de filtração, estas camadas associadas à concentração de polarização e, que estão sobrepostas na superfície da membrana, ficam mais condensadas e compactadas, resultando em uma maior densidade e adesão à membrana (CHOI et al., 2005; SILVA, 2009).

A redução do fluxo permeado devido à polarização de concentração é frequentemente confundida com a redução do fluxo associado ao fenômeno de *fouling*. O efeito resistivo relacionado à concentração de polarização pode ser recuperado ao submeter a membrana a um enxágue com água, enquanto que a resistência devido ao *fouling* está associada ao bloqueio dos poros e tem caráter irreversível (CHOI et al., 2005).

Os resultados resistivos apresentados na TABELA 21 estão de acordo com que pode ser encontrado na literatura. Um exemplo é o trabalho desenvolvido por Choi et al. (2005), onde os autores avaliaram a influência da velocidade de escoamento do fluido, que variou de 0,1 a 2,0 m/s, durante a microfiltração de uma suspensão biológica a partir de membranas com tamanho de poros de 0,7 μm . A referida membrana apresentou valor de R_M igual a $0,58 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ e os autores constataram que a resistência devido a polarização de concentração foi o parâmetro que mais influenciou a eficiência da filtração, independente da velocidade de fluxo adotada e para pressão variando de 0 a 1,0 bar.

No estudo desenvolvido por Dizge et al. (2011), os autores avaliaram a separação de suspensões biológicas por meio de membranas de polietersulfona e éster misto, com tamanho de poros variando de 0,1 a 0,45 μm , sob condições de velocidade de fluxo de 2,15 m/s e pressão transmembranar de 1,0 bar. Os valores de R_T variaram de 3,48 a $4,62 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$, R_M de 0,14 a $9,42 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$, R_F

0,48 a $1,13 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ e R_P de 0,66 a $2,32 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$. Os autores observaram que o parâmetro que teve maior influência sobre a resistência total do processo também foi a resistência de polarização por concentração, contribuindo com até 56,3% no valor de resistência total.

Gerardo et al. (2014) avaliou economicamente a eficiência de separação de microalgas *Scenedesmus sp.* e pode observar que a resistência devido a polarização de concentração foi o fator que mais influenciou na redução do fluxo permeado variando de $2,34 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ a $11,00 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$. Ao contrário dos outros autores apresentados, Babel e Takizawa (2010) observaram que R_F foi o fator que mais influenciou na redução do fluxo de algas *Chlorella* em uma membrana $0,45 \mu\text{m}$, à medida que variou de 3,83 a $6,50 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$.

4.4.2 Análise dos resultados de resistência mecânica

Como pode ser observado na TABELA 20, a resistência mecânica apresenta uma tendência de decaimento com o aumento no teor de AM adicionado. Este comportamento é esperado, uma vez que ao se aumentar o teor de aditivo orgânico, aumenta-se também a porosidade da amostra. Materiais com elevada porosidade, tendem a ter uma menor resistência mecânica uma vez que são mais propensos a formar trincas e fissuras, já que nos poros ocorre concentração de tensões (SANTANA, 2010).

Com exceção das membranas 29, 33 e 38, todas as demais apresentaram baixa resistência mecânica, com σ inferior a 10 MPa, mesmo assim, com exceção das membranas 40, 42, 43 e 44 (conforme discutido anteriormente) todas as demais membranas obtidas foram resistentes o suficiente para suportar o processo de filtração. As membranas 29 e 33 foram as membranas com maiores temperaturas de sinterização dentre as analisadas, já que o aumento da temperatura promove a densificação dos materiais argilosos, conferido maior resistência mecânica ao corpo cerâmico (NANDI et al., 2008).

A partir da TABELA 20 é possível observar que as membranas que possuíam resistência mecânica iguais ou inferiores à 4,33 MPa, não suportaram o processo de filtração, chegando ao ponto de romper a matriz. Sugere-se que

o limite mínimo de resistência mecânica que possibilite a operação de filtração com as membranas confeccionadas encontra-se na faixa de 4,34 a 4,93 MPa.

De acordo com o Montanaro et al. (1998), a resistência mecânica das membranas depende tanto da existência de áreas empacotadas, quanto da ocorrência de defeitos e fissuras. Os baixos valores de resistência mecânica provavelmente estão associados a uma maior quantidade de defeitos e menor porção de área empacotada, quando comparada às membranas 29 e 33. Estes defeitos são ocasionados devido à decomposição do agente porogênico que ocorre durante a sinterização da membrana.

Os valores de resistência mecânica obtidos a partir das membranas 29 (18,90 MPa) e 33 (15,16 MPa) estão de acordo com a faixa de valores encontrados na literatura, tendo destaque Bouzerara et al. (2006), (6,0-15,0 MPa); Saffaj et al. (2006), (1,5-12,0 MPa); Nandi et al. (2008), (3,0-8,0 MPa), Talidi et al. (2011), (16,0 MPa); Vasanth et al. (2013) (12 MPa); e Kumar et al., (2015) (12,0 MPa).

A partir dos resultados obtidos e apresentados na TABELA 20, foi analisado estatisticamente o comportamento da resistência mecânica por Análise de Variância (ANOVA) com nível de significância de 5% por meio do software Statistic 12. Os resultados obtidos desta análise estão apresentados na TABELA 22, na qual são mostrados os parâmetros significativos, os parâmetros lineares (L), as interações e os termos quadráticos (Q), além dos valores dos níveis de significância relacionados aos mesmos.

TABELA 22 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DO MODELO PARA A RESISTÊNCIA MECÂNICA

| Fatores | Parâmetros | Nível de significância (p) |
|--------------------------------|------------|----------------------------|
| Constante β | 3,7399 | 0,001013 |
| X ₁ (Q) | 2,0065 | 0,052500 |
| X ₂ (L) | -5,2685 | 0,000008 |
| X ₃ (L) | 1,6343 | 0,039443 |
| X ₂ .X ₃ | -2,7850 | 0,006817 |
| R ² = 86% | | |

NOTA: Variável X₁ corresponde a argila, X₂ corresponde ao amido de mandioca e X₃ corresponde à Temperatura de sinterização.

A partir dos coeficientes de regressão obtidos pela análise de variância conforme apresentado na TABELA 22, foi possível obter um modelo que

descrevesse a resistência mecânica das membranas em função das variáveis analisadas. Tal modelo é descrito pela equação 17.

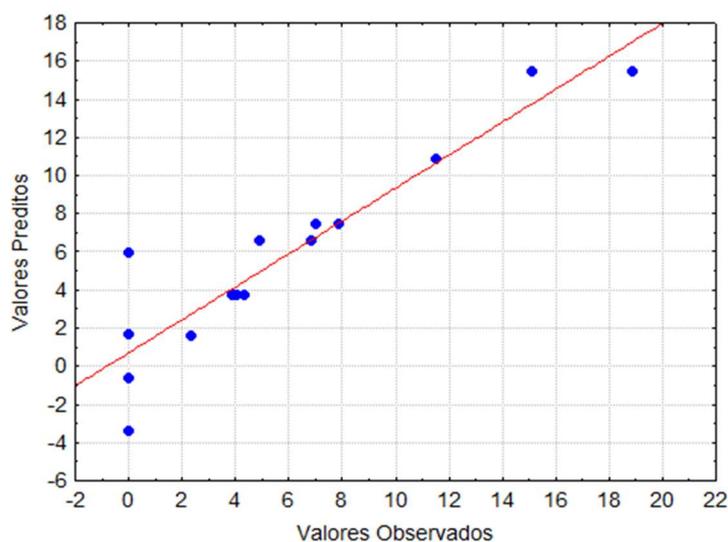
$$\text{Resistência} = 3,7399 + 2,0065X_1^2 - 5,2685X_2 + 1,6343X_3 - 2,7850X_2X_3 \quad (17)$$

O modelo resultante deste ajuste que propicia a máxima resistência mecânica, na região de estudo, esta apresentada na equação 17, onde X_1 representa a argila pré-tratada (AT), X_2 representa o amido de mandioca (AM) e X_3 representa a temperatura de sinterização (T). Observa-se que o modelo é significativo para explicar a análise de variância dos dados experimentais uma vez que possui um coeficiente de determinação de 86%.

De acordo com a equação 17, percebe-se que o aumento da temperatura de sinterização, porém a variável que mais influência na resposta da resistência mecânica é referente ao amido de mandioca, uma vez que esta variável apresenta o maior coeficiente de correlação (5,2685) e sua ausência promove um aumento da resistência mecânica.

Na FIGURA 32 são apresentados os valores experimentais e preditos pelo modelo para a resposta de resistência mecânica das membranas. A linha contínua identificada pela cor vermelha representa os valores teóricos, enquanto que os pontos azuis representam os valores experimentais.

FIGURA 32 - VALORES PREDITOS EM FUNÇÃO DOS VALORES OBSERVADOS DA RESISTÊNCIA MECÂNICA

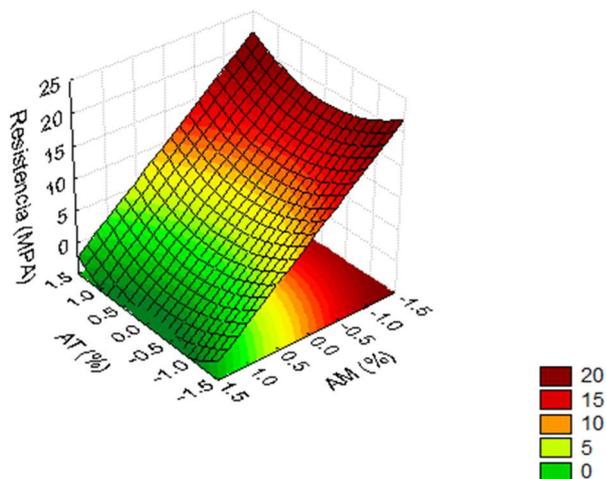


A partir da FIGURA 32 pode-se observar que as respostas experimentais obtidas para a resistência mecânica apresentam valores muito próximos aos fornecidos pela equação empírica, com exceção de alguns pontos mais discrepantes em decorrência principalmente das quebras e impossibilidade de conformação.

Para ilustrar os efeitos das variáveis na resistência mecânica estão apresentadas nas FIGURAS 33, 34 e 35 as superfícies de respostas que foram utilizadas para determinar a região de otimização da resistência, uma vez que apresentam uma análise da tendência de resposta da variável dependente.

A superfície de resposta que determina o efeito do teor AT e AM na temperatura de 1150 °C (nível +1) pode ser observada na FIGURA 33.

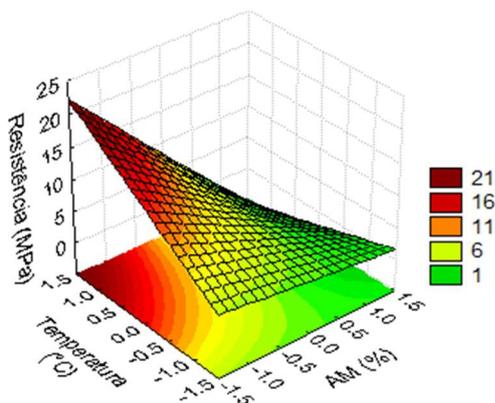
FIGURA 33 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA RESISTÊNCIA MECÂNICA EM FUNÇÃO DAS VARIÁVEIS CODIFICADAS AT E AM NA TEMPERATURA DE NÍVEL +1 (1150°C)



A partir da superfície de resposta apresentada na FIGURA 33 pode-se observar que a cor vermelha indica a região que apresenta máxima resistência mecânica. Observa-se que a região de máximo abrange menores percentuais de AM para qualquer valor de AT que varie dentro da faixa analisada (23 a 77%).

A superfície de resposta que determina o efeito do teor de AM e temperatura de sinterização para o teor de 70% de AT (nível +1) pode ser observada na FIGURA 34.

FIGURA 34 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA RESISTÊNCIA MECÂNICA EM FUNÇÃO DAS VARIÁVEIS CODIFICADAS AM E TEMPERATURA PARA AT NO NÍVEL +1 (70%)

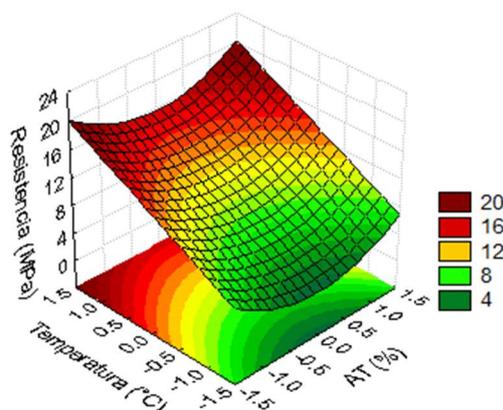


Por meio desta superfície de resposta é possível observar uma forte influência de altas temperaturas e baixos percentuais de AM para a obtenção de membranas com altas resistências mecânicas.

Estes resultados eram esperados uma vez que o aumento da temperatura de sinterização promove o aumento da resistência mecânica do corpo cerâmico, à medida que favorece a densificação do material e consequente diminuição da porosidade (SAFFAJ et al., 2006; NANDI et al., 2008; TALIDI et al., 2011; SILVA et al., 2013); enquanto que o aumento do teor de aditivo gerador de poros adicionado à matriz cerâmica (neste caso AM) propicia a obtenção de cerâmicas mais porosas e menos resistentes (PRADO et al., 2012; LI et al., 2013; LORENTE-AYZA et al., 2015b).

A superfície de resposta que determina o efeito do teor de AT e temperatura de sinterização para o teor de 15% de AT (nível -1) pode ser observada na FIGURA 35.

FIGURA 35 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA RESISTÊNCIA MECÂNICA EM FUNÇÃO DAS VARIÁVEIS CODIFICADAS AT E TEMPERATURA PARA AM NO NÍVEL -1 (15%)



Percebe-se que os teores de AT não são tão significativos para a obtenção das respostas, uma vez que a máxima resistência mecânica é favorecida pelo aumento da temperatura de sinterização, independentemente do percentual de AT utilizado dentro da faixa estudada (23 a 77%).

Em todas as superfícies de resposta apresentadas verifica-se que a curvatura obtida indica a evidência de termos quadráticos, confirmando o apresentado na equação 17.

4.4.3 Caracterização da melhor condição

Conforme visto anteriormente, a composição da membrana 33 foi a apresentou as melhores respostas e esta etapa de caracterização foi realizada utilizando somente esta melhor condição.

4.4.3.1 Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)

Os resultados da análise da composição química da membrana 33 foram obtidos a partir da técnica de FRX e estão apresentando na forma de óxidos pela TABELA 23.

TABELA 23 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA MEMBRANA 33 POR FRX

| Óxidos | (%) |
|--------------------------------|------|
| SiO ₂ | 63,4 |
| Al ₂ O ₃ | 22,8 |
| CaO | 4,6 |
| MgO | 4,1 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,9 |
| TiO ₂ | 1,4 |
| K ₂ O | 1,1 |
| Na ₂ O | 0,2 |
| ZrO ₂ | 0,1 |
| P ₂ O ₅ | 0,1 |
| SO ₃ | 0,1 |
| Rb ₂ O | <0,1 |
| P.F. | 0,25 |

NOTA: P.F. - Perda ao fogo
 FONTE: O autor (2017).

Como esperado, pode-se observar que a amostra é formada predominantemente por óxidos de silício (SiO₂) e alumínio (Al₂O₃), que são componentes característicos de argilominerais (DUTRA e PONTES, 2002, KLITZKE, 2011; CARVALHO, 2013). Além da sílica e alumina também pode-se notar a presença de alguns óxidos fundentes (K₂O, Na₂O, CaO, MgO) em menores proporções, que durante a etapa de sinterização propiciam a diminuição da temperatura de formação da fase líquida, promovendo a formação da fase vítrea, que age como ligante e é capaz de conferir resistência à peça quando em temperatura ambiente (SOUZA, 2011).

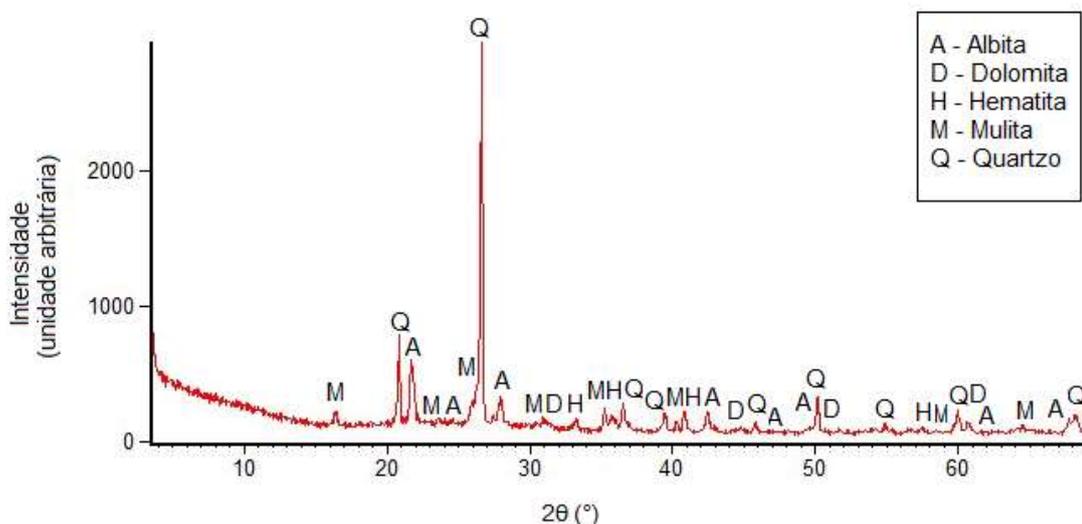
A perda ao fogo está relacionada à diminuição da água de constituição e/ou matéria orgânica contida nas amostras e variou de 0,25 % ficando bem

abaixo do encontrado na caracterização das matérias-primas conforme apresentado na TABELA 10.

4.4.3.2 Difração de raios-X (DRX)

A membrana 33 também foi caracterizada por DRX a fim de detectar as fases cristalinas e possíveis fases amorfas presentes na amostra. O difratograma da referida amostra está apresentado na FIGURA 36.

FIGURA 36 - DIFRATOGRAMA DA MEMBRANA 33



Os picos presentes no difratograma evidenciam a presença de fases referentes ao feldspato sódico albita ($\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$), dolomita ($\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})(\text{CO}_3)_2$), hematita (Fe_2O_3), mulita ($\text{Al}(\text{Al}_{1.272}\text{Si}_{0.728}\text{O}_{4.864})$) e quartzo (SiO_2). De acordo com Oliveira (2012), durante a queima em temperaturas superiores a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, a caulinita (presente na composição das matérias-primas e apresentada na TABELA 11) se converte em mulita, que é capaz de propiciar o aumento de resistência mecânica ao corpo cerâmico.

Uma vez que todas as membranas caracterizadas (19a, 19b e 33) possuem fases correspondentes a feldspatos (que é capaz de conferir melhora nas propriedades mecânicas (HOFFMANN, 2011)), o aumento da resistência mecânica da membrana 33 em relação à membrana 19a pode estar associada

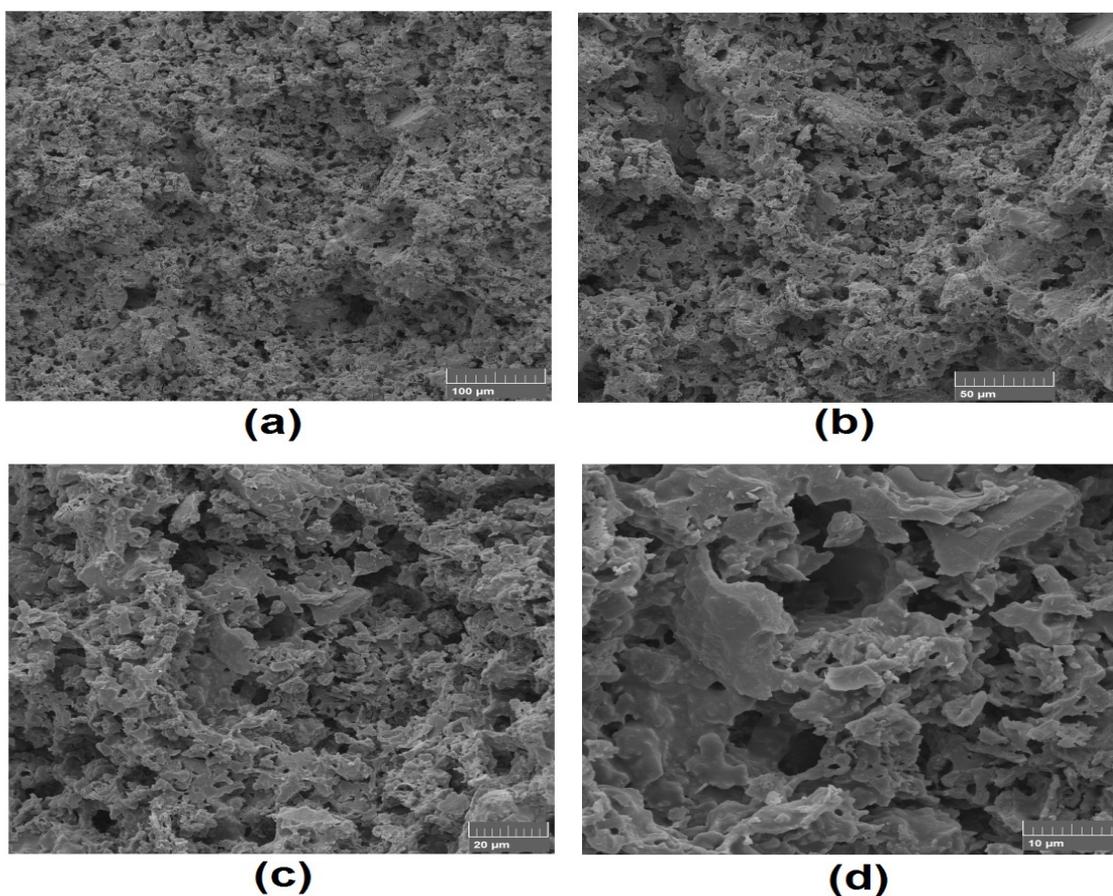
à presença da fases cristalina correspondente à mulita conforme apresentado no difratograma na FIGURA 36.

O difratograma indicou a presença predominante de quartzo, ratificando desta forma os resultados obtidos a partir da análise de FRX. Alguns minerais presentes na análise de FRX (TABELA 23) não foram detectados em função de sua baixa concentração.

4.4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS)

A morfologia da membrana 33 foi avaliada por MEV e é apresentada na FIGURA 37. As imagens foram adquiridas de forma aleatória com aproximações de 500, 1000, 2000 e 5000 vezes e, utilizando tensão de feixe de 10kV.

FIGURA 37 - MICROGRAFIAS DA MEMBRANA 33 COM MAGNIFICAÇÃO DE (a) 500x, (b) 1000x, (c) 2000x e (d) 5000x.



Por meio da micrografia é possível observar a formação de aglomerados de formas irregulares, aparentemente interconectados por aberturas de área superior e com uma grande quantidade de poros distribuídos aleatoriamente, com uma estrutura de partículas distribuídas com diferentes formas e tamanhos.

A partir de uma comparação com a análise morfológica das membranas 19a e 19b representada pela FIGURA 26, é notável que a membrana representada pela FIGURA 37 possui uma maior concentração de poros (identificados por regiões negras). Tal comportamento provavelmente ocorreu devido ao aumento no percentual de aditivo adicionado. Percebe-se também uma menor ocorrência de áreas empacotadas, o que justifica a diminuição na resistência mecânica da membrana 33 em relação à membrana 19b.

Pode-se observar a não existência de defeitos como trincas e fissuras provenientes da remoção do agente porogênico que ocorre na etapa de sinterização do material. A ocorrência tais defeitos está diretamente associada à baixa resistência mecânica das membranas.

As análises de EDS foram feitas a partir da escolha aleatória de uma determinada área da membrana e a composição química elementar quantitativa da membrana 33 obtida a partir desta microanálise é apresentada na TABELA 24.

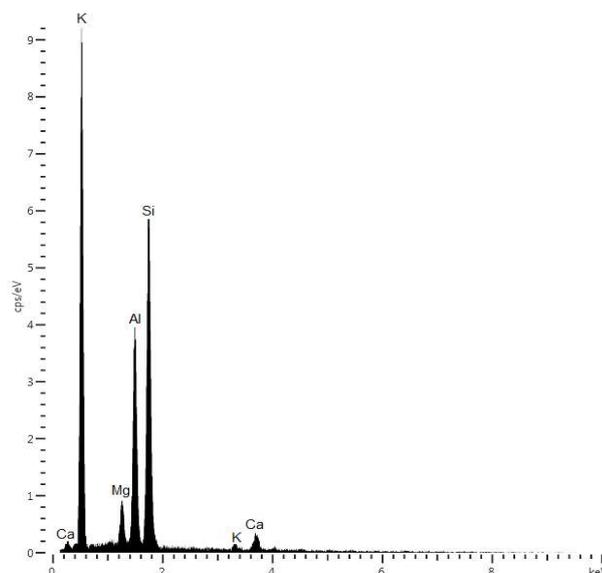
TABELA 24 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DA MEMBRANA 33 POR EDS

| Elementos | Membrana 33 (%) |
|------------------|------------------------|
| Si | 51,8 |
| Al | 30,12 |
| Ca | 9,64 |
| Mg | 6,02 |
| K | 2,41 |

FONTE: O autor (2017).

É possível observar que a amostra é composta predominantemente por silício e alumínio, conforme identificado anteriormente a partir da análise de FRX (TABELA 23). A FIGURA 38 apresenta o espectrograma da microanálise correspondente à membrana 33.

FIGURA 38 - ESPECTRO DE EDS DA MEMBRANA 33

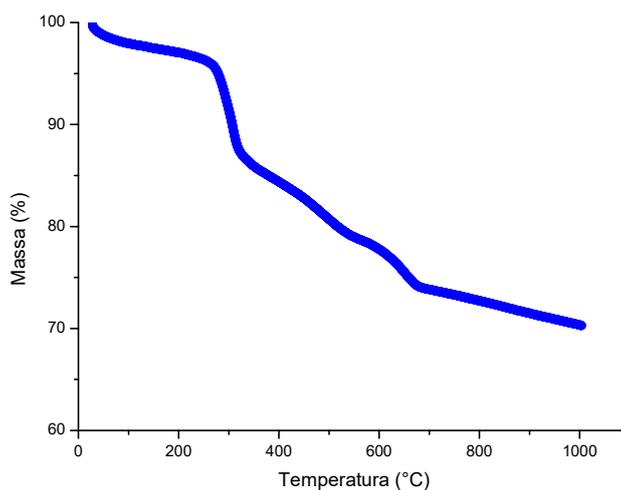


É importante ressaltar que a altura dos picos nem sempre corresponde à quantidade relativa do componente, uma vez que alguns elementos químicos são mais propensos à emissão de radiação em relação a outros e dependem da energia presente no sistema.

4.4.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A curva termogravimétrica que representa a perda de massa em função da temperatura na membrana 33 é apresentada na FIGURA 39.

FIGURA 39 - PERDA DE MASSA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA NA MEMBRANA 33



Como era esperado, a curva termogravimétrica correspondente à membrana 33 apresentou comportamento bem similar às curvas obtidas para as membranas 19a e 19b, à medida em que as perdas de massa mais substanciais decorrentes da eliminação de água e matéria orgânica ocorreram dentro da faixa de 30 °C a 700 °C. O decréscimo abrupto decorrente da decomposição térmica do amido entre a temperatura de 200 °C e 350 °C também foi observado (GREGOROVÁ et al., 2009).

4.4.3.5 Porosidade aparente e diametro médio do poro

A determinação da porosidade aparente ocorreu por meio da equação 15, e a membrana 33 apresentou porosidade aparente de 58,89%. Assim como as membranas 19a e 19b, a membrana 33 também apresentou elevados índices de porosidade (> 50%). Uma vez que em estruturas porosas a porosidade não deve ser menor do que 50%, pode-se dizer que as porosidades obtidas para todas as membranas foi satisfatória (VERINGA et al., 1990).

A membrana 33 apresentou tamanho médio de poros de 0,19 μm determinado a partir da equação de Hagen-Poiseuille (equação 16). A membrana 33 apresentou tamanho médio de poros próximo aos das membranas 19a e 19b, evidenciando assim a uniformidade do método de incorporação de agentes porogênicos e da conformação por extrusão.

5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que é viável a utilização de amido de mandioca catiônico para a produção de membranas cerâmicas tubulares que possam ser aplicadas na separação de microalgas *Acutodesmus obliquos*. A utilização do referido aditivo orgânico surge como alternativa promissora para conferir porosidade ao corpo cerâmico, uma vez que propicia a obtenção de resultados de fluxo permeável, permeabilidade hidráulica e resistência mecânica compatíveis com os encontrados na literatura.

Foi observado que existe um teor máximo para o qual o amido pode ser incorporado à matriz cerâmica, de modo a permitir que a membrana suporte o processo de sinterização e não se rompa. Este limite se encontra dentro do intervalo de 22,6 a 29,9%.

A membrana obtida a partir do 1° PCC e denominada 19a (composta por 13,1% AM, 0,9% FM, 86,0% de AT e sinterizada a 1150 °C) apresentou consideráveis resultados de fluxo permeado, porém foi mais frágil do que a membrana 19b (composta por 13,1% AM, 0,9% FM, 86,0% de AN e sinterizada a 1150 °C), uma vez que os resultados de resistência mecânica obtidos para esta membrana foram mais coerentes com os encontrados na literatura.

A alternativa encontrada foi produzir uma membrana que possibilitasse a obtenção de maiores valores de fluxo (a partir da utilização da AT), aliada a uma maior resistência mecânica (a partir da utilização da AN). Dentre as membranas analisadas, a membrana 33 (composta por 70% AT, 15% AM e sinterizada a 1150 °C) foi a que apresentou maior capacidade de aliar um bom desempenho de filtração a uma resistência mecânica próxima à da membrana 19b. O maior fluxo de água, de microalga, permeabilidade, assim como de resistência mecânica obtido para a referida membrana foi de 522,47 Kg/m².h, 120,45 Kg/m².h, 568,02 Kg/m².h.bar e 15,16 MPa, respectivamente.

A análise estatística evidenciou que a temperatura de sinterização apresenta um efeito significativo e positivo na resistência mecânica, enquanto que o teor de amido adicionado apresenta um efeito negativo.

A membrana da melhor condição apresentou tamanho médio de poro de 0,19 μm , de modo a permitir que a turbidez ao final dos experimentos fosse sempre inferior ao valor inicial de microalgas alimentada ao sistema, atendendo de maneira eficaz o objetivo, uma vez que conferiu um aspecto de elevada limpidez e apresentou remoção de turbidez de 99,74%.

A resistência devido a concentração de polarização foi o efeito resistivo que mais influenciou a resistência total do processo, apresentando uma contribuição média de 78,49%. A maior contribuição deste fenômeno provavelmente ocorreu em decorrência da não adequação do método utilizado para a remoção da camada de gel polarizada.

Para avaliar a viabilidade comercial da membrana produzida, faz-se necessária uma análise econômica do sistema analisado, estudos comparativos com membranas comerciais, além de testes em escala industrial.

REFERÊNCIAS

- AARÃO, G. M. **Caracterização mineralógica e tecnológica de feldspatos piroexpansíveis de pegmatitos do distrito de Conselheiro Pena, MG**. 154 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) - Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Ouro Preto, 2015.
- AFONSO, M. D.; ALVES, A. M. B.; MOHSEM, M. Crossflow microfiltration of marble processing wastewaters. **Desalination**, v. 149, p. 153-162, 2002.
- AHMAD, A. L.; YASIN, N. H. M.; DEREK, C. J. C.; LIM, J. K. Crossflow microfiltration of microalgae biomass for biofuel production. **Desalination**, v. 302, p. 65-70, 2012.
- AKBARNEZHAD, S.; MOUSAVI, S. M.; SARHADDI, R. Sol-gel synthesis of alumina-titania ceramic membrane: Preparation and characterization. **Indian Journal of Science and Technology**, v. 3, n. 10, p. 1048-1051, 2010.
- ALMANDOZ, M. C.; MARCHESE, J.; PRÁDANOS, P.; PALACIO, L.; HERNÁNDEZ, A. Preparation and characterization of non-supported microfiltration membranes from aluminosilicates. **Journal of Membrane Science**, v. 241, p. 95–103, 2004.
- ALMANDOZ, M. C.; PAGLIERO, C. L.; OCHOAC, J.; MARCHESE, N. Composite ceramic membranes from natural aluminosilicates for microfiltration applications. **Ceramics International**, v.41, p. 5621–5633, 2015.
- ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 04 nov. 2016.
- BABEL, S.; TAKIZAWA, S. Microfiltration membrane fouling and cake behavior during algal filtration. **Desalination**, v. 261, p. 46–51, 2010.
- BELIBI, P. B.; NGUEMTCHOUI, M. M. G.; RIVALLIN, M.; NSAMI, J. N.; SIELIECHI, J.; CERNEAUX, S.; NGASSOUM, M. B.; CRETIN, M. Microfiltration ceramic membranes from local Cameroonian clay applicable to water treatment. **Ceramics International**, v. 41, p. 2752–2759, 2015.
- BHAVE, R.; KURITZ, T.; POWELL, L.; ADCOCK, D. Membrane-based energy efficient dewatering of microalgae in biofuels production and recovery of value added co-products. **Environmental Science & Technology**, v. 46, p. 5599–5606, 2012.
- BILAD, M. R.; VANDAMME, D.; FOUBERT, I.; MUYLAERT, K.; VANKELECOM, I. F. J. Harvesting microalgal biomass using submerged microfiltration membranes. **Bioresource Technology**, v. 111, p. 343–352, 2012.
- BILAD, M. R.; ARAFAT, H. A.; VANKELECOM, I. F. J. Membrane technology in microalgae cultivation and harvesting: A review. **Biotechnology Advances**, v. 32, p. 1283–1300, 2014.

BOUZERARA, F.; HARABI, A.; ACHOUR, S.; LARBOT, A. Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and dolomite mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 1663-1671, 2006.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters**. New York: John Wiley & Sons, 1978.

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

CARVALHO, A. C. **Reaproveitamento de resíduo cerâmico refratário como fonte alternativa mineral na produção de filtros para metais fundidos**. 75f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE), Joinville, 2013.

CHANG, I. S.; KIM, S. N. Wastewater treatment using membrane filtration-effect of biosolids concentration on cake resistance. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 1307-1314, 2005.

CHEN, X.; ZHANG, W.; LIN, Y.; CAI, Y.; QIU, M.; FAN, Y. Preparation of high-flux γ -alumina nanofiltration membranes by using a modified sol-gel method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 214, p. 195-203, 2015.

CHEVALIER, E.; CHULIA, D.; POUGET, C.; VIANA, M. Fabrication of porous substrates: A review of processes using pore forming agents in the biomaterial field. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 97, n. 3, p. 1135-1154, 2008.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. **Biotechnology Advances**, v. 25, p. 294-306, 2007.

CHOI, H.; ZHANG, K.; DIONYSIOU, D. D.; OERTHER, D. B.; SORIAL, G. A. Influence of cross-flow velocity on membrane performance during filtration of biological suspension. **Journal of Membrane Science**, v. 248, p. 189-199, 2005.

DAVID, O.; GENDEL, Y.; WESSLING, M. Tubular macro-porous titanium membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 461, p. 139-145, 2014.

DELCOLLE, R. **Projeto e manufatura de membranas cerâmicas via prensagem isostática para separação de emulsões óleo vegetal/água por microfiltração tangencial**. 149f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, 2010.

DEY, A.; KAYAL, N.; CHAKRABARTI, O. Preparation of porous SiC ceramics by an infiltration technique. **Ceramics International**, v. 37, p. 223-230, 2011.

DIZGE, N.; SOYDEMIR, G.; KARAGUNDUZ, A.; KESKINLER, B. Influence of type and pore size of membranes on cross flow microfiltration of biological suspension. **Journal of Membrane Science**, v. 366, p. 278-285, 2011.

DOMINGUES, R. C. C. **Clarificação de suco de maracujá por microfiltração: Análise experimental e modelagem matemática**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Uberlândia, 2011.

- DONADEL, K. **Processamento e caracterização de filtros cerâmicos catalíticos obtidos a partir de fibras naturais de sílica amorfa**. 134f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2010.
- DUTRA, R. P. S.; PONTES, L. R. A. Obtenção e análise de cerâmicas porosas com a incorporação de produtos orgânicos ao corpo cerâmico. **Cerâmica**, v. 48, n. 308, p. 223-230, 2002.
- EMANI, S.; UPPALURI, R.; PURKAIT, M. K. Microfiltration of oil-water emulsions using low cost ceramic membranes prepared with the uniaxial dry compaction method. **Ceramics International**, v. 40, p. 1155-1164, 2014.
- FERREIRA, R. R. **Obtenção de extrato aquoso de erva mate (*Ilex paraguariensis*) clarificado por ultrafiltração**. 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2014.
- GERARDO, M. L.; OATLEY-RADCLIFFE, D. L.; LOVITT, R. W. Minimizing the Energy Requirement of Dewatering *Scenedesmus sp.* by Microfiltration: Performance, Costs, and Feasibility. **Environmental Science & Technology**, v. 48, p. 845-853, 2014.
- GREGOROVÁ, E.; ZIVCOVÁ, Z.; PABST, W. Porous ceramics made using potato starch as a pore-forming agent. **Fruit, Vegetable and Cereal Science and Biotechnology**, v. 3, p. 115-127, 2009.
- GRIMA, E. M.; BELARBI, E. H.; FERNÁNDEZ, F. G. A.; MEDINA, A. R.; CHISTI, Y. Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. **Biotechnology Advances**, v. 20, p. 491-515, 2003.
- HABERT A. C., BORGES C. P., NOBREGA, R. **Processo de Separação por Membranas**, Rio de Janeiro: Editora e-papers, 2006.
- HANEDA, R. N. **Investigação do desempenho de diferentes estruturas microporosas tubulares na retenção de bactérias em suspensão por microfiltração tangencial**. 153f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, 2006.
- HE, Y.; BAGLEY, D. M.; LEUNG, K. T.; LISS, S. N.; LIAO, B.Q. Recent advances in membrane technologies for biorefining and bioenergy production **Biotechnology Advances**, v. 30, p. 817-858, 2012.
- HEGEWALD, E.; WOLF, M. Phylogenetic relationships of *Scenedesmus* and *Acutodesmus* (Chlorophyta, Chlorophyceae) as inferred from 18S rDNA and ITS-2 sequence comparisons. **Plant Systematics and Evolution**, v. 241, p.185-191, 2003.
- HOFFMANN, F. S. **Estudo da influência de argilitos e feldspatóides em composições de porcelanato**. 118f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2011.

HOFFMANN, F. S.; SANTOS, G.; MORELLI, M. R. Estudo de fundente e argilito com potencial para uso em formulações de porcelanato. **Cerâmica**, v. 58, p. 174-185, 2012.

HOWE, K. J.; HAND, D. W.; CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R. R.; TCHOBANOGLOUS, G. Principles of Water Treatment. In: **Membrane Filtration**, New Jersey: John Wiley & Sons, p. 281-325, 2002.

JIRARATANANON, R.; CHANACHAI, A. A study of fouling in the ultrafiltration of passion fruit juice. **Journal of Membrane Science**, v. 111, p. 39-48, 1996.

KLITZKE, W. **Utilização de lodo primário de indústria de papel na produção de cerâmica vermelha**. 82f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2011.

KUMAR, R. V.; GHOSHAL, A. K.; PUGAZHENTHI, G. Elaboration of novel tubular ceramic membrane from inexpensive raw materials by extrusion method and its performance in microfiltration of synthetic oily wastewater treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 490, p. 92-102, 2015.

LI, S.; WANG, C. A.; ZHOU, J. Effect of starch addition on microstructure and properties of highly porous alumina ceramics. **Ceramics International**, v. 39, p. 8833-8839, 2013.

LORENTE-AYZA, M. M.; MESTRE, S.; MENÉNDEZ, M.; SÁNCHEZ, E. Comparison of extruded and pressed low cost ceramic supports for microfiltration membranes. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, p.3681–3691, 2015a.

LORENTE-AYZA, M. M.; ORTS, M. J.; PÉREZ-HERRANZ, V.; MESTRE, S. Role of starch characteristics in the properties of low-cost ceramic membranes. **Journal of the European Ceramic Society**, v.35, p. 2333-2341, 2015b.

MACEDO, V. A. P. **Tratamento de água de produção de petróleo através de membranas e processos oxidativos avançados**. 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo (USP), Lorena, 2009.

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

MILLEDGE, J. J.; HEAVEN, S. A review of the harvesting of micro-algae for biofuel production. **Environmental Science and Biotechnology**, v. 12, p. 165-178, 2013.

MOHANTA, K.; KUMAR, A.; PARKASH, O.; KUMAR, D. Processing and properties of low cost macroporous alumina ceramics with tailored porosity and pore size fabricated using rice husk and sucrose. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, p. 2401-2412, 2014.

MONASH, P.; PUGAZHENTHI, G. Effect of TiO₂ addition on the fabrication of ceramic membrane supports: A study on the separation of oil droplets and bovine serum albumin (BSA) from its solution. **Desalination**, v. 279, p. 104–114, 2011.

MONTANARO, L.; JORAND, Y.; FANTOZZI, G.; NEGRO, A. Ceramic foams by powder processing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 1339-1350, 1998.

MULDER, M., **Basic principles of Membrane technology**. 2ª Edição. Kluter Academic Publishers, 1996.

NANDI, B. K.; UPPALURI, R.; PURKAIT, M. K. Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for micro-filtration applications. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 102-110, 2008.

NANDI, B. K.; UPPALURI, R.; PURKAIT, M. K. Treatment of Oily Waste Water Using Low-Cost Ceramic Membrane: Flux Decline Mechanism and Economic Feasibility. **Separation Science and Technology**, v. 44, p. 2840–2869, 2009.

NIGAM, P. S.; SINGH, A. Production of liquid biofuels from renewable resources. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, p. 52–68, 2011.

NOGUEIRA, A. M. P.; VENTURINI FILHO, W. G. Clarificação de caldo de cana por micro e ultrafiltração: Comprovação de viabilidade técnica em experimentos preliminares. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 10, p. 57-62, 2007.

OLIVEIRA, C. F.; **Influência do Teor de Feldspato Espodumênio e Albita na Sinterização de Uma Massa Cerâmica Triaxial**. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia mecânica) - Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ), São João del-Rei, 2012.

OLIVEIRA, A. C. **Produção de biomassa de microalgas *Scenedesmus sp.* em efluente de bovinocultura biodigerido**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2013.

PERSSON, K. M.; GEKAS, V.; TRÄGARDH, G. Study of membrane compaction and its influence on ultrafiltration water permeability. **Journal of Membrane Science**, v. 100, p. 155-162, 1995.

PETRUŠEVSKI, B.; BOLIER, G.; BREEMEN, A. N. V; ALAERTS, G. J. Tangencial flow filtration: A method to concentrate freshwater algae. **Water Research**, v. 29, n. 5, p. 1419-1424, 1995.

PRADO, G. G; MEIRA, C. R.; PURQUERIO, B. M; SALOMÃO, R.; FORTULAN, C. A. **Manufatura e caracterização de membranas cerâmicas utilizando fibras de polipropileno como agente precursor de porosidade**. In: 7º. Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais (COLAOB), 2012, Natal, p. 2596-2606.

RAMIREZ, N. N. V. **Estudo do crescimento da microalga *Scenedesmus sp.* em vinhaça**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

RÍOS, S. D.; SALVADÓ, J.; FARRIOL, X.; TORRAS, C. Antifouling microfiltration strategies to harvest microalgae for biofuel. **Bioresource Technology**, v. 119, p. 406-418, 2012.

RODRIGUES, P. L.; ALMEIDA, F. S.; MOTISUKE, M.; SOUSA, E. Efeito da adição de alumina nas propriedades físicas e mecânicas do β -fosfato tricálcico. **Cerâmica**, v. 58, p. 368-373, 2012

ROSA, D. S.; SALVINI, V. R.; PANDOLFELLI, V. C. Processamento e avaliação das propriedades de tubos cerâmicos porosos para microfiltração de emulsões. **Cerâmica**, v. 52, p. 167-171, 2006.

ROSSI, N.; CHAPLAIN, M. D.; JAOUEN, P. LEGENTILHOMME, P.; PETIT, I. *Arthrospira platensis* harvesting with membranes: Fouling phenomenon with limiting and critical flux. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6162–6167, 2008.

SAFFAJ, N.; PERSIN, M.; YOUNSI, S. A.; ALBIZANE, A.; CRETIN, M.; LARBOT, A. Elaboration and characterization of microfiltration and ultrafiltration membranes deposited on raw support prepared from natural Moroccan clay: Application to filtration of solution containing dyes and salts. **Applied Clay Science**, v. 31, p. 110–119, 2006.

SANTANA, J. G. A.; **Estudo e desenvolvimento de cerâmicas porosas de dióxido de titânio aditivadas com proteínas de soja**. 145f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Guaratinguetá, 2005.

SANTANA, J. G. A. **Desenvolvimento de cerâmicas multicamadas de carbeto de silício destinadas a aplicações térmicas**. 203f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Guaratinguetá, 2010.

SEFFAJ, N.; YOUNSI, S. A.; PERSIN, M.; CRETIN, M.; ALBIZANE, A.; LARBOT, A. Processing and characterization of $\text{TiO}_2/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ultrafiltration membranes deposited on tubular support prepared from Moroccan clay. **Ceramics International**, v.31, p. 205–210, 2005.

SILVA, F. A.; LIRA, H. L. Preparação e caracterização de membranas cerâmicas de cordierita. **Cerâmica**, v. 52, p. 276-282, 2006.

SILVA, F. A.; LIRA, H. L.; CHAVES, A. C.; NEVES, G. A.; FRANÇA, K. B. Preparação e caracterização de membranas cerâmicas tubulares de mulita. Preparação e caracterização de membranas cerâmicas tubulares de mulita. **Cerâmica**, v. 59, p. 481-486, 2013.

SILVA, V. R. **Microfiltração tangencial de soluções aquosas de pectina utilizando membranas cerâmicas**. 128 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2009.

SOUZA, R. P. A. **Obtenção de filtro cerâmico a partir da diatomita e casca de arroz carbonizada visando tratamento de efluente têxtil**. 140 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, 2011.

SPINETTE, R. F. **Fouling of a hydrophobic microfiltration membrane by algae and algal organic matter: mechanisms and prevention**. Dissertação (Doutorado). Johns Hopkins University, Baltimore, 2008.

TALIDI, A.; SAFFAJ, N.; KACEMI, K. E.; YOUNSSI, S. A.; ALBIZANE, A.; CHAKIR, A. Processing and characterization of tubular ceramic support for microfiltration membrane prepared from pyrophyllite clay. **Scientific Study & Research**, v. 12, n. 3, p. 263 – 268, 2011.

TOPATES, G.; PETASCHB, J. A.; KARA, F.; MANDAL, H. Production and permeability of porous Si₃N₄ ceramics produced by starch addition. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 1, p. 257–261, 2013.

TRINDADE, J. C., ASSAD, N. **Produção de amostras de amido catiônico e realização de testes de floculação**. In: IV Encontro de Produção Científica e Tecnológica (EPCT), 2009, Campo Mourão.

USHIKUBO, F. Y.; WATANABE, A. P.; VIOTTO, L. A. Microfiltration of umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.) juice using polypropylene membrane. **Desalination**, v. 200, p. 549–551, 2006a.

USHIKUBO, F. Y.; WATANABE, A. P.; VIOTTO, L. A. Effects of operating conditions and enzyme treatment on fouling and polarized layer formation during umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.) juice microfiltration. **Desalination**, v. 200, p. 546–548, 2006b.

VAN VLACK, L. H. Propriedades dos Materiais Cerâmicos. In: **Produtos cerâmicos: conformação**. São Paulo: Edgard Blucher, p. 211-237, 1973.

VASANTH, D.; PUGAZHENTHI, G.; UPPALURI, R. Performance of Low Cost Ceramic Microfiltration Membranes for the Treatment of Oil-in-water. **Separation Science and Technology**, v. 48, p. 849–858, 2013

VASUDEVAN, P. T.; BRIGGS, M. Biodiesel production - Current state of the art and challenges. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 35, p. 421–430, 2008.

VERINGA, H. J.; TERPSTA, R. A.; PHILIPSE, A. P. Application and design of porous ceramic structures. In DAVIDGE, R. W.; VAN DE VOORDE, M. H. **Designing with structural ceramics**. London: Elsevier Applied Science, p. 312-320, 1990.

WEB MINERAL - Search Mineralogy Database. Disponível em: <http://webmineral.com/help/XRayDiffraction.shtml#Wlu9GI7R_IU>. Acesso em 06 nov. 2016.

WEI, P.; CHENG, L. H.; ZHANG, L.; XU, X. H.; CHEN, H. L.; GAO, C. J. A review of membrane technology for bioethanol production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p.388–400, 2014.

YANG, G. C. C.; TSAI, C. M. Effects of starch addition on characteristics of tubular porous ceramic membrane substrates. **Desalination**, v. 233, p. 129–136, 2008.

ZHANG, X.; HU, Q.; SOMMERFELD, M.; PURUHITO, E.; CHEN. Y. Harvesting algal biomass for biofuels using ultrafiltration membranes. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 5297-5304, 2010.

ZHOU, J.; ZHANG, X.; WANG, Y.; HU, X.; LARBOT, A.; PERSIN, M. Electrokinetic characterization of the Al₂O₃ ceramic MF membrane by streaming potential measurements. **Desalination**, v. 235, p. 102-109, 2009.

ANEXO 1 – COMPORTAMENTO DO FLUXO PERMEADO DE ÁGUA PELA MEMBRANA VIRGEM E APÓS UTILIZAÇÃO DE MICROALGA SEGUIDA DE LIMPEZA QUÍMICA

FIGURA 40 – FLUXO PERMEADO DE ÁGUA PELA MEMBRANA 33 VIRGEM

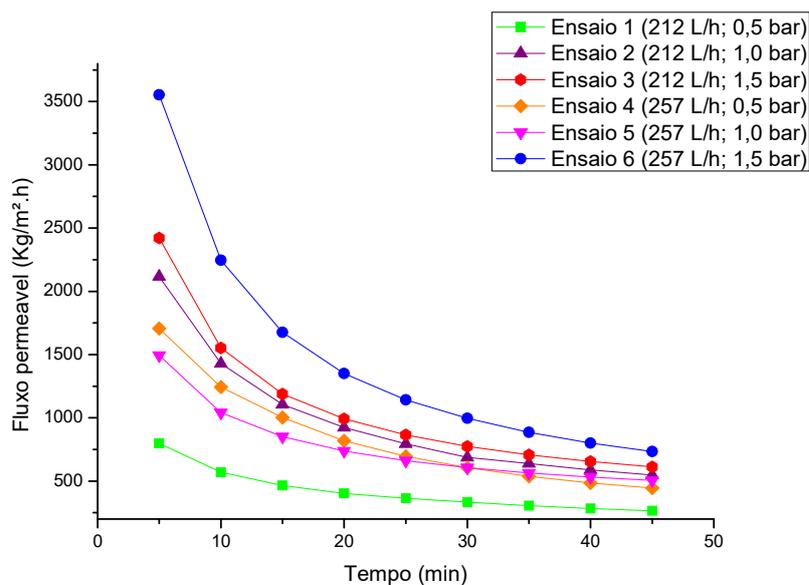


FIGURA 41 - FLUXO PERMEADO DE ÁGUA PELA MEMBRANA 33 APÓS UTILIZAÇÃO DE MICROALGA SEGUIDA DE LIMPEZA QUÍMICA

