

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANA LUIZA MENDES

EFEITO DA FILTRAÇÃO TANGENCIAL ASSOCIADA À FLOCULAÇÃO NA  
SEPARAÇÃO DE MICROALGAS *Tetradismus obliquus*

CURITIBA

2019

ANA LUIZA MENDES

EFEITO DA FILTRAÇÃO TANGENCIAL ASSOCIADA À FLOCULAÇÃO NA  
SEPARAÇÃO DE MICROALGAS *Tetrademus obliquus*

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre para o Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. André Bellin Mariano  
Coorientador: Prof. Dr. Rafael Bruno Vieira

CURITIBA  
2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

M538e

Mendes, Ana Lulza  
Efeito da filtração tangencial associada à floculação na separação de microalgas *Tetrademus obliquus* [recurso eletrônico] / Ana Lulza Mendes. – Curitiba, 2019.

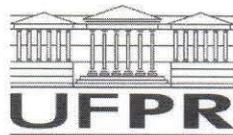
Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2019.

Orientador: André Bellin Mariano – Coorientador: Rafael Bruno Vieira.

1. Microalgas. 2. Floculação. 3. Água residuais – Purificação – Filtração. I. Universidade Federal do Paraná. II. Mariano, André Bellin. III. Vieira, Rafael Bruno. IV. Título.

CDD: 579.8177

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E  
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **ANA LUIZA MENDES** intitulada: **EFEITO DA FILTRAÇÃO TANGENCIAL ASSOCIADA À FLOCULAÇÃO NA SEPARAÇÃO DE MICROALGAS *Tetrademus obliquus***, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 04 de Junho de 2019.

ANDRE BELLIN MARIANO

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

DANIEL EIRAS

Avaliador Interno (UFPR)

MAURA HARUMI SUGAI GUERIOS

Avaliador Externo (UP)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à minha família, o meu porto seguro em todas as etapas da minha vida, pelo incentivo, pela compreensão, pelo companheirismo e apoio em toda e qualquer decisão tomada.

Ao professor e coorientador Rafael Bruno Vieira por toda a dedicação a este trabalho, desde a sua concepção até o final. Agradeço o esforço e o auxílio prestado nos momentos que precisei, o que foi fundamental para a conclusão deste.

Agradeço ao professor e orientador André Bellin Mariano, que me deu a oportunidade de realizar este trabalho e de fazer parte do grupo de pesquisadores do NPDEAS. Agradeço toda a atenção dedicada e suporte prestado.

Aos amigos William Melo, Walderson Klitzke, Beatriz Santos, Daniela Sugai e Priscila Paola Dario, que me ensinaram e dividiram conhecimentos e experiências. Amigos estes que quando necessário se prontificaram a dar todo o auxílio de que precisei, mostrando-se verdadeiros companheiros para a vida.

Agradeço à UFPR, ao CNPq e à CAPES pelos recursos materiais e pelo apoio financeiro, fundamental para tornar esta trajetória possível.

Finalmente, agradeço a Deus por ter nos unido, pessoas de diferentes lugares e diferentes áreas de pesquisa, mas com o mesmo entendimento de que a ciência e o conhecimento são as bases para construirmos vidas melhores.

## RESUMO

O mercado mundial de microalgas é considerado emergente, com expectativa de crescimento de 10% ao ano. Suas aplicações abrangem a indústria de produtos químicos, nutricionais, farmacêuticos e de biocombustíveis. Características como rápido crescimento e alto teor de lipídeos tornam as microalgas uma matéria prima atrativa, porém a redução de custos e aprimoramento dos processos de obtenção da biomassa ainda são desafios a serem aprimorados no desenvolvimento desta tecnologia. A separação da biomassa pode representar uma parcela muito grande dos custos de produção, por isso, o presente trabalho tem como objetivo estudar o efeito da floculação no processo de filtração tangencial de microalgas, através do fluxo crítico e das cinéticas, utilizando filtros cerâmicos de baixo custo. Foram usadas duas membranas filtrantes (M1 e M2) de material cerâmico confeccionadas por extrusão e de composições diferentes, como floculante foi usado o Tanfloc e as microalgas da espécie *Tetrademus obliquus*. O desempenho das membranas foi avaliado usando experimentos de cinética com variações de concentração (20 mg.L<sup>-1</sup> e 60 mg.L<sup>-1</sup>), pH (4 e 7) e de composição da solução (com e sem floculante). Avaliou-se ainda os mecanismos de *fouling*, a remoção de turbidez; o fluxo crítico pelo método de “stepping” para as condições de microalgas com e sem floculante na concentração de 60 mg.L<sup>-1</sup> e pH 4. Os resultados demonstraram que os comportamentos das cinéticas foram semelhantes para as duas membranas em uma dada pressão, entretanto a redução de fluxo permeado ao longo da filtração foi menor para a membrana M1 (42 a 58%) do que para a membrana M2 (48 a 71%) usando a solução sem floculante, enquanto com adição de floculante a redução do fluxo para a M1 foi maior (41 a 53%) do que para a M2 (32 a 45%). As taxas de remoção de turbidez foram superiores a 95% nas duas membranas; o ponto crítico para a membrana M1 foi de 0,5 bar tanto para filtração de solução sem floculante quanto com floculante. Para a membrana M2 este ponto foi de 0,5 bar para a filtração da solução sem floculante, enquanto para a solução com floculante o ponto crítico não foi evidenciado. O modelo que melhor se ajustou para a formação do *fouling* foi o de formação de torta de filtração. Como conclusão, a adição de floculante resultou em fluxos permeados maiores nas duas membranas para uma mesma pressão; em relação ao fluxo crítico foi verificado que para a membrana M1 a operação com pressões transmembranares menores de até 0,5 bar são mais eficientes por estarem abaixo do ponto crítico evitando a incrustação irreversível.

Palavras chaves: microalgas, filtração, floculação, fouling.

## ABSTRACT

The global microalgae market segment is emergent, with a growth expectancy of 10% yearly. Their applications range from chemical, nutrition, pharmaceutical to biofuels industries. Fast biomass growth and high lipid content make microalgae appealing raw materials but processing costs and improvement in biomass yield still impose challenges to their development as a viable technology. Biomass separation can represent a considerable amount of production costs and the present work aims to study flocculation effect on microalgae cross-flow filtration, through critical flux determination and filtration kinetics, applying low-cost ceramic membranes. Two ceramic membranes (M1 and M2), with different compositions, synthesized by extrusion, a flocculant named Tanfloc and *Tetradesmus obliquus* microalgae were applied in experimental runs. Filtration kinetics experiments at different microalgae concentrations (20 mg.L<sup>-1</sup> and 60 mg.L<sup>-1</sup>), pH values (4 and 7) and solution compositions (presence or absence of flocculant) were utilized to evaluate membrane performance. Fouling mechanisms, turbidity removal and critical flux analysis through the stepping method were evaluated for a microalgae concentration of 60 mg.L<sup>-1</sup>, pH equal to 4 with flocculant addition and in its absence. Results showed similar filtration kinetics behaviors for both membranes at fixed pressures, although the reduction of permeate flux over filtration time was lower for membrane M1 (42 to 58%) than for M2 (48 to 71%) in experiments without flocculant addition. Its presence lead to higher permeate flux reductions for membrane M1 (41 to 53%) than for M2 (32 to 45%). Both membranes achieved turbidity removal efficiencies higher than 95%. M1 reached critical flux at 0.5 bar with presence and absence of flocculant, while M2 also reached it at the same pressure condition when flocculant was absent, and a critical point was not identified with flocculant addition. Cake filtration model, as a fouling mechanism, achieved the best fit to the results studied. Through data analysis, it was possible to conclude that, at fixed pressures, flocculant addition leads to higher permeate fluxes for both membranes; for M1, transmembrane pressure lower than 0.5 bar is more efficient because it leads to operation below the critical point, avoiding irreversible fouling.

Keywords: microalgae, filtration, flocculation, fouling.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Sistemas abertos de cultivo de microalgas: lagoas tipo pista, lagoas circulares e tanques abertos, respectivamente. ....	8
Figura 2: Cultivo em sistema fechado: Fotobiorreator.....	9
Figura 3: Principais aplicações das microalgas, valor agregado do produto x tamanho do mercado. ....	13
Figura 4: Escoamento em processo de membranas. ....	21
Figura 5: Fluxo permeado x tempo para membranas operando em alta e baixa pressão, para soluções e solventes puros. ....	22
Figura 6: Filtração Convencional x Filtração Tangencial.....	22
Figura 7: Fenômenos que reduzem o fluxo permeado. ....	25
Figura 8: Frascos Erlenmeyer com cultivo sintético em sala de cultivo.....	29
Figura 9: Representação esquemática do crescimento em batelada de microalgas (—) e da concentração de nutrientes (- - -).....	30
Figura 10: Método de medição de biomassa seca. ....	31
Figura 11: Sistema de Filtração.....	33
Figura 12: Membrana tubular, escoamento e permeação.....	34
Figura 13: Membrana filtrante de material cerâmico. ....	34
Figura 14: Membranas M1 e M2. ....	35
Figura 14: Fluxo crítico dado pela relação Fluxo versus Pressão transmembranar. ....	41
Figura 15: Método de ciclos de pressão.....	42
Figura 16: Imagens da cultura em microscópio óptico durante contagem do número de células, no início do cultivo (A), no meio do cultivo (B) e no último dia de cultivo (C). ....	45
Figura 17: Resultado da densidade celular no cultivo sintético em meio Chu..	46
Figura 18: Resultado das análises espectrofotométricas do cultivo sintético em meio Chu.....	47
Figura 19: Ensaio de biomassa seca: microfiltros contendo biomassa filtrada.	47
Figura 20: Resultado das análises de biomassa seca do cultivo sintético. ....	48
Figura 21: Resultado do teste de permeabilidade das membranas M1 e M2 novas.....	49

Figura 22: Dados de $J/J_0$ vs Tempo (h) da filtração a pressão constante de 0,3 bar para a membrana M1, com diferentes concentrações de microalgas e diferentes pHs. ....	51
Figura 23: Dados de $J/J_0$ vs Tempo (h) da filtração a pressão constante de 0,3 bar para a membrana M2, com diferentes concentrações de microalgas e diferentes pHs. ....	52
Figura 24: Dados de $J/J_0$ vs Tempo (h) da filtração a pressão constante de 0,3 bar para a membrana M1, com diferentes concentrações de microalgas e diferentes pH e adição de floculante. ....	53
Figura 25: Dados de $J/J_0$ vs Tempo (h) da filtração a pressão constante de 0,3 bar para a membrana C, com diferentes concentrações de microalgas e diferentes pH. ....	54
Figura 26: Solução antes da filtração (A) e após o processo de filtragem (B)..	56
Figura 27: Filtração à pressão constante usando a membrana M1 nas pressões de 0,3 e 1 bar, resultados de $J_0/J$ versus Tempo (hora). ....	57
Figura 28: Filtração à pressão constante usando a membrana M2 nas pressões de 0,3 e 1 bar, resultados de $J_0/J$ versus Tempo (hora). ....	58
Figura 29: Média dos fluxos permeados em função da pressão usando o método de ciclos de pressão para a membrana M1. ....	59
Figura 30: Média dos fluxos permeados em função da pressão usando o método de ciclos de pressão para a membrana M2. ....	61
Figura 31: Filtração com adição de floculante, método de ciclos de pressão para a membrana M1. ....	62
Figura 32: Filtração com adição de floculante, método de ciclos de pressão para a membrana M2. ....	63

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição do meio Chu modificado. ....	10
Tabela 2: Métodos de separação de microalgas. ....	15
Tabela 3: Características mais relevantes dos processos de separação por membranas. ....	19
Tabela 5: Composição das membranas cerâmicas. ....	35
Tabela 6: Dimensões das membranas filtrantes. ....	35
Tabela 7: Quatro mecanismos de fouling no processo de filtração identificados como modelo de Hermia. ....	39
Tabela 8: Permeabilidade hidráulica das membranas novas. ....	50
Tabela 9: Remoção de turbidez do cultivo sintético pelas membranas M1 e M2. ....	55
Tabela 10 - Coeficiente de bloqueio de poro (valor K) e análise estatística do modelo de mecanismo de <i>fouling</i> . ....	65

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	7
2.1. MICROALGAS .....	7
2.1.1. Cultivo .....	8
2.1.2. Principais Aplicações .....	11
2.2. SEPARAÇÃO .....	14
2.2.1. Flocculação .....	16
2.2.2. Separação por Membranas .....	17
2.2.3. Membranas Cerâmicas .....	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1. LABORATÓRIOS .....	28
3.2. MICROALGA .....	28
3.3. CULTIVO SINTÉTICO .....	28
3.4. AVALIAÇÃO DO CULTIVO.....	29
3.4.1. Determinação da Densidade Celular.....	29
3.4.2. Absorbância .....	30
3.4.3. Biomassa Seca .....	31
3.5. FLOCULANTE .....	32
3.6. EQUIPAMENTO DE FILTRAÇÃO.....	32
3.7. COMPACTAÇÃO .....	36
3.8. AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA MEMBRANA.....	36
3.6. CINÉTICA DA FILTRAÇÃO .....	37
3.7. MECANISMOS DE FOULING.....	38
3.8. PERMEABILIDADE HIDRÁULICA .....	39
3.9. FLUXO CRÍTICO.....	40

3.13. PROCEDIMENTO DE LIMPEZA .....	43
3.13.1. Limpeza do sistema de filtração .....	43
3.13.2. Limpeza da membrana.....	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	45
4.1. CULTIVO EM MEIO CHU .....	45
4.2. FILTRAÇÃO.....	49
4.2.1. Permeabilidade Hidráulica .....	49
4.2.2. Cinética .....	50
4.2.4. Efeito da Pressão .....	56
4.2.3. Estudo do mecanismo de <i>Fouling</i> .....	65
5. CONCLUSÃO .....	67
REFERÊNCIAS.....	69

## 1. INTRODUÇÃO

Os estudos com microalgas têm mostrado uma ampla variedade de aplicações possíveis para estes micro-organismos. Sua presença em todos os lugares do planeta possibilita que sejam usadas como uma matéria prima abundante e versátil, adaptada a ecossistemas aquáticos, terrestres e aéreos, capazes de se manter mesmo sob condições adversas. O uso de microalgas abrange a obtenção de produtos químicos, nutricionais, farmacêuticos e de biocombustíveis, firmando-se como um mercado emergente e com expectativa de crescimento de aproximadamente 10% ao ano (BANERJEE e RAMASWAMY, 2019), (GAINARD et al, 2019) (DELATTRE et al, 2016).

As culturas de microalgas frescas são suspensões muito diluídas, com concentrações em geral inferiores a  $1 \text{ g.L}^{-1}$ , gerando um custo elevado para a recuperação de biomassa. Surge então a necessidade de técnicas cada vez mais eficientes de drenagem de culturas, capazes de retirar grandes volumes de água sem resultar em um grande custo ao final do processo (DANQUAH *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2010).

Várias técnicas para a drenagem de culturas de microalgas já foram desenvolvidas, incluindo floculação, centrifugação, filtração e sedimentação. Algumas destas técnicas apresentam desvantagens relacionadas principalmente aos altos custos de operação. Um processo de separação viável deve resultar em um produto com alta concentração em peso de microalgas secas e gerar um custo moderado de operação, energia e manutenção (MALLICK et al, 2016).

Em termos de tecnologia de separação, no que refere-se à filtração, os filtros de membranas estão entre os componentes de engenharia mais importantes atualmente em uso, com avanços em aplicações de tecnologia de membrana difundidos em muitos setores industriais. As membranas de material cerâmico podem representar uma alternativa de custo reduzido e fácil operação, podendo-se trabalhar a pressões baixas, a fim de reduzir os entupimentos e incrustações, aumentando sua vida útil (BILAD et al, 2014).

Operações como filtração e floculação são usadas como processos auxiliares na separação de biomassa, reduzindo o tempo e gasto energético de

processos mais onerosos como a centrifugação, que geralmente será a última etapa da separação.

Assim, busca-se através desse trabalho, a filtração como pós tratamento do processo de floculação-sedimentação contínua, estudando seus potenciais como métodos sustentáveis combinados para concentrar a cultura de microalgas para a extração de biomassa. A partir do exposto, busca-se proporcionar um maior desenvolvimento no estudo dos processos de separação de microalgas, a fim de, somado a outros esforços e estudos na área, futuramente tornar esta tecnologia ambientalmente e economicamente viável.

## OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho é estudar o efeito do floculante natural Tanfloc no processo de filtração tangencial de microalgas, utilizando filtros cerâmicos de baixo custo e composições diferentes.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos necessários para obter o objetivo geral são:

- Analisar a cinética utilizando como variáveis a concentração, pH e composição (com e sem floculante) nas propriedades filtrantes de duas membranas;
- Verificar a eficiência de remoção de turbidez das duas membranas;
- Analisar o ponto crítico da filtração de soluções de microalgas com e sem floculante, para que se evite operar em condições de incrustações irreversíveis;
- Avaliar o mecanismo de formação de *fouling* na filtração.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. MICROALGAS

Microalgas são micro-organismos unicelulares ou coloniais, algas de dimensões microscópicas, presentes em sistemas aquáticos ou zonas úmidas, procariontes ou eucariontes (MATA *et al.*, 2010).

As microalgas são organismos fotossintetizantes, que convertem energia solar em energia química, via fixação de CO<sub>2</sub>, e acumulam principalmente lipídeos, proteínas e carboidratos, além de antioxidantes e pigmentos. Ao mesmo tempo, absorvem nutrientes, metais e CO<sub>2</sub>, sendo então uma ferramenta de biorremediação, pois são capazes de remover contaminantes do ambiente (GERARDO *et al.*, 2014).

Estima-se que existam mais de 50.000 espécies, vivendo em uma ampla variação de condições ambientais. De acordo com Lourenço (2006), as microalgas possuem elevada importância ambiental, sendo imprescindível ao funcionamento da maioria dos ecossistemas aquáticos. Apresentam uma grande variedade de formas, características e funções, podendo também ser economicamente exploradas, pois apresentam elevadas taxas de crescimento, com elevada produção de biomassa em um curto período de tempo, sua produtividade é superior a qualquer cultura agrícola conhecida. (MATA *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2011; GERARDO *et al.*, 2014).

As microalgas são compostas predominantemente por proteínas, carboidratos e lipídeos. Sua composição é afetada por fatores tais como espécie, nutrientes, temperatura, fotoperíodo, salinidade, fonte de carbono e intensidade de luz. Desta forma, as condições de cultivo das microalgas podem ser alteradas para induzir a produção de maiores concentrações de substâncias de interesse, como proteínas, pigmentos, ácidos graxos ou carboidratos. (CHISTI, 2007; LOURENÇO, 2006).

### 2.1.1. Cultivo

Os principais tipos de sistemas de produção de microalgas em larga escala utilizam lagoas abertas ou sistemas fechados como os fotobiorreatores;. Esses sistemas diferem-se entre si por parâmetros como contaminação, evaporação da água, produtividade, custos de processos e operação, entre outros (CHEN *et al.*, 2009; CHISTI, 2007).

Os sistemas abertos simulam o habitat natural das microalgas, utilizando a luz solar como meio de reduzir gastos. As lagoas podem ser circulares ou em tipo pista de corrida, como pode ser observado na Figura 1.

Figura 1: Sistemas abertos de cultivo de microalgas: lagoas tipo pista, lagoas circulares e tanques abertos, respectivamente.



Fonte: Adaptado Chen *et al* (2009).

São circuitos fechados com aproximadamente 0,3 m de profundidade, onde a circulação é promovida por pás que funcionam em tempo integral para evitar sedimentação. Algumas desvantagens deste método são as significativas perdas de água por evaporação; a flutuação de temperatura; contaminação por algas indesejadas e micro-organismos que alimentam-se das algas. Apesar dos baixos custos, os sistemas abertos apresentam baixa produtividade de biomassa quando comparada aos fotobiorreatores (CHISTI, 2007; CHEN *et al*, 2009).

Nos casos de cultivo em sistemas fechados, destaca-se o uso de fotobiorreatores. “Um fotobiorreator tubular consiste em uma matriz de tubos transparentes retos que geralmente são feitos de plástico ou vidro. Esse arranjo tubular, ou coletor solar, é onde a luz do sol é capturada” (CHISTI, p.

298, 2007). A configuração dos tubos retos horizontais e paralelos são dispostos de forma a obter o maior número de tubos em uma determinada área, de acordo com o que pode ser visto na Figura 2, um fotobiorreator construído na Universidade Federal do Paraná, no Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energias Autossustentáveis (NPDEAS).

Figura 2: Cultivo em sistema fechado: Fotobiorreator.



Fonte: NPDEAS, 2018.

Os tubos são de no máximo 0,1m de diâmetro, pois dimensões maiores dificultam a penetração da luz solar na solução de microalgas. A configuração dos fotobiorreatores e um bom controle dos parâmetros de cultivo, tais como pH, concentração de CO<sub>2</sub>, menor risco de contaminação, entre outros, permitem que as culturas em sistemas fechados tenham uma maior produtividade de biomassa em relação aos sistemas abertos (CHISTI, 2007).

O cultivo de microalgas pode ainda ser realizado em meio sintético elaborados com elementos essenciais para o crescimento das microalgas. Um método bastante utilizado é conhecido como meio Chu, elaborado por Chu (1942). No Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energias Autossustentáveis (NPDEAS) na Universidade Federal do Paraná, utiliza-se o meio de cultura sintético Chu modificado, com uma modificação em um

elemento traço, o óxido de molibdênio, que foi substituído por molibdato de sódio di-hidratado, sendo que a massa do novo reagente foi calculada para manter o número de mols do molibdênio da composição original, a composição do meio é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição do meio Chu modificado.

<b>Componente</b>	<b>Concentração final (g L<sup>-1</sup>)</b>
Nitrato de sódio	0,25
Cloreto de cálcio di-hidratado	0,025
Sulfato de magnésio hepta-hidratado	0,075
Fosfato de potássio dibásico	0,075
Fosfato de potássio monobásico	0,175
Cloreto de sódio	0,025
EDTA	0,05
Hidróxido de potássio	0,031
Sulfato ferroso hepta-hidratado	0,005
Ácido bórico	0,01142
Sulfato de zinco hepta-hidratado	8,82x10 <sup>-5</sup>
Cloreto de manganês tetra-hidratado	1,44x10 <sup>-5</sup>
Molibdato de sódio di-hidratado	7,1x10 <sup>-6</sup>
Sulfato de cobre penta-hidratado	1,57x10 <sup>-5</sup>
Nitrato de cobalto hexa-hidratado	4,9x10 <sup>-6</sup>

Fonte: SANTOS (2016).

A taxa de crescimento celular utilizando meio Chu foi maior quando comparada a outros meios de cultivos. Os reagentes que compõe o meio apresentam 98% de pureza, assegurando maior controle sobre as condições do cultivo. Desse modo, o meio Chu é o meio padrão utilizado na sala de cultivo do NPDEAS, salas com controle de incidência de luz e temperatura (SANTOS, 2016).

### 2.1.2. Principais Aplicações

Características como crescimento rápido e elevada produtividade estimulam estudos e pesquisas para o aproveitamento da biomassa, o desenvolvimento de técnicas para o seu cultivo viabiliza o entendimento de diversos de seus fenômenos fisiológicos e bioquímicos. No Brasil os primeiros estudos sobre o cultivo de microalgas foram realizados na década de 1970, mesmo período em que em outros países avançavam uma diversidade de estudos de aplicações biotecnológicas das microalgas (LOURENÇO, 2006).

O mercado mundial de microalgas tem crescido ano após ano, a produção industrial mundial de microalgas é estimada 10.000 e 20.000 toneladas de biomassa ao ano. O mercado é considerado emergente, movimentando de 0,5 a 5 bilhões de euros anualmente, e com expectativa de crescimento anual de 10% (DELATTRE *et al*, 2016).

Na aquicultura as microalgas são usadas há algumas décadas, de duas formas: diretamente, com o animal alimentando-se das próprias microalgas, como é o caso de moluscos, crustáceos e peixes; e indiretamente, quando os animais não conseguem se alimentar de microalgas, mas a ingerem pequenos animais que são alimentos das microalgas, como os rotíferos, artêmias e microcrustáceos (LOURENÇO, 2006).

Outras substâncias obtidas a partir das microalgas e de interesse comercial para as indústrias química e farmacêutica, são os corantes usados como matéria prima nas indústrias de cosméticos e em ensaios imunológicos; os pigmentos, tais como os caratenóides, com atividade antioxidante e usado como matéria prima para obtenção de vitamina A; os extratos microalgais usados em produtos para a pele (cremes anti-idade e regenerativos); além de outros produtos de alto valor agregado, como por exemplo os caratenóides  $\beta$ -caroteno e astaxantina.

Devendo-se destacar ainda o grande potencial das microalgas no tratamento de águas residuais, sua capacidade de sequestro de dióxido de carbono de gases de combustão industriais, possibilidade de alimentação por fluxos de águas residuais, de forma que poluentes podem ser eliminados

ecologicamente e com segurança, através da assimilação de nutrientes e metais (SHI *et al.*, 2017; CHISTI, 2007).

Na alimentação humana o uso de microalgas dá-se principalmente pela preparação de suplementos ricos em proteínas, carboidratos, ácidos graxos e vitaminas, a fim de enriquecer o valor nutricional dos alimentos e produzir efeitos benéficos à saúde, tais como melhoria da imunidade, fertilidade e controle de peso, entre outros; ou na mistura de pó de microalgas em alimentos industrializados, como massas, doces e bebidas; além de também serem aplicadas como corantes naturais em alimentos. Para este fim, são usados basicamente cinco gêneros de microalgas, de alto valor nutritivo: as cianobactérias *Aphanizomenon* e *Spirulina*; e as algas verdes *Chlorella*, *Dunaliella* e *Scenedesmus* (LOURENÇO, 2006; DERNER, 2006).

Estima-se que em 2017 aproximadamente 821 milhões de pessoas no mundo não tinham suas necessidades alimentares supridas, vivendo em situação de fome. Levando em consideração que, de acordo com o relatório da ONU “The Future of Food and Agriculture”, a maior parte da população mundial depende diretamente da agricultura, uma alta demanda alimentar pode não ser suprida unicamente pela agricultura, ou caso possa, exigirá transformações do setor agrícola que poderão causar severos danos ambientais. A utilização de microalgas na alimentação humana é uma alternativa que pode amenizar a necessidade de intensificação da produção alimentar originária de culturas terrestres e evitar a degradação ambiental em decorrência do aumento da atividade agrícola (KOYANDE *et al.*, 2019), (Nações Unidas Brasil, 2018).

Devido à capacidade de produção de lipídeos, elevada produtividade e taxa de crescimento, as microalgas tornaram-se alvo de estudos para a produção de biocombustíveis. A busca por novas fontes alternativas ao uso de materiais fósseis fez com que houvesse uma crescente onda de pesquisas para a viabilização do uso de microalgas, destacando seus potenciais como fonte de biomassa para biocombustíveis em larga escala para o futuro.

Segundo Brennan & Owende (2010), pode-se considerar uma fonte de biocombustíveis tecnicamente e economicamente viável aquela que apresentar as seguintes condições: 1) apresentar custo competitivo ou inferior aos combustíveis de origem fóssil; 2) exigir pouco ou nenhum uso adicional de

terra; 3) contribuir para a melhoria da qualidade do ar (por exemplo, separação de CO<sub>2</sub>) e; 4) deve exigir um uso mínimo de água. A exploração sensata de micro-organismos poderia atender a essas condições e, portanto, contribuir para atender a demanda de energia primária, ao mesmo tempo em que oferece benefícios ambientais.

Os biocombustíveis obtidos a partir de microalgas apresentam inúmeras vantagens econômicas e ecológicas em comparação com os de base terrestre, na produção de biocombustíveis o rendimento foi estimado em 10-20 vezes superior aos de sementes oleaginosas e óleos vegetais, no entanto, a separação de microalgas para obter a biomassa pode representar a metade do custo total do produto final (SHI *et al*, 2017), devido ao tamanho pequeno das células e a baixa densidade da suspensão de microalgas (SANDIP, SMITH & FADDIS, 2015).

Figura 3: Principais aplicações das microalgas, valor agregado do produto x tamanho do mercado.



Fonte: Adaptado EMBRAPA (2016).

As macroalgas são vastamente estudadas em relação aos seus meios de cultivos e suas aplicações, porém os estudos e pesquisas sobre as microalgas encontram-se ainda relativamente no início, com a possibilidades de

muitos progressos no futuro próximo. A produção em larga escala de produtos oriundos das microalgas é influenciada principalmente pela relação entre custo e benefício, sendo as pesquisas científicas fundamentais para o desenvolvimento de novas técnicas de produção, para a busca por novas espécies mais adequadas para a obtenção de biomassa em larga escala e até mesmo para possíveis modificações genéticas das espécies estudadas. Visa-se a partir destes progressos a viabilização comercial de uma vasta gama de produtos de microalgas à custos reduzidos (LOURENÇO, 2006).

## 2.2. SEPARAÇÃO

Um processo de separação ideal deve ser efetivo para a maioria das cepas de microalgas e deve permitir a concentração da biomassa, a um custo moderado de operação, energia e manutenção. A seleção de um método apropriado depende do produto final, seu valor e propriedades, considerando o nível aceitável de umidade, concentração de sal, dano celular e características como densidade e tamanho. Um fator importante a ser considerado sobre o produto final é ter em conta que a biomassa de microalgas deve ser processada, portanto estes procedimentos não devem ser tóxicos ou contaminar a biomassa (BARROS *et al*, 2015).

A etapa de separação da biomassa pode representar 50% dos custos totais de produção de microalgas, por isso a escolha do método de separação deve buscar por um processo de alta recuperação e custo moderado, o que representa um grande desafio para o estudo e pesquisa da área. Técnicas recentes para recuperação de microalgas incluem centrifugação, sedimentação, floculação e filtração, e na maioria das vezes, a combinação de mais de uma destas técnicas. A escolha da técnica de colheita depende das características de microalgas, tamanho, densidade e o valor dos produtos de destino (BRENNAN e OWENDE, 2010; MALLICK *et al.*, 2016; WICAKSANA *et al.*, 2012).

A recuperação de biomassa pode ser dificultada pela baixa densidade dos cultivos, as culturas são geralmente relativamente diluídas (<0,5 kg m<sup>3</sup> de biomassa seca em alguns sistemas) e, portanto, grandes volumes precisam ser

manuseados para recuperar a biomassa. Todas as técnicas apresentam desvantagens, que podem estar relacionadas aos altos custos de operação, mas também às eficiências de separação que podem ser baixas e a qualidade do produto. Um processo de separação efetivo deve ser viável para todas as cepas de microalgas, gerando produto com elevada concentração de microalgas a custos moderados de operação, energia e manutenção (DANQUAH *et al.*, 2008). Um resumo das principais vantagens e desvantagens do uso de cada método na separação de microalgas é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Métodos de separação de microalgas.

<b>Método</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>	<b>Concentração de sólidos (%)</b>	<b>Recuperação (%)</b>
Centrifugação	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pode ser aplicada à maioria dos tipos de algas;</li> <li>- Separação rápida e eficiente.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pode danificar a estrutura celular</li> <li>- Alto custo inicial e operacional.</li> </ul>	10-22	80-90
Filtração	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Grande variedade de tipos de filtro e membrana disponíveis</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Altamente dependente de espécies de algas; mais adequado para células grandes de algas.</li> <li>- Entupir ou sujar um problema</li> </ul>	2-27	70-90
Sedimentação	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Baixo custo, potencial para uso como um primeiro estágio para reduzir o consumo de energia e custo de subsequente estágios</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mais adequado para soluções mais densas de células.</li> <li>- A separação pode ser lenta.</li> <li>- Concentração final baixa</li> </ul>	0,5-3	10-80
Floculação	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ampla gama de floclantes disponíveis, preço variável, podendo ser de baixo custo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Necessidade de remoção de floclantes devido à contaminação química</li> </ul>	3-8	65-97

Fonte: Adaptado MILLEDGE e HEAVEN (2013); CHEN *et al.* (2011); WICAKSANA *et al.* (2012).

A centrifugação é a técnica que dá melhores resultados na desidratação de microalgas, pode processar rapidamente grandes volumes, no entanto, a

aplicação das forças gravitacional e de cisalhamento podem danificar a estrutura celular; além disso, em grande escala, os sistemas de centrifugação exigem um elevado consumo de energia, o que acarreta em um encarecimento demasiado do processo.

A floculação é um método de custo bastante inferior à centrifugação e apresenta resultados de alta eficiência, podendo-se optar por um floculante de custo reduzido. Por outro lado, é sensível ao pH e requer quantidade suficiente de floculante para separar a biomassa, além disso, floculantes inorgânicos podem representar uma contaminação na biomassa. Embora alguns coagulantes possam funcionar para algumas espécies de microalgas, eles não funcionam para os outros (MALLICK *et al.*, 2016; WICAKSANA *et al.*, 2012).

A filtração por membranas é considerada como um método alternativo eficaz para a recuperação de microalgas. O processo apresenta vantagens, operação fácil, baixo investimento, abrasão insignificante como resultado da ausência de peças em movimento rápido, consumo de energia reduzido, altas taxas de filtragem e sem a necessidade de adição química. A filtração tangencial é um método de alta taxa de recuperação de microalgas (CHEN *et al.*, 2011; WICAKSANA *et al.*, 2012).

O método de separação via sedimentação é realizado em tanques, sendo bastante usado tratamento de águas residuais. A eficiência da separação neste método depende da densidade da solução de microalga e do raio das células, sendo que quanto maior a densidade da solução, melhores os resultados da sedimentação (CHEN *et al.*, 2011).

### 2.2.1. Floculação

A floculação é um dos métodos de separação de biomassa de menor custo envolvido, quando combinada com a sedimentação pode reduzir o tempo de centrifugação e resultar em menor consumo energético, conseqüentemente, menor o custo do processo.

Na floculação ocorre um processo de colisão de partículas, as partículas se ligam umas às outras para formar partícula de tamanho maior, o que torna mais fácil a remoção principalmente pela sedimentação (HAMEED *et al.*, 2016).

Floculantes utilizados tradicionalmente como os sais metálicos e floculantes poliméricos, tornam-se um contaminante ao final do processo de separação, tornando-se um empecilho para o uso da floculação. A melhor alternativa para o uso da floculação na separação de biomassa é a utilização de floculantes orgânicos de origem animal e vegetal, pois são naturais, biodegradáveis e não apresentam toxicidade (HANSEL *et al.*, 2014; SALIM *et al.*, 2011).

Dentre os floculantes naturais, o Tanfloc SG é uma marca comercial que pertence à TANAC (Brasil). Com alto poder floculante e feito à base de tanino, um composto polifenólico com alta solubilidade em água. A principal fonte de tanino é a Acácia, árvore comum no Brasil e que possui alta concentração deste composto (MARTIN *et al.*, 2009), (HEREDIA e MARTÍN, 2009), (HEREDIA *et al.*, 2010).

Floculantes não causam alteração de pH, porém Gutiérrez *et al.* (2015) obteve resultados mais efetivos usando soluções de pH entre 4 e 8, em estudos com Tanfloc e microalgas das espécies *Monoraphidium sp.*, *Scenedesmus sp.* e *Stigeoclorium sp.*, *Nitzschia sp.*, *Navicula sp.* e *Amphora sp.*

### 2.2.2. Separação por Membranas

Com as crescentes exigências e novas regulamentações em torno da minimização de impactos ambientais, a demanda por tecnologias para atender às políticas de redução de emissões de poluentes, impulsionaram os estudos e pesquisas sobre processos de separação eficientes, entre eles a filtração. A separação por membranas ocorre pela presença de uma barreira seletiva que separa duas fases, delimitando o transporte de uma ou mais espécies presentes, pela ação de uma força motriz que pode ser pressão, concentração, temperatura, entre outros (BRENNAN e OWENDE, 2010; BILAD *et al.*, 2014).

Os filtros de membranas estão entre os componentes de engenharia mais importantes atualmente em uso, avanços em aplicações de tecnologia de membrana se expandiram em muitos setores industriais, principalmente na descontaminação de águas residuais, nas indústrias de tratamento de água e esgoto, de alimentos e bebidas, farmacêutica, eletrônica, biotecnologia,

metalurgia, águas residuais de campos petrolíferos e de refinarias, mineração e papel, entre outros (OCHANDO-PULIDO e STOLLER, 2015; SANDIP, SMITH e FADDIS, 2015). Em geral, as principais membranas utilizadas podem ser classificadas em três tipos :

- a) Polímeros sintéticos: polipropileno, perfluoropolímeros, elastômeros, poliamidas e polissulfonas;
- b) Produtos naturais modificados: à base de celulose;
- c) Diversos: inorgânicos, carbono, cerâmicos, metais.

As principais vantagens do uso de membranas como método de separação que têm tornado o seu uso cada vez mais difundido são: a capacidade da separação ser realizada em um processo contínuo; consumo de energia baixo quando comparado a outros métodos; a filtração pode ser facilmente combinada a outros métodos de separação e não requer o uso de aditivos que podem representar uma contaminação no produto final, menor investimento e custos de manutenção, bem como alta eficiência (BILAD *et al.*, 2014; OCHANDO-PULIDO e STOLLER, 2015).

A Tabela 3 apresenta as características mais importantes dos processos de separação com membranas, nomeadamente o tipo de força motriz envolvida e o mecanismo de ação, bem como alguns exemplos de aplicação.

Tabela 3: Características mais relevantes dos processos de separação por membranas.

PROCESSO	FORÇA MOTRIZ	MECANISMO DE AÇÃO	MATERIAL RETIDO	APLICAÇÕES
Microfiltração (MF)	Gradiente de pressão 0.1 – 1 bar	Exclusão	Material em suspensão 0.1 – 10 $\mu\text{m}$	- Clarificação de vinho e cerveja - Esterilização bacteriana - Concentração de células
Ultrafiltração (UF)	Gradiente de pressão 0.5 – 5 bar	Exclusão	Colóides, macromoléculas PM > 5000	- Fraccionamento e concentração de proteínas - Recuperação de pigmentos - Recuperação de óleos
Nanofiltração (NF)	Gradiente de pressão 1.5 – 40 bar	Exclusão /Difusão	Moléculas de peso molecular médio 500 < PM < 2000	- Purificação de proteínas - Separação de compostos orgânicos e sais divalentes
Osmose Inversa (OI)	Gradiente de pressão 20 – 100 bar	Solução/Difusão	Todo material solúvel ou em suspensão	- Dessalinação de águas - Concentração de sumos - Desmineralização da água
Díálise (D)	Gradiente de concentração	Solução/Difusão	Moléculas de PM > 5000	- Hemodiálise-Rim artificial - Separação de sais

Fonte: Adaptado Dickenson (1997).

Como mostrado na Tabela 3, a especificação 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  $\mu\text{m}$ ),

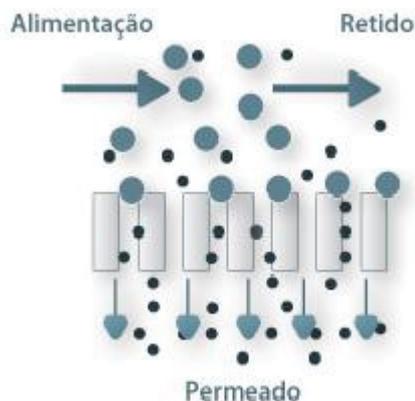
ultrafiltração (0,01-0,1  $\mu\text{m}$ ), nanofiltração (0,001-0,01  $\mu\text{m}$ ) e osmose reversa (<0.001  $\mu\text{m}$ ).

Algas como a *Coelastrum proboscideum* e *Spirulina platensis* podem ser removidas por filtração convencional, porém espécies tais como *Scenedesmus*, *Dunaliella* e *Chlorella* requerem o uso de ultrafiltração e microfiltração. A microfiltração utiliza membranas com tamanho de poro entre 0,1 e 10 $\mu\text{m}$ , sendo indicado para a retenção de materiais em suspensão e emulsão. Como a faixa de tamanho das microalgas varia entre 3 e 30  $\mu\text{m}$ , a microfiltração tem o tamanho de poro mais adequado para a maioria das espécies de microalga existentes. As pressões empregadas como força motriz para o transporte são pequenas, dificilmente ultrapassando 3 bar, minimizando o gasto energético com bombeamento (BILAD *et al.*, 2014; BRENNAN e OWEND, 2010; GRIMA *et al.*, 2003; HABERT *et al.*, 2006; MILLEDGE e HEAVEN, 2013).

#### 2.2.2.1. Filtração Tangencial

Uma das principais características dos processos de separação por membranas é que eles podem ser operados em escoamento tangencial (“*cross flow*”), distinguindo-a da filtração convencional, onde se promove a separação de partículas sólidas em suspensão de correntes líquidas ou gasosas em escoamento frontal. A membrana é definida como uma barreira permeável e seletiva, que restringe a transferência de massa entre duas fases. No processo de separação por membranas, a corrente de alimentação com concentração do soluto é alimentada em escoamento tangencial ao longo da superfície da membrana e divide-se em duas correntes, o concentrado ou retido e o permeado, como está ilustrado na Figura 4 (BILAD *et al.*, 2014; HABERT *et al.*, 2006).

Figura 4: Escoamento em processo de membranas.

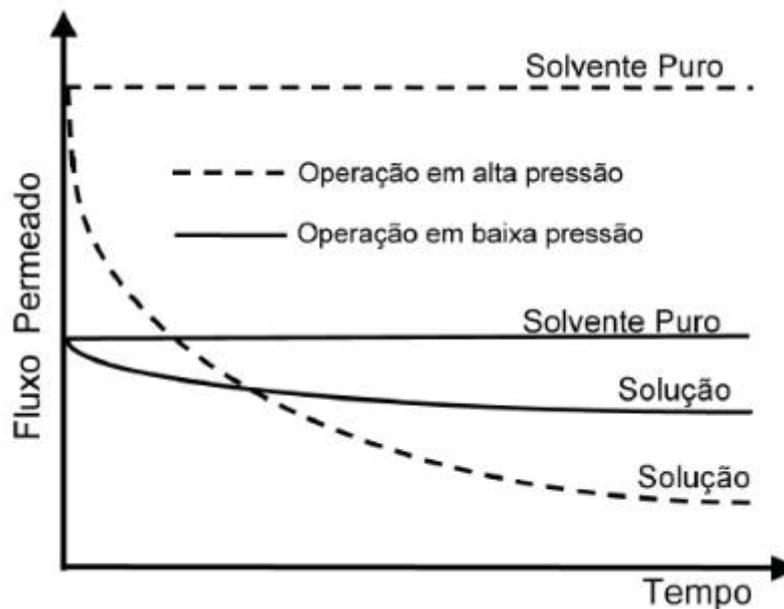


Fonte: LABVIRTUAL, 2018.

No caso de uma solução ou suspensão sendo processada no modo filtração frontal, o permeado passa através da membrana e o soluto, ou os materiais em suspensão são retidos, acumulando-se na superfície da membrana. Trata-se de um modo de operação temporário, uma vez que a concentração do soluto próximo à membrana aumenta com o tempo.

Na filtração de escoamento tangencial a solução ou suspensão escoam paralelamente a superfície da membrana enquanto o permeado é transportado transversalmente a mesma. Neste caso o escoamento paralelo à membrana limita o acúmulo do material retido sobre a mesma, tornando possível uma operação do sistema em condições de regime estabelecido de transferência de massa. Em outras palavras, o fluxo de permeado pode permanecer constante com o tempo, mas em um valor menor do que o obtido com o solvente puro na mesma pressão de operação (Figura 5), uma vez que o aumento da concentração das espécies retidas próximo à superfície da membrana provoca uma resistência adicional à transferência de massa do solvente. Quando se tratar do solvente puro e sem interação com o material da membrana, o fluxo permeado, para uma dada pressão de operação, deve ser constante com o tempo para os dois modos de operação (HABERT *et al.*, 2006).

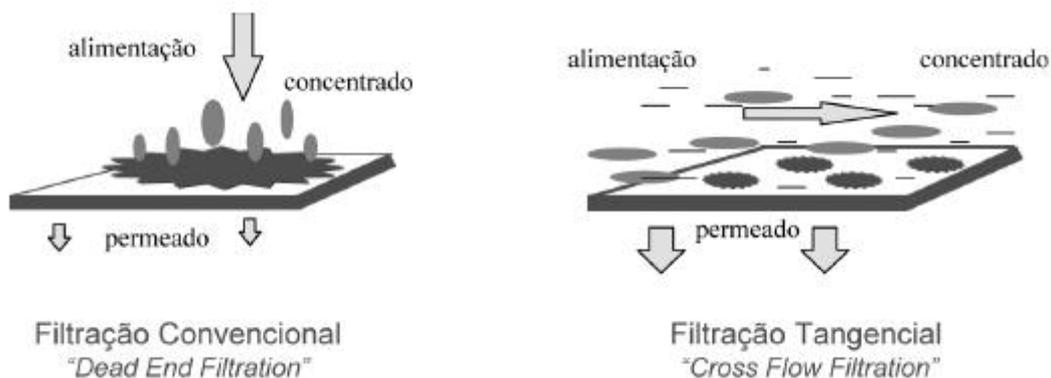
Figura 5: Fluxo permeado x tempo para membranas operando em alta e baixa pressão, para soluções e solventes puros.



Fonte: HABERT *et al.*, 2006.

O aumento da concentração das espécies retidas próximo à superfície da membrana continua presente na filtração tangencial, mas seu efeito pode ser minimizado, alterando-se a hidrodinâmica do escoamento da corrente de alimentação. O fluxo contínuo através das superfícies do filtro resulta em um efeito de varredura, impedindo que as substâncias retidas se depositem sobre a superfície e bloqueiem a passagem pela membrana, aumentando a vida útil do sistema, como pode ser observado na Figura 6 (DICKENSON, 1997; HABERT *et al.*, 2006).

Figura 6: Filtração Convencional x Filtração Tangencial.



Fonte: HABERT *et al.*, 2006.

A separação de microalgas por membranas é capaz de remover a turbidez eficazmente, porém estão suscetíveis a incrustações que diminuem a permeabilidade ao longo do tempo e resultam no acúmulo de material na superfície da membrana durante a filtração (BILAD *et al.*, 2014; HABERT *et al.*, 2006).

Na operação de filtração a fluxo constante, com o acúmulo gradual de material retido sobre a superfície da membrana, a pressão transmembranar deverá ser também aumentada gradativamente para que o fluxo seja mantido devido à perda de permeabilidade da membrana em relação à condição inicial. Na operação a pressão constante o acúmulo de material sobre a superfície resultará em uma redução gradual do fluxo permeado ao longo do tempo (BILAD *et al.*, 2014).

#### 2.2.2.2. Polarização de Concentração e Fouling

Nos processos de separação por membranas, à medida em que uma solução permeia a membrana, ocorrerá o aumento de concentração de material que é retido sobre a superfície da membrana, onde a concentração aumentará gradualmente. Este aumento gradual de concentração sobre a superfície é chamado de polarização de concentração. Na filtração tangencial a polarização de concentração acontece em poucos minutos de operação, resultando em uma resistência adicional à transferência de massa através da membrana, diminuindo o fluxo permeado (HABERT *et al.*, 2006).

A polarização de concentração pode ser afetada pelas condições de operação. Alterando as condições da corrente de alimentação de modo a aumentar a sua velocidade tangencial, a espessura da região concentrada diminui, diminuindo a polarização e aumentando o fluxo permeado. Quando o sistema opera em pressões baixas, um aumento de pressão gera aumento de fluxo permeado, no entanto, à medida em que a solução permeia a membrana, a concentração de espécies retidas aumenta sobre a superfície, que com o tempo causará a diminuição do fluxo permeado. A partir de determinado momento, o aumento da pressão corresponderá a um aumento na resistência ao transporte através da membrana devido à polarização de concentração.

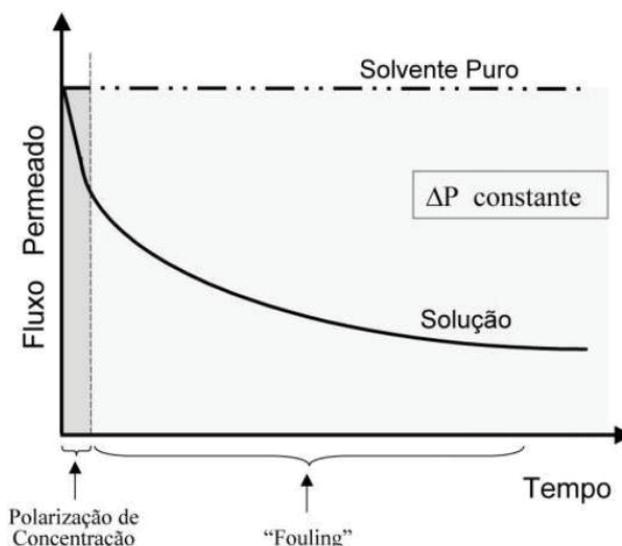
Assim, o fluxo permeado permanecerá inalterado, apesar do aumento de pressão, e o fluxo constante será chamado de fluxo limite. Diante desses fenômenos, a condição ideal de operação deve ser aquela em que se opere em pressões inferiores à pressão que leve o fluxo permeado ao fluxo limite (HABERT *et al.*, 2006; NOBLE e STERN, 1999).

Nos processos de separação por membranas, em especial nos escoamentos tangenciais, a polarização de concentração se estabiliza logo nos minutos iniciais; entretanto, a estabilização do fluxo permeado apresenta variação que pode vir a estabilizar-se ou não. A variação do fluxo permeado deve-se a um conjunto de alterações na membrana, causadas pelas espécies presentes na solução, caracterizado por incrustações, e comumente chamado de *fouling*. *Fouling* é o termo usado para descrever a perda de rendimento de um dispositivo de membrana à medida que ele se torna quimicamente ou fisicamente alterado pelo fluido do processo, podendo inviabilizar o uso da membrana pela acentuada redução do fluxo permeado (HABERT *et al.*, 2006; NOBLE e STERN, 1999).

O *fouling* é diferente de polarização de concentração, apesar de ambos reduzirem a saída de permeado e suas resistências serem aditivas. No caso da polarização da concentração, o fenômeno é reversível, pois a limpeza da membrana após a operação pode restaurar a sua permeabilidade, enquanto no *fouling* a incrustação é parcialmente reversível, e em alguns casos, totalmente irreversível (HABERT *et al.*, 2006).

A formação do *fouling* é influenciada por interações físicas e químicas durante o processo de filtração. Características da solução alimentada tais como pH, concentração, força iônica, entre outras, podem determinar as condições de formação de *fouling*, assim como condições hidrodinâmicas do processo como fluxo permeado, fluxo cruzado, turbulência, temperatura e velocidade (LI *et al.*, 2004; OCHANDO-PULIDO e STOLLER, 2015).

Figura 7: Fenômenos que reduzem o fluxo permeado.



Fonte: HABERT *et al.*, 2006.

De acordo com Ochando-Pulido e Stoller (2015) e Habert (2006), a formação do fouling envolve diferentes mecanismos que incluem principalmente:

- Adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana ou no interior dos poros, por efeito das interações físico-químicas entre soluto e membrana;
- Bloqueio dos poros ou entupimento por partículas em suspensão, na superfície da membrana ou no interior dos poros;
- Formação de torta de filtração pela deposição de material sobre a superfície da membrana.

A incrustação resulta na deterioração do desempenho da membrana, reduzindo a permeabilidade, exigindo a aplicação de pressões mais altas, o que requer maior consumo energético devido ao bombeamento, causa transtornos operacionais associados ao desligamento do processo para realização de procedimentos de limpeza e, além disso, reduz a vida útil da membrana se ocorrer incrustação irreversível (LI *et al.*, 2004).

A incrustação está sempre presente em operações de filtração, tornando-se imperativo o seu controle para garantir a operação apropriada do

processo em termos global. Segundo Ochando-Pulido e Stoller (2015), uma opção para evitar incrustações mais severas, seria operar em condições abaixo do ponto crítico, onde a incrustação é baixa ou nula. O ponto crítico estabelece a fronteira entre uma região de operação com pequena ou nenhuma quantidade de incrustação, e outra região a partir da qual é desencadeada a incrustação e esta acumula-se rapidamente, levando à perda exponencial do fluxo.

O entendimento de ponto crítico no processo representa uma ferramenta de otimização, melhorando as condições operacionais com fluxo permeado elevado por mais tempo e reduzindo despesas operacionais, pela minimização das taxas de incrustação e conseqüentemente da necessidade de paradas para limpeza ou substituição das peças de filtração (OCHANDO-PULIDO *et al.*, 2018).

Ochando-Pulido *et al.* (2018) enfatiza que ao encontrar o ponto crítico do processo, passa-se a operar em condições abaixo do ponto em que a incrustação é desencadeada, mas que estabelecer qual é este ponto limite não é uma tarefa fácil. É necessário um estudo que estabeleça com precisão a evolução dinâmica dos fenômenos de incrustação da membrana, sendo que este fenômeno pode ser influenciado por diversos fatores, tais como características operacionais, características da membrana e da solução de alimentação.

### 2.2.3. Membranas Cerâmicas

Membranas cerâmicas porosas passaram por uma série de avanços no método de fabricação, consistindo basicamente de óxidos de silício, alumínio e zircônio. Permitem a fabricação de estruturas microporosas bem variadas com bom controle de distribuição de tamanho de poros, caracterizadas por resistência térmica e química elevadas e baixa plasticidade, além de apresentarem alta permeabilidade e seletividade. Estas propriedades são devidas à natureza altamente cristalina destes materiais, onde predominam ligações interatômicas muito estáveis, principalmente iônicas e intermediárias entre iônica e covalente. As principais aplicações industriais são como

membranas, biomateriais, sensores, substratos catalíticos, entre outras (CARVALHO *et al.*, 2015; HABERT *et al.*, 2006).

Apesar de inúmeras vantagens, a aplicação mais ampla das membranas cerâmicas é limitada pelo elevado custo de fabricação, visto que geralmente são feitas a partir de materiais de alto valor como zircônia, alumina e titânio, além das frequentes substituições necessárias devido às incrustações que reduzem a sua vida útil. Uma alternativa para reduzir os custos da matéria prima seria o emprego de materiais mais baratos como argila, cinzas volantes e aditivos orgânicos, o que possibilitaria a fabricação de membranas inorgânicas a custos muito menores do que as membranas inorgânicas tradicionais (HASAN *et al.*, 2011; QIN, 2015).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. LABORATÓRIOS

Para o presente estudo foram utilizadas as estruturas de dois laboratórios localizados no campus Centro Politécnico da UFPR:

- Laboratório de Tecnologia Inorgânica: localizado na Usina Piloto do curso de Engenharia Química, onde estão instalados os equipamentos de floculação e são confeccionadas as unidades de filtração;
- Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável – UFPR (NPDEAS): núcleo interdisciplinar onde são desenvolvidas atividades de diversos setores da Universidade, entre elas do Departamentos de Química, Engenharia Elétrica, Engenharia Mecânica, Engenharia Química, Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, Engenharia Ambiental, Bioquímica, Genética e Curso Técnico de Petróleo e Gás Natural da UFPR. A estrutura abriga laboratórios, salas de cultivos, gabinetes, sala de aula, sala de reuniões, casa de máquinas e um pátio industrial.

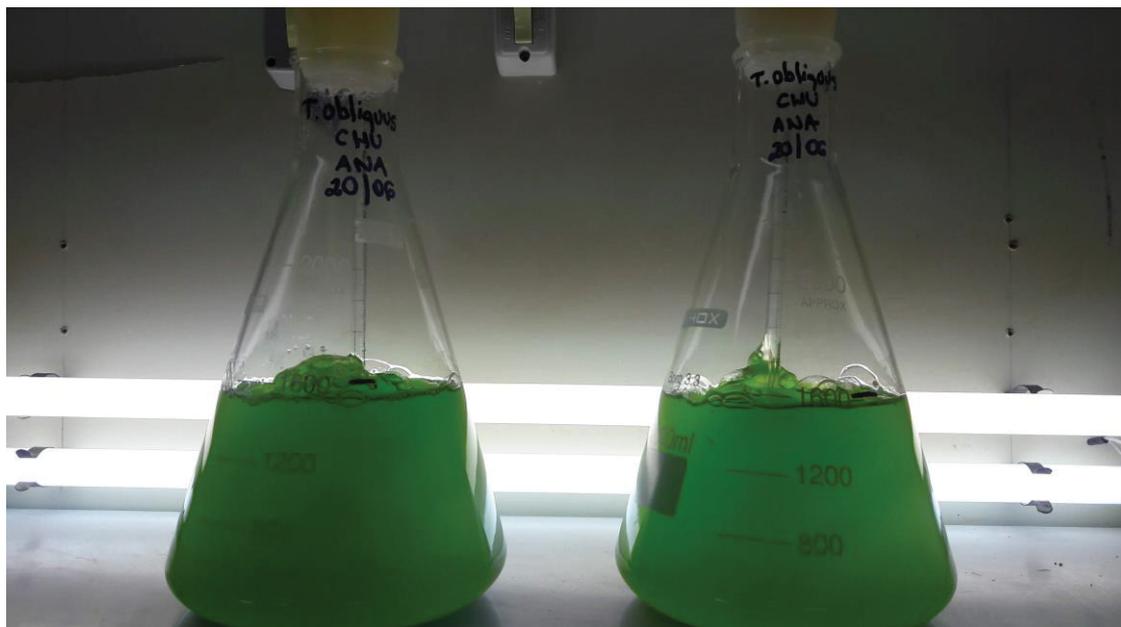
#### 3.2. MICROALGA

A microalga utilizada para a realização dos testes foi do tipo *Tetradismus obliquus*, cultivada através de uma rota fotoautotrófica usando cultivo sintético em meio Chu em sala climatizada.

#### 3.3. CULTIVO SINTÉTICO

O cultivo foi realizado em escala laboratorial com meio Chu modificado (Tabela 1) em triplicata, utilizando-se frascos Erlenmeyer de 2 L, com volume inicial de 1,6 L em cada frasco, composto por 400 mL de inóculo com concentração  $200 \times 10^{-4}$  células/mL, aproximadamente 100 mL de soluções estoque de meio de cultivo autoclavadas e 1000 mL de água destilada esterilizada. Os frascos foram mantidos sob iluminação e aeração constantes, dispostos de acordo com a Figura 8.

Figura 8: Frascos Erlenmeyer com cultivo sintético em sala de cultivo.



Fonte: A autora (2018).

### 3.4. AVALIAÇÃO DO CULTIVO

O crescimento das microalgas em cultivo pode ser rápido, então para avaliar e acompanhar o desenvolvimento celular, alguns parâmetros podem ser medidos (LOURENÇO, 2006). Determinou-se neste estudo os seguintes parâmetros: determinação da densidade celular, determinação da absorbância e análise de biomassa seca.

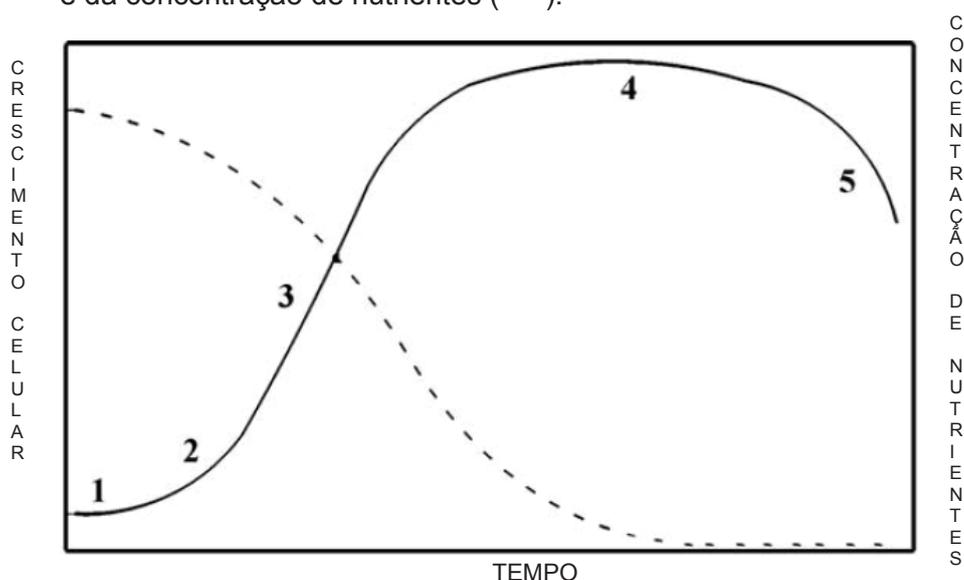
#### 3.4.1. Determinação da Concentração Celular

A concentração celular do cultivo foi determinada pela contagem direta de células em microscópio óptico com aumento de 400X, realizado ao longo dos dias de cultivo. Para a contagem utiliza-se um hemocitômetro, que é uma câmara de contagem de células e consiste em uma lâmina grossa de vidro de alta transparência, na qual duas áreas gravadas definem o volume controlado e a porção da câmara onde a contagem é feita. O hemocitômetro utilizado foi do tipo câmara de Neubauer, contando-se ainda com o auxílio de um contador manual.

A contagem é realizada em triplicata, e nela obtém-se o número de células por mililitro de cultivo (cél mL<sup>-1</sup>).

Esta metodologia permite a identificação das fases de crescimento das microalgas por meio da confecção da curva de crescimento, que pode ser identificada na Figura 9.

Figura 9: Representação esquemática do crescimento em batelada de microalgas (—) e da concentração de nutrientes (- - -).



Fonte: Adaptado MATA (2010).

De acordo com a Figura 9, pode-se identificar no crescimento celular das microalgas a primeira fase lag (1), ou fase de adaptação; a fase (2) de crescimento exponencial que representa máxima taxa de crescimento sob condições específicas; a fase (3) de crescimento linear; fase (4) de crescimento estacionário; e fase (5) de declínio.

### 3.4.2. Absorbância

A absorbância analisa a turbidez do cultivo, sua determinação é realizada com o auxílio do espectrofotômetro fabricado pela Perkin-Elmer, o qual utiliza o software Lambda 25 -UV/VIS Spectrometrer com cubetas de caminho óptico de 1 cm e comprimento de onda de 540 nm.

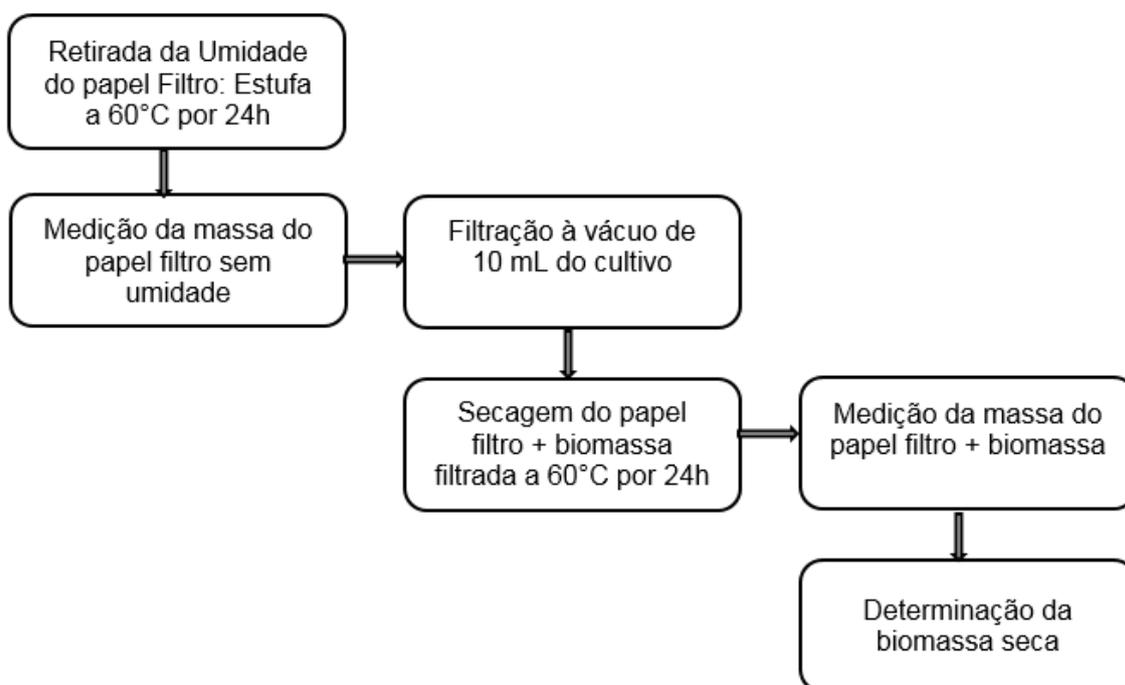
Em uma cubeta é adicionado água destilada para zerar a leitura do equipamento, enquanto na segunda cubeta é adicionado o cultivo de

microalgas. A análise da absorvância indica a turbidez da amostra, mostrando maior ou menor presença de células e biomassa.

### 3.4.3. Biomassa Seca

Para obter o parâmetro de biomassa seca, microfiltros de fibra de vidro Macharey-Nagel GF-1, diâmetro de 47 mm e capacidade de retenção de 0,7  $\mu\text{m}$  foram inicialmente mantidos em estufa à temperatura de 60°C até que toda a umidade fosse retirada, em seguida suas massas foram aferidas. Então 10 mL de cultivo foram filtrados com auxílio de uma bomba à vácuo, e os microfiltros com a massa retida na filtração foram novamente levados à estufa para secagem. Após secagem completa as massas dos microfiltros foram aferidas novamente, dessa vez com a biomassa retida. O passo a passo do método é mostrado na Figura 10.

Figura 10: Método de medição de biomassa seca.



O procedimento foi realizado em dias alternados e em triplicata. As massas foram aferidas em uma balança analítica calibrada da marca

Shimadzu, modelo AUW220D com resolução de 0,0001 g. A Equação 1 foi então utilizada.

$$BS = \frac{M_2 - M_1}{V} \quad \text{Equação 1}$$

onde:

BS = biomassa seca ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ );

M1 = massa do microfiltro vazio (g);

M2 = massa do microfiltro com biomassa de microalga (g);

V = alíquota filtrada (L).

### 3.5. FLOCULANTE

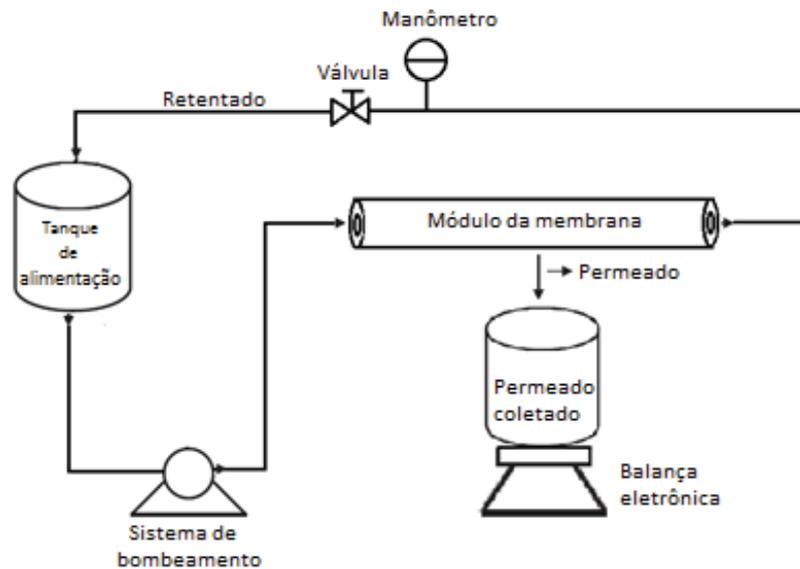
Será usado o floculante Tanfloc, fornecido pelo fabricante na forma de pó, devendo ser solubilizado antes da utilização.

Para a solubilização do Tanfloc, será utilizada água como solvente e a solução possuirá concentração de  $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Serão usados 10 mL de solução Tanfloc para cada 1 L de cultivo de microalgas.

### 3.6. EQUIPAMENTO DE FILTRAÇÃO

O sistema de filtração consistirá 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 será posicionada para a realização dos testes. A esquematização do sistema de filtração pode ser observada na Figura 11.

Figura 11: Sistema de Filtração.

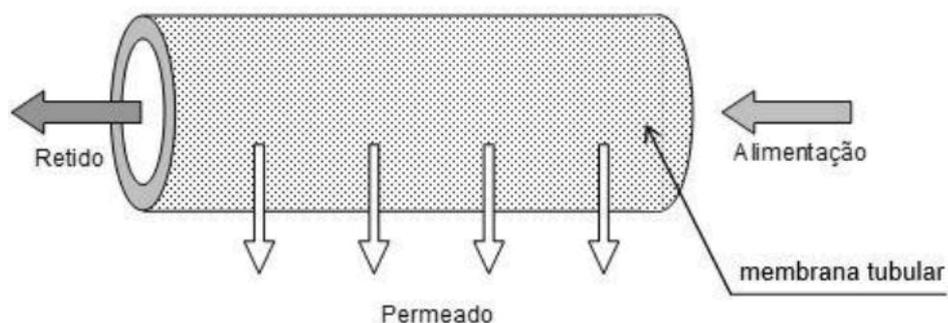


O escoamento do fluido no sistema ocorre tangencialmente através da cavidade interna da membrana, de forma que a solução escoie paralelamente à superfície da membrana. O transporte do líquido permeado é realizado transversalmente por gradiente de pressão e regulado através de uma válvula.

O processo inicialmente será realizado em regime de batelada com operação em modo de reciclo, a fim de manter o volume inicial da solução de microalgas constante. Serão avaliados o fluxo de microalga, queda de pressão aplicada em temperatura ambiente.

Levando em consideração a possível interferência causada no resultado da filtração devido às características da solução alimentada, segundo Li *et al.* (2004) e OCHANDO-PULIDO e STOLLER (2015), entre elas a concentração e pH, serão alimentadas soluções de concentrações 20 e 60 mgL<sup>-1</sup>, e pH 4 e 7. As membranas utilizadas serão do tipo tubular, de acordo com a Figura 12.

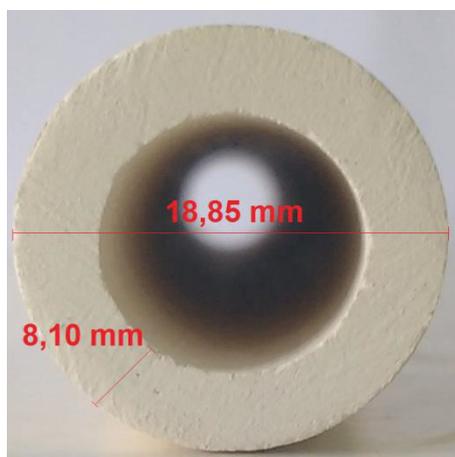
Figura 12: Membrana tubular, escoamento e permeação.



Fonte: Habert, *et al.*, 2006.

Para os experimentos de filtração serão usadas membranas confeccionadas por extrusão em uma maromba de laboratório, por prensagem axial, na qual é possível a fabricação de um número maior de membranas a cada uso do equipamento. As membranas apresentam dimensões de diâmetro externo de 18,85 mm, diâmetro interno de 10,75 mm, espessura 8,10 mm (Figura 13).

Figura 13: Membrana filtrante de material cerâmico.



Fonte: a autora (2017)

Foram utilizados dois tipos diferentes de membranas filtrantes do tipo tubular (Figura 12) confeccionadas de acordo com Xavier et al (2019), por extrusão, de material cerâmico e composições diferentes, tendo sido usados amido de mandioca e casca de ovo como agentes formadores de poros. As membranas foram queimadas a 1100°C durante 30 minutos, com rampa de temperatura de 5°C.min<sup>-1</sup>.

As composições de cada membrana filtrante utilizada são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Composição das membranas cerâmicas.

Membrana Filtrante	Composição (%)				
	Argila Natural	Argila queimada 300°C	Argila queimada 500°C	Amido de mandioca	Casca de ovo
M1	-	-	95	2,5	2,5
M2	25,5	-	59,5	15	-

As medidas das membranas são diferentes, resultando em áreas de permeação diferentes, conforme apresentado na Tabela 5 e Figura 14.

Tabela 5: Dimensões das membranas filtrantes.

Membrana	Comprimento (m)	Diâmetro interno (m)	Diâmetro externo (m)	Área (m <sup>2</sup> )
M1	0,175	0,01075	0,01885	0,002954
M2	0,222	0,01075	0,01885	0,00375

Figura 14: Membranas M1 e M2.



Fonte: A autora (2018).

### 3.7. 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 à 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 deverá ser 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, serão conduzidos testes para determinar o fluxo permeável e permeabilidade hidráulica das mesmas sob diferentes pressões e então as membranas serão 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.

### 3.8. AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA MEMBRANA

O fluxo permeado,  $J$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ), foi determinado gravimetricamente sob diferentes pressões usando uma balança eletrônica ligada à saída do fluxo permeado de acordo com a Equação 1:

$$J = \frac{m_p}{A_p t} \quad \text{Equação 1}$$

onde  $m_p$  é a massa de permeado (kg),  $A_p$  é a área da membrana ( $m^2$ ), e  $t$  é o tempo de operação (s).

Ao início e fim de cada batelada, serão retiradas alíquotas para a análise da turbidez. A remoção de turbidez da cultura de microalgas será 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 2.

$$RT (\%) = \frac{L_0 - L_F}{L_0} \cdot 100 \quad \text{Equação 2}$$

onde  $T_0$  e  $T_F$  são a turbidez inicial e a turbidez do permeado, respectivamente, em NTU.

Foi usado a evolução do fluxo normalizado  $J/J_0$  em função do tempo para verificar as melhores condições de operação.  $J_0$  é o fluxo na condição inicial e  $J$  é o fluxo em um determinado tempo.

Para analisar os mecanismos de incrustação, mede-se e calcula-se a resistência total ( $R_T$ ) de acordo com a Lei de Darcy,  $R_T$  pode ser determinado medindo-se o fluxo filtrado e a pressão transmembranar (JIRARATANANON e CHANACHAI, 1996):

$$R_T = \frac{TMP}{\mu J} \quad \text{Equação 3}$$

onde  $R_T$  é a resistência total ( $m^{-1}$ ); TMP é a pressão transmembranar (bar);  $J$  é o fluxo filtrado ( $Kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ), e  $\mu$  é a viscosidade dinâmica da água a 25 °C ( $0.8937 \times 10^{-3} Pa \cdot s$ ).

### 3.6. CINÉTICA DA FILTRAÇÃO

A cinética do processo de filtração foi obtida pela confecção da curva de fluxo permeado versus tempo, em uma operação à pressão constante.

Essa operação permite compreender o comportamento do fluxo ao longo do tempo em um processo de filtração, possibilitando identificar a formação dos fenômenos de polarização de concentração e do *fouling*, como descrito por Li et al. (2004) e demonstrado na Figura 7.

### 3.7. MECANISMOS DE FOULING

Baseado no modelo de Hermia (HERMIA, 1982), em condições de filtração sob pressão constante, quatro modelos de fouling de membranas adaptados da filtração em fluxo cruzado, pode ser dado pela Equação 4 (CORBATÓN-BÁGUENA *et al.* 2015; JIANG *et al.* 2018).

$$-\frac{dJ}{dt} = K(J_0 - J)J^{2-n} \quad \text{Equação 4}$$

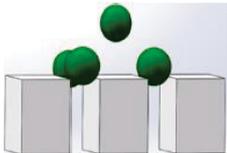
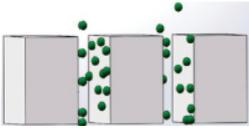
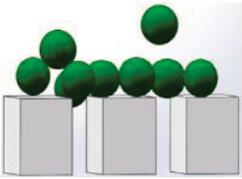
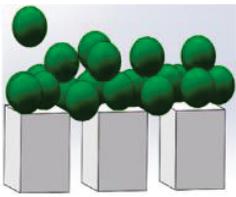
onde,  $J_0$  e  $J$  são o fluxo inicial e fluxo permeado, respectivamente,  $t$  é o tempo de filtração,  $K$  e  $n$  são o coeficiente de resistência e o índice de bloqueio, respectivamente.

Os quatro mecanismos de incrustações são modelos de bloqueio completo ( $n=2$ ), modelo de bloqueio padrão ( $n=1.5$ ), modelo de bloqueio intermediário ( $n=1$ ), e modelo de torta de filtração ( $n=0$ ).

No modelo de bloqueio completo, partículas de soluto participam somente do selo de entrada de poros, que é uma condição idealizada, assumindo que uma camada monomolecular se forma na superfície da membrana. No entanto, no modelo de bloqueio padrão, moléculas menores que o tamanho dos poros da membrana aderem às paredes dos poros. O modelo de bloqueio intermediário assume que as partículas causam o bloqueio dos poros e se depositam em outras partículas previamente estabelecidas, formando multicamadas. No modelo de torta de filtração, quando as partículas se acumulam na superfície da membrana, forma-se uma camada de gel e aumenta-se a resistência hidráulica (ZHENG *et al.* 2018).

A Tabela 6 mostra os mecanismos de incrustação que ocorrem durante o processo de filtração, segundo o modelo de Hermia (ZHENG *et al.* 2018).

Tabela 6: Quatro mecanismos de fouling no processo de filtração identificados como modelo de Hermia.

Modelo de bloqueio de poro	n	Equação Linear	
Bloqueio completo	2	$\ln J = \ln J_0 - Kt$	
Bloqueio padrão	1.5	$\frac{1}{J^2} = \frac{1}{J_0^2} + 2Kt$	
Bloqueio intermediário	1	$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} + Kt$	
Torta de filtração	0	$\frac{1}{J^2} = \frac{1}{J_0^2} + Kt$	

FONTE: Adaptado Jiang *et al.*, (2018).

### 3.8. 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).

$$J = L_p \cdot \Delta P \quad \text{Equação 5}$$

Onde: J é o fluxo permeado ( $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ );  $L_p$  é a permeabilidade hidráulica;  $\Delta P$  é a pressão transmembranar (bar).

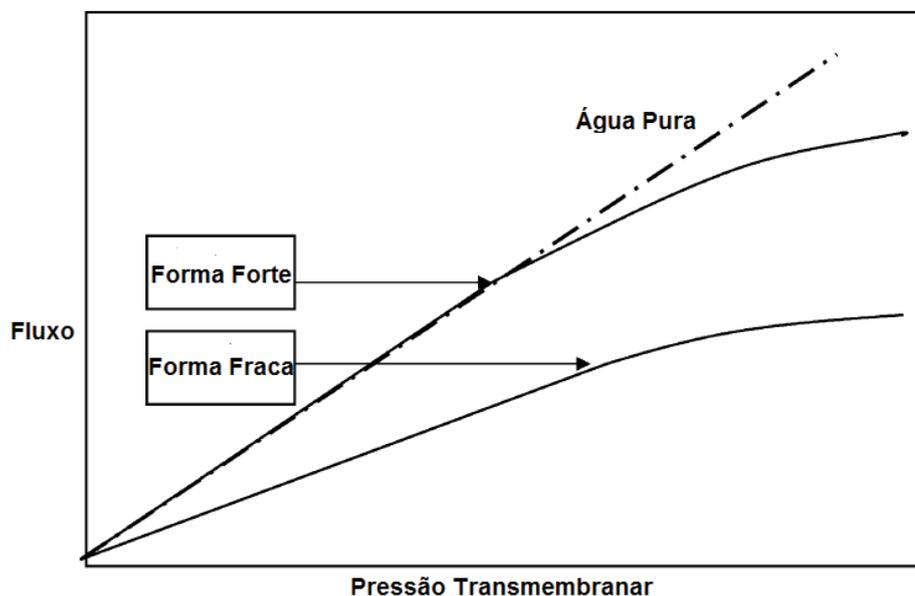
### 3.9. FLUXO CRÍTICO

Um melhor entendimento da evolução do fenômeno de incrustação pode otimizar o projeto e operação do processo de filtração. Para evitar que a incrustação seja formada por mais tempo possível, o ideal é que se trabalhe em condições longe do ponto de fluxo em que a obstrução é desencadeada, ou seja, trabalhar abaixo da condição de fluxo crítico (OCHANDO-PULIDO *et al.*, 2018).

O fluxo crítico nos sistemas de filtração é o fluxo abaixo do qual um declínio de fluxo com o tempo não ocorre, haverá pouca ou nenhuma irreversibilidade de incrustação de superfície. Fluxos acima deste ponto começam a desviar-se da linha de água pura (a forma forte de fluxo crítico), podendo-se ainda definir como o primeiro fluxo de permeado no qual a incrustação tornar-se perceptível. (BACCHIN *et al.* 2006; FIELD *et al.* 1995).

Neste método a pressão é aumentada e diminuída, possibilitando encontrar o fluxo onde o fluxo crítico é excedido. Duas formas de fluxo crítico podem ser distinguidas; uma forma forte e uma forma fraca. A forma forte é o fluxo no qual a pressão transmembranar começa a se desviar da linha de água pura, que é naturalmente linear. Para a forma fraca, existe a suposição de que há incrustações muito rápidas no início e assim a relação fluxo-TMP está abaixo da linha de água pura, de acordo com a Figura 15. O fluxo crítico (forma fraca) é o ponto no qual esta linha se torna não linear (BACCHIN *et al.* 2006; FIELD, *et al.* 1995).

Figura 15: Fluxo crítico dado pela relação Fluxo versus Pressão transmembranar.



Fonte: Adaptado Bacchin *et al.* (2006).

O ponto crítico parece corresponder ao fluxo que evita a deposição da incrustação, podendo haver apenas uma camada flutuante de partículas, ou uma “torta flutuante”, formando uma resistência reversível na membrana. Para além do fluxo crítico, inicia-se a incrustação irreversível (FIELD, *et al.* 1995).

Segundo Ochando-Pulido e Stoller (2015) e Ochando-Pulido *et al.* (2018), a teoria do fluxo crítico é seguida para avaliar a pressão de operação alvo do sistema, ou seja, a pressão transmembranar a ser operada no processo sem que seja desencadeada a incrustação capaz de reduzir exponencialmente o fluxo permeado, ou fluxo de clarificado. Os valores experimentais de fluxo limite são estimados pelo método de ciclos de pressão, ciclando a pressão de operação para cima e para baixo com uma variação  $\Delta P$  constante, de acordo com a Figura 16.



### 3.13. PROCEDIMENTO DE LIMPEZA

No processo de filtração de microalgas, assim como em todos os métodos de separação por membranas, ocorrerá incrustações causadas pelos diversos constituintes da solução, diminuindo a permeabilidade da membrana e aumentando a resistência à filtração. Portanto, é um passo essencial encontrar um método de limpeza eficaz, que mantenha o desempenho de permeabilidade e seletividade, que seja fácil, rápido, que fundamentalmente não cause danos estruturais à membrana nem eleve substancialmente o custo total do processo (AHMAD *et al.*, 2014).

A limpeza química torna-se necessária quando se observa diminuição significativa do fluxo permeado ou quando a pressão transmembranar deve ser aumentada significativamente para manter o fluxo permeado. Os agentes químicos mais comuns são os alcalinos, ácidos, agentes quelantes de metais, surfactantes e enzimas. A eficiência de limpeza dependerá de diversos fatores, tais como temperatura, pH, concentração usada do produto de limpeza, tempo de contato com a solução de limpeza, entre outros (AHMAD *et al.*, 2014; LI e ELIMELECH, 2004).

Para limpar as membranas, a fim de eliminar as incrustações e recuperar a capacidade de permeabilidade do equipamento, ao término de cada ensaio realiza-se o procedimento de limpeza das membranas e do equipamento de filtração.

#### 3.13.1. Limpeza do sistema de filtração

A limpeza do sistema de filtração segue de acordo com Henriques (2017):

- 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) por 5 minutos;

- 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 será descartado o volume antigo.

### 3.13.2. Limpeza da membrana

A limpeza das membranas utiliza uma solução de ácido clorídrico, como sugerido por Ahmad *et al.* (2014); Li e Elimelech (2004).

- A membrana é removida do equipamento de filtração e colocada de molho em uma solução contendo 1,5 L de água fervente e 0,25 L de ácido clorídrico (HCl) de concentração 1 mol.L<sup>-1</sup> em recipiente plástico coberto por papel alumínio;
- Após o resfriamento da solução, as membranas são submetidas à limpeza em lavadora ultrassônica durante 25 minutos.

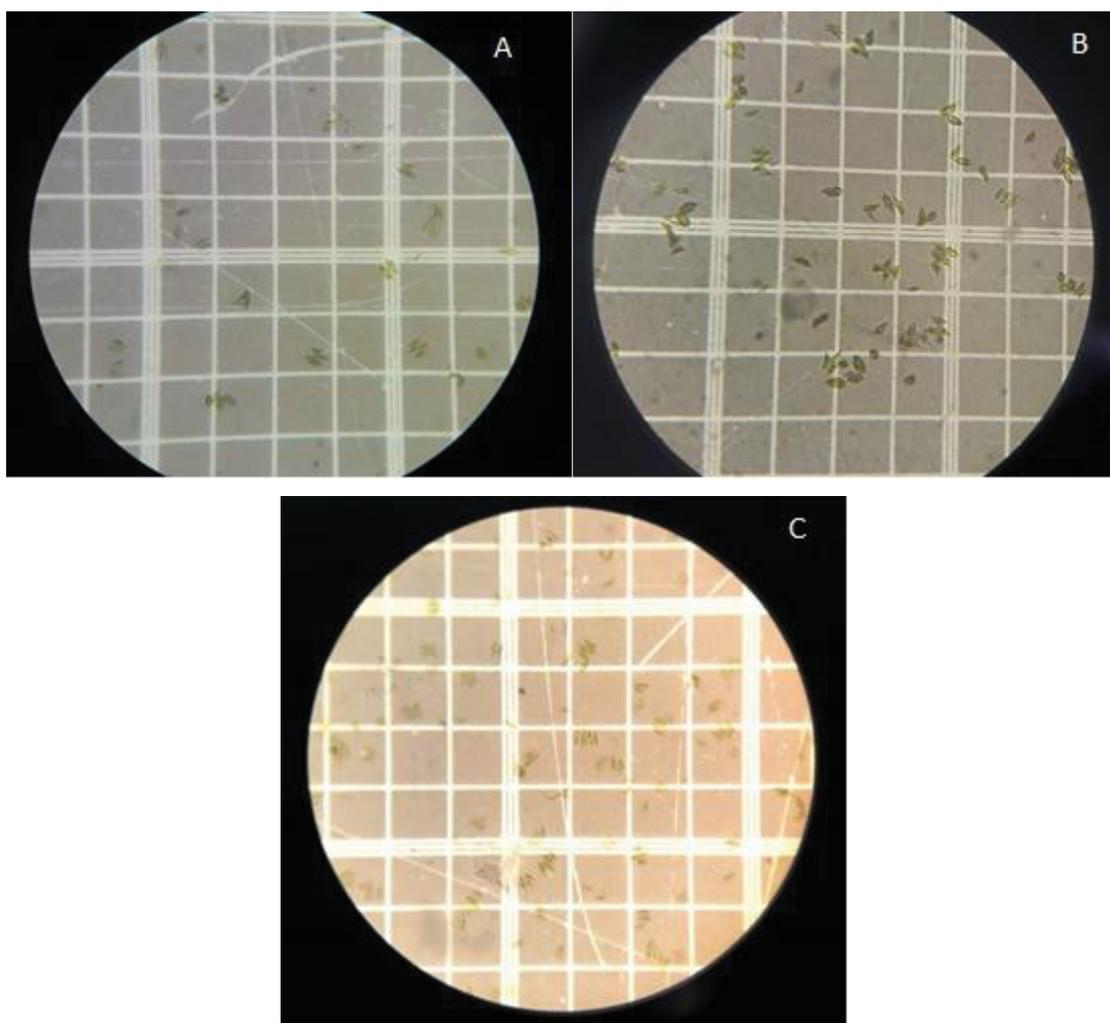
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. CULTIVO EM MEIO CHU

O cultivo sintético em meio Chu foi realizado em três Erlenmeyers e mantidos em sala com controle de temperatura, luminosidade e de aeração, de acordo com a Figura 8.

O cultivo foi monitorado durante 15 dias, neste período foi realizada a avaliação de determinação de concentração celular a partir da contagem do número de células em microscópio óptico, a Figura 17 mostra o cultivo visto pelo equipamento durante a contagem de células.

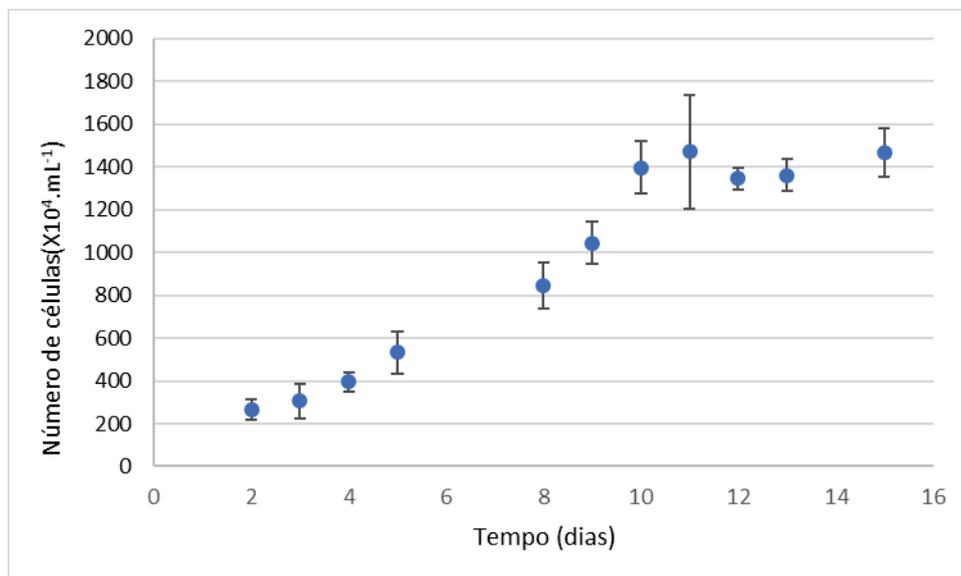
Figura 17: Imagens da cultura em microscópio óptico durante contagem do número de células, no início do cultivo (A), no meio do cultivo (B) e no último dia de cultivo (C).



Fonte: a autora (2018).

Os resultados da densidade celular, pela contagem do número de células ao longo dos dias de cultivo são mostrados na Figura 18.

Figura 18: Resultado da densidade celular no cultivo sintético em meio Chu.

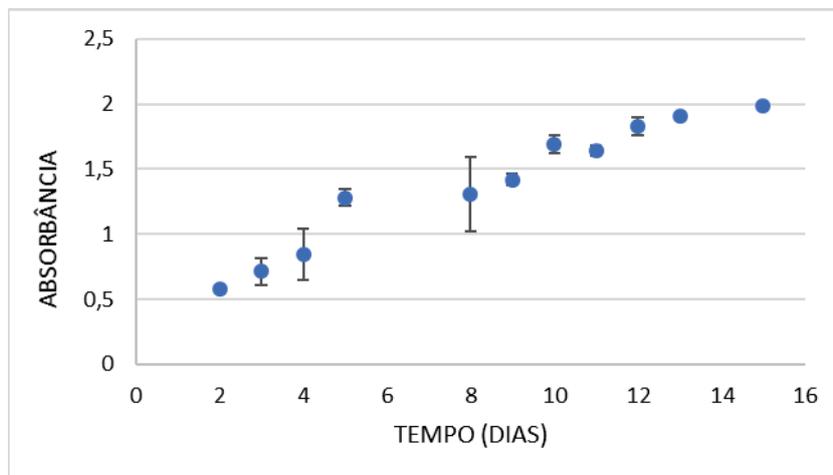


Nota: as barras representam o desvio padrão.

Pode-se observar na Figura 18 que o crescimento celular apresentou uma alta taxa de crescimento entre os dias 3 e 11, com um pequeno declínio ou ausência de crescimento entre os dias 12 e 15.

Para o parâmetro de turbidez do cultivo foi realizado o teste de absorvância em espectrofotômetro com comprimento de onda de 540 nm, durante todo o período de cultivo. A medida de absorvância é de rápida execução e seus dados fornecem indicativos da presença de microalgas no cultivo. Os resultados são apresentados na Figura 19.

Figura 19: Resultado das análises espectrofotométricas do cultivo sintético em meio Chu.



Nota: as barras representam o desvio padrão.

A Figura 19 mostra os resultados de absorbância, no qual houve um aumento acentuado entre os dias 3 e 10 e a partir do dia 10 o aumento foi contínuo mas não tão acentuado quanto nos dias antecedentes, mantendo-se constante. Entende-se que quanto maior a absorbância, maior a presença de células e biomassa de microalgas, visto que a absorbância indica a turbidez da amostra, e quanto maior a turbidez, maior o número de células no cultivo.

O ensaio de biomassa foi realizado em dias alternados, os microfiltros com biomassa filtrada em triplicata são mostrados na Figura 20.

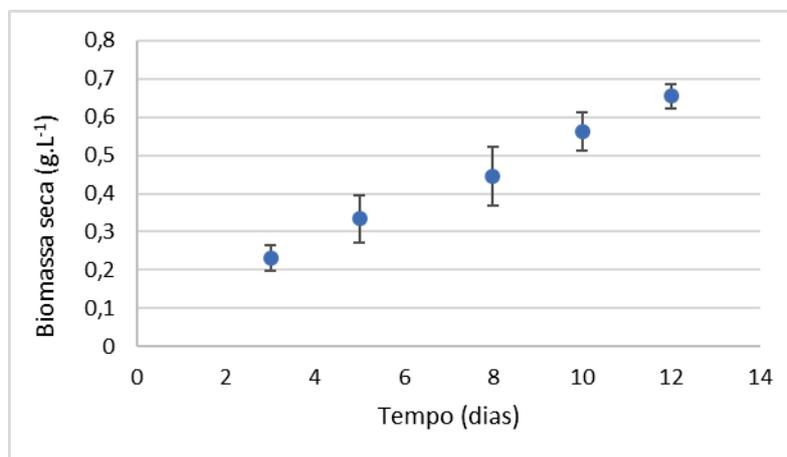
Figura 20: Ensaio de biomassa seca: microfiltros contendo biomassa filtrada.



Fonte: a autora (2018)

Os resultados dos experimentos de biomassa seca são mostrados na Figura 21.

Figura 21: Resultado das análises de biomassa seca do cultivo sintético.



Nota: as barras representam o desvio padrão.

A biomassa seca fornece informações precisas sobre a quantidade de matéria produzida no experimento. Na Figura 21 observa-se um aumento gradual da biomassa do cultivo, durante todo o período avaliado. O aumento de biomassa corrobora os resultados anteriormente mostrados de densidade celular e absorvância, nos quais há aumento de biomassa celular no decorrer dos dias de cultivo.

A contagem do número de células mostra uma desaceleração no aumento de células dia a dia, a taxa de crescimento do número de células era bastante acentuada até o décimo dia de cultivo, a partir de então, nos demais dias ocorreu uma desaceleração e até mesmo diminuição do número total de células. Enquanto isso, os dados de absorvância e biomassa seca continuaram em crescimento. Supõe-se a partir destes dados, que até o décimo dia houve o aumento do número de células, e depois do décimo dia as células deixaram de se multiplicar no ritmo em que se multiplicavam até então, e passaram a acumular lipídeos e carboidratos, as células já existentes cresceram e a isto deve-se o aumento contínuo de biomassa seca e absorvância.

Por este motivo, os experimentos de filtração e floculação foram realizados nos períodos de cultivo anteriores à desaceleração do aumento do

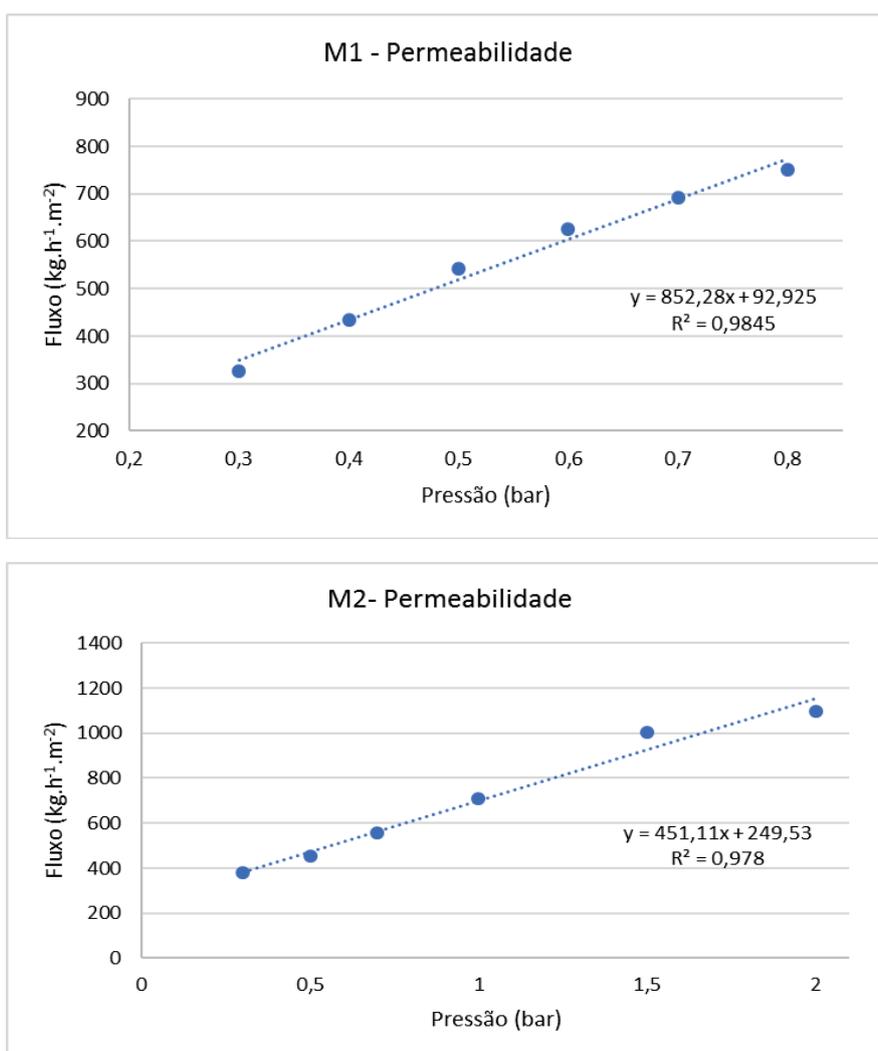
número de células, a fim de trabalhar-se com um tamanho de células menos diversificado.

## 4.2. FILTRAÇÃO

### 4.2.1. Permeabilidade Hidráulica

As membranas foram inicialmente avaliadas quanto à permeabilidade hidráulica, parâmetro que indica a capacidade de permeação, de acordo com a Equação 5. Este teste foi realizado nas membranas ainda sem uso, usando água pura, como mostrado na Figura 22.

Figura 22: Resultado do teste de permeabilidade das membranas M1 e M2 novas.



Com os resultados dos experimentos e a obtenção das curvas de Fluxo versus Pressão, têm-se os coeficientes angulares e as permeabilidades, mostradas na Tabela 7.

Tabela 7: Permeabilidade hidráulica das membranas novas.

<b>Membrana</b>	<b>Curva Fluxo X Tempo</b>	<b>Permeabilidade hidráulica (kg.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup>)</b>
M1	$y = 852,28x + 92,925$	852,28
M2	$y = 451,11x + 249,53$	451,11

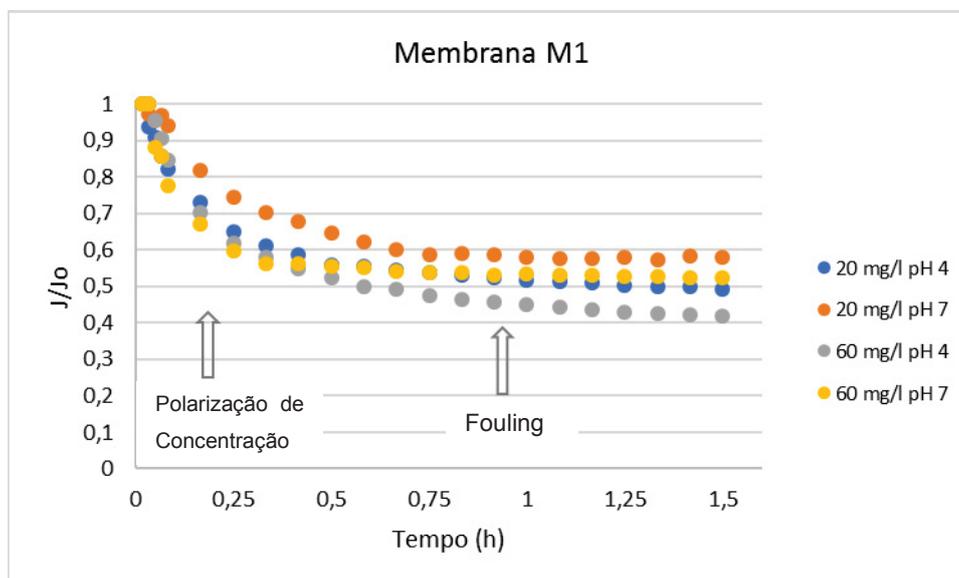
Nos testes de permeabilidade hidráulica das membranas, a membrana M1 apresentou valores consideravelmente superiores. Enquanto a membrana M2 apresentou permeabilidade próxima a 450 kg.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup>, a membrana M1 chegou a 852 kg.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup>.

#### 4.2.2. Cinética

Para estudar a variação do fluxo com o tempo foi realizado o experimento de filtração à pressão constante.

Primeiramente, pressão constante de 0,3 bar aplicada à soluções de concentrações 20 mg.L<sup>-1</sup> e 60 mg.L<sup>-1</sup> no pH 4 e 7. Os resultados do experimento realizado com a membrana M1 são mostrados na Figura 23 pela evolução de  $J/J_0$  (fluxo permeado/fluxo inicial) versus tempo.

Figura 23: Dados de  $J/J_0$  vs Tempo (h) da filtração a pressão constante de 0,3 bar para a membrana M1, com diferentes concentrações de microalgas e diferentes pHs.



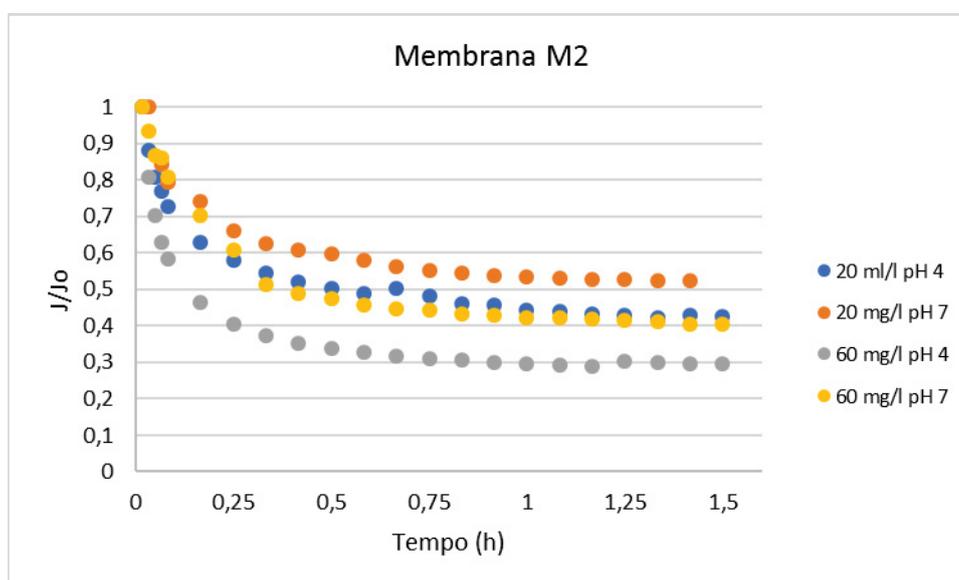
O comportamento observado durante a filtração de microalgas usando a membrana M1 mostra que o processo de filtração assemelhou-se ao comportamento apresentado na Figura 7, em que Habert *et al.* (2006) identifica as regiões de polarização de concentração e *fouling*. No início da filtração houve um significativo declínio do fluxo nos primeiros 15 minutos, indicando a ocorrência da polarização de concentração, que é o aumento gradual de concentração de partículas presentes na solução sobre a superfície da membrana, resultando na redução do fluxo permeado rapidamente. A polarização de concentração ocorreu no início da operação e passou a representar uma resistência adicional à transferência de massa pela membrana, por isso causou a diminuição do fluxo permeado,

O fluxo diminuiu rapidamente para um valor muito menor, na sequência a redução de fluxo toma um ritmo menos intenso, o que pode ser entendido como o período identificado por Field *et al.* (1995) e Zheng *et al.* (2018) como o *fouling*, incrustações que diminuem o fluxo permeado em uma taxa menor que a polarização de concentração, levando o fluxo próximo à estabilidade. Neste processo o fluxo permeado estabilizou-se gradualmente e próximo aos 40 minutos de experimento a variação do fluxo permeado tornou-se muito pequena, em todas as variações de concentração e pH, a redução de fluxo ficou entre 42 e 58% em relação ao fluxo inicial.

É possível ainda observar que a solução de 60 mg.L<sup>-2</sup> pH 4 apresentou o menor fluxo, seguido da solução de 20 mg.L<sup>-2</sup> pH 4, cujos valores foram muito semelhantes à solução de 60 mg.L<sup>-2</sup> pH 7. A solução de 20 mg.L<sup>-2</sup> pH 7 apresentou os maiores fluxos permeados em relação às demais.

O mesmo procedimento foi realizado com a membrana M2, cujos resultados são mostrados na Figura 24.

Figura 24: Dados de  $J/J_0$  vs Tempo (h) da filtração a pressão constante de 0,3 bar para a membrana M2, com diferentes concentrações de microalgas e diferentes pHs.



Os resultados da operação de filtração com a membrana M2 mostram um expressivo declínio do fluxo permeado nos primeiros 10 minutos de filtração, que se torna estável por volta dos 30 minutos de experimento, tanto para as concentrações maiores quanto para as menores e em ambos os pH usados.

O comportamento observado, em geral, pelas curvas de fluxo permeado *versus* tempo, indica que as membranas quando são operadas à pressão constante baixa de 0,3 bar, passam pelo fenômeno de polarização de concentração durante aproximadamente os primeiros 10 a 15 minutos, visto que neste período houve redução acentuada do fluxo permeado. A partir deste período o fluxo permeado tornou-se mais estável, com pequena variação, onde pode-se entender que se iniciou o fenômeno de *fouling* ou incrustação, semelhante ao processo ocorrido com a membrana M1.

A solução de 60 mg.L<sup>-2</sup> pH 4 teve o menor fluxo permeado, as soluções 60 mg.L<sup>-2</sup> pH 7 e 20 mg.L<sup>-2</sup> pH 4 tiveram fluxos muito semelhantes entre si e ligeiramente maiores que a primeira. A solução de 20 mg.L<sup>-2</sup> pH 4

A membrana M1 quando operou com a solução de microalgas teve o fluxo permeado estabilizado com redução de fluxo de 42 a 58%, enquanto a membranas M2 apresentou uma redução de fluxo entre 48 e 71%.

Posteriormente adicionou-se floculante ao processo de filtração e repetiu-se o teste à pressão constante de 0,3 bar. As curvas obtidas para a filtração com as membranas M1 e M2 são apresentadas nas Figura 25 e Figura 26, respectivamente.

Figura 25: Dados de  $J/J_0$  vs Tempo (h) da filtração a pressão constante de 0,3 bar para a membrana M1, com diferentes concentrações de microalgas e diferentes pH e adição de floculante.

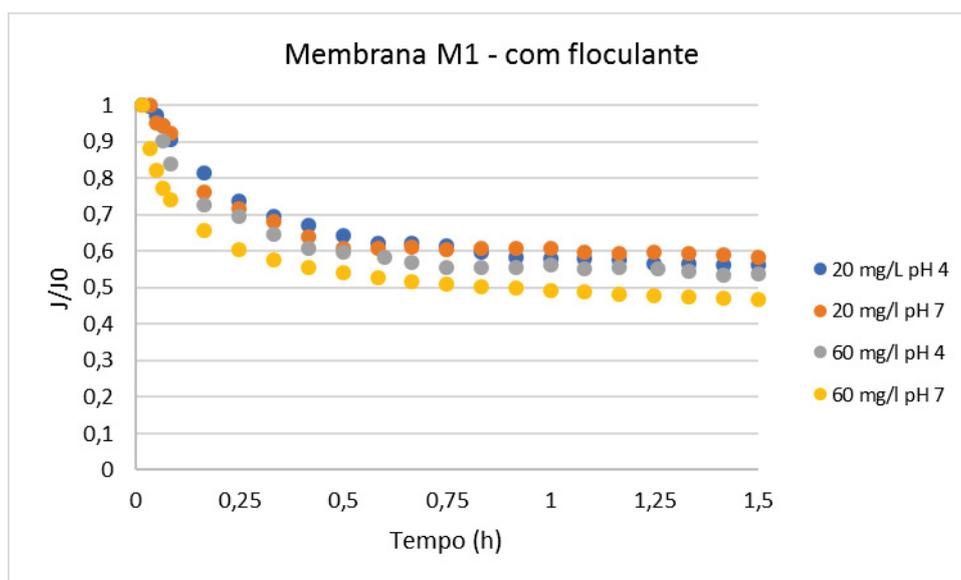
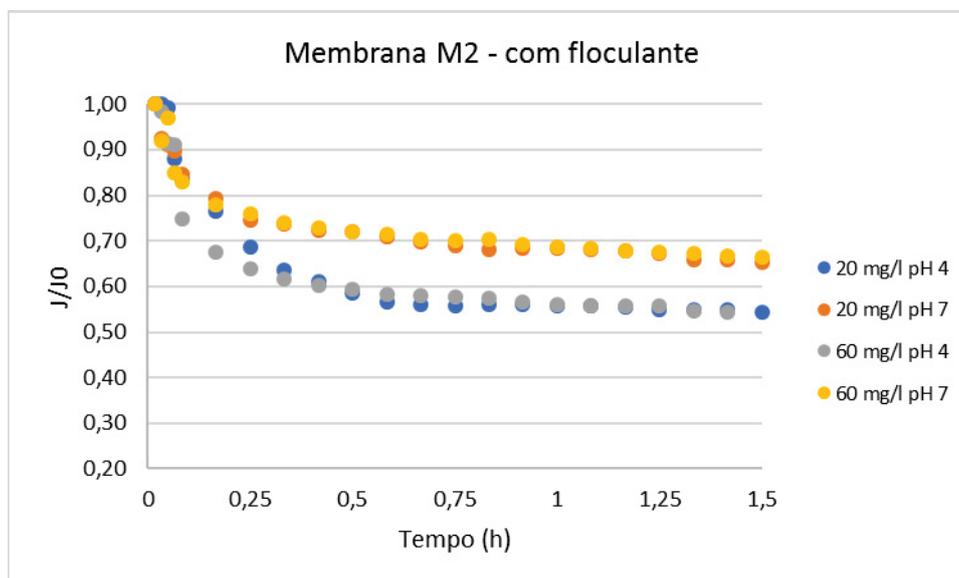


Figura 26: Dados de  $J/J_0$  vs Tempo (h) da filtração a pressão constante de 0,3 bar para a membrana M2, com diferentes concentrações de microalgas e diferentes pH.



Com a combinação microalga/floculante anteriormente ao processo de filtração, o comportamento do fluxo permeado nas duas membranas demonstra um decaimento acentuado, indicando que ocorre a deposição gradual de partículas sobre a superfície da membrana, de modo muito semelhante aos procedimentos anteriores de filtração sem flocculante. Igualmente, no decorrer do tempo a redução de fluxo torna-se mais branda até atingir relativa estabilidade.

A redução de fluxo na membrana M1 foi de 41 a 53%, apresentando comportamento semelhante à filtração sem flocculante. A membrana M2 teve o fluxo reduzido entre 33 e 46%, indicando a permanência de fluxos maiores, em comparação com a filtração sem flocculante.

Tanto nos processos com flocculação quanto de soluções de microalgas puras, a solução de concentração  $60 \text{ mg.L}^{-1}$  e pH 4 apresentou as maiores reduções de fluxo, nesta configuração o acúmulo de partículas sobre a superfície foi maior do que nas demais.

A remoção da turbidez foi calculada a partir da Equação 2. Os resultados encontrados para as duas membranas em cada concentração são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Remoção de turbidez do cultivo sintético pelas membranas M1 e M2.

Membrana	Concentração e pH	Turbidez inicial (NTU)	Turbidez final (NTU)	Remoção de turbidez (%)
<b>M1 Cultivo Puro</b>	20 mg.L <sup>-1</sup> pH 4	12,8	0,46	96,41
	20 mg.L <sup>-1</sup> pH 7	13,1	0,81	93,82
	60 mg.L <sup>-1</sup> pH 4	40,7	0,35	99,14
	60 mg.L <sup>-1</sup> pH 7	40,5	1	97,53
<b>M1 Floculante</b>	20 mg.L <sup>-1</sup> pH 4	14,1	1,09	92,27
	20 mg.L <sup>-1</sup> pH 7	13,8	0,84	93,09
	60 mg.L <sup>-1</sup> pH 4	40	0,71	98,22
	60 mg.L <sup>-1</sup> pH 7	39,4	0,51	98,7
<b>M2 Cultivo Puro</b>	20 mg.L <sup>-1</sup> pH 4	13	0,65	95
	20 mg.L <sup>-1</sup> pH 7	13	1,02	92,15
	60 mg.L <sup>-1</sup> pH 4	40,1	1,05	97,38
	60 mg.L <sup>-1</sup> pH 7	39,7	1,22	96,93
<b>M2 Floculante</b>	20 mg.L <sup>-1</sup> pH 4	13,6	0,54	96,03
	20 mg.L <sup>-1</sup> pH 7	14	0,1	99,23
	60 mg.L <sup>-1</sup> pH 4	41	0,78	98,1
	60 mg.L <sup>-1</sup> pH 7	39,4	0,54	98,62

A remoção de turbidez da membrana M1 sem adição de floculante apresentou uma média de 96,7%, e 95,6% na filtração com floculante. A membrana M2 apresentou 95,4% de remoção de turbidez sem floculante e 98% de eficiência com floculante. A eficiência de remoção foi superior às taxas de remoção encontradas na literatura para a os principais métodos de separação mostrados na Tabela 2, de 67-97% para floculação e 70-90% na filtração.

Na Figura 27 é possível observar duas amostras da solução de microalgas, uma delas antes da operação de filtração (A) e outra depois da operação de filtração (B), na qual é possível perceber visualmente a remoção de turbidez.

Figura 27: Solução antes da filtração (A) e após o processo de filtragem (B).



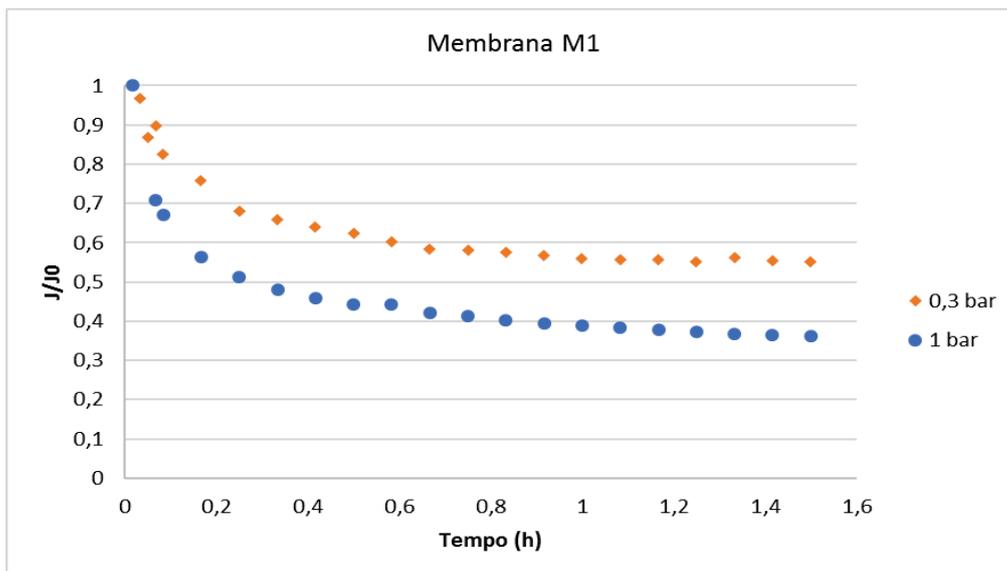
Fonte: a autora (2018).

#### 4.2.4. Efeito da Pressão

Nos testes de filtração à pressão constante as soluções de microalgas de concentração  $60 \text{ mg.L}^{-1}$  e pH 4 apresentaram as maiores reduções de fluxo durante o processo, ou seja, esta configuração mostrou-se mais incrustante, causando maior declínio de eficiência da operação de filtração. Optou-se então por dar continuidade aos experimentos estudando a configuração da solução  $60 \text{ mg.L}^{-1}$  e pH 4, visto que a determinação dos parâmetros ideais para evitar incrustações com esta solução seria suficiente para evitar o acúmulo excessivo de partículas de soluções menos incrustantes.

Para investigar o efeito da pressão transmembranar sobre o fluxo permeado os testes de filtração à pressão constante foram realizados a 0,3 e 1 bar, de acordo com a Figura 28.

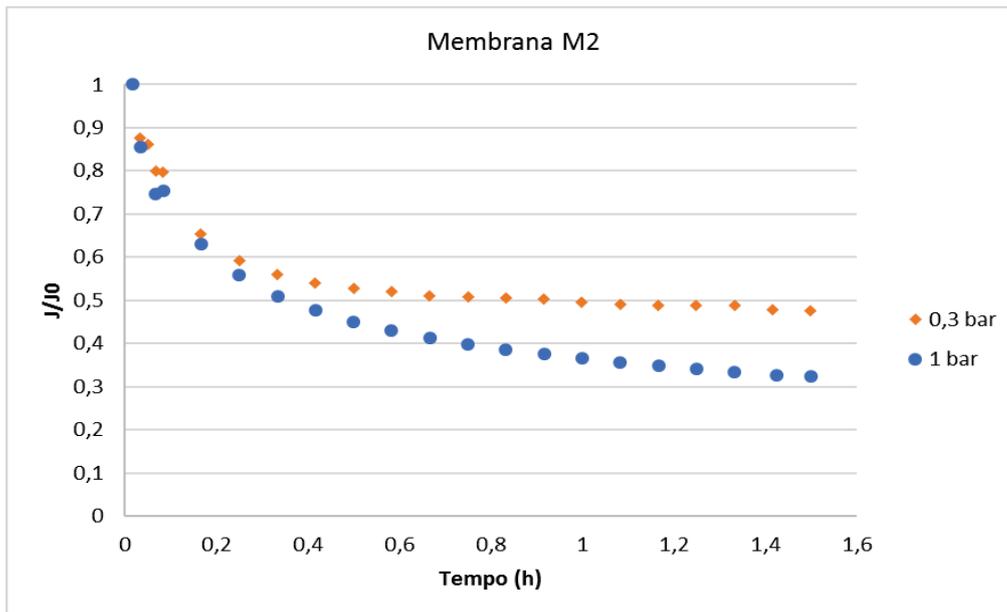
Figura 28: Filtração à pressão constante usando a membrana M1 nas pressões de 0,3 e 1 bar, resultados de  $J_0/J$  versus Tempo (hora).



O estudo do fluxo permeado aplicando-se pressões diferentes, resultou nas curvas da Figura 28. Observa-se que o fluxo sofreu um declínio inicial e na sequência tornou-se mais estável. Sob a pressão de 0,3 bar o fluxo mostrou um comportamento semelhante e aproximou-se da estabilidade com uma redução de fluxo de aproximadamente 45%. Enquanto isso, o fluxo permeado sob pressão de 1 bar rapidamente sofreu um declínio maior e o fluxo permeado estabilizou-se com redução de fluxo de aproximadamente 65%.

O mesmo procedimento foi realizado com a membrana M2, cujos resultados são expostos na Figura 29.

Figura 29: Filtração à pressão constante usando a membrana M2 nas pressões de 0,3 e 1 bar, resultados de  $J_0/J$  versus Tempo (hora).



Para a membrana M2, o declínio inicial do fluxo permeado foi semelhante para as duas pressões aplicadas. Passando-se para uma fase de estabilização do fluxo, sob pressão de 0,3 bar o fluxo foi reduzido em 50%, enquanto a 1 bar o fluxo teve redução de aproximadamente 70%.

Comparando-se os fluxos obtidos, apesar de usar uma pressão superior (1 bar), não foi observado um aumento no fluxo, pelo contrário, a vazão de fluxo permeado foi a menor. Estudos de Jiang *et al.* (2018) e Field *et al.* (1995) relacionam reduções de fluxo acentuadas ao uso de pressões mais elevadas, que seriam capazes de causar uma maior deposição de incrustações na superfície da membrana quando aplica-se maiores pressões.

Tanto para a membrana M1 quanto para a M2, a pressão transmembranar de 1 bar apresentou uma camada de incrustação adicional na superfície da membrana em relação à pressão inferior, visto os baixos valores de fluxo obtidos. O uso de pressões mais elevadas acarretaria em um custo adicional de energia desnecessário, poderia aumentar a polarização de concentração das membranas e levar a incrustações severas.

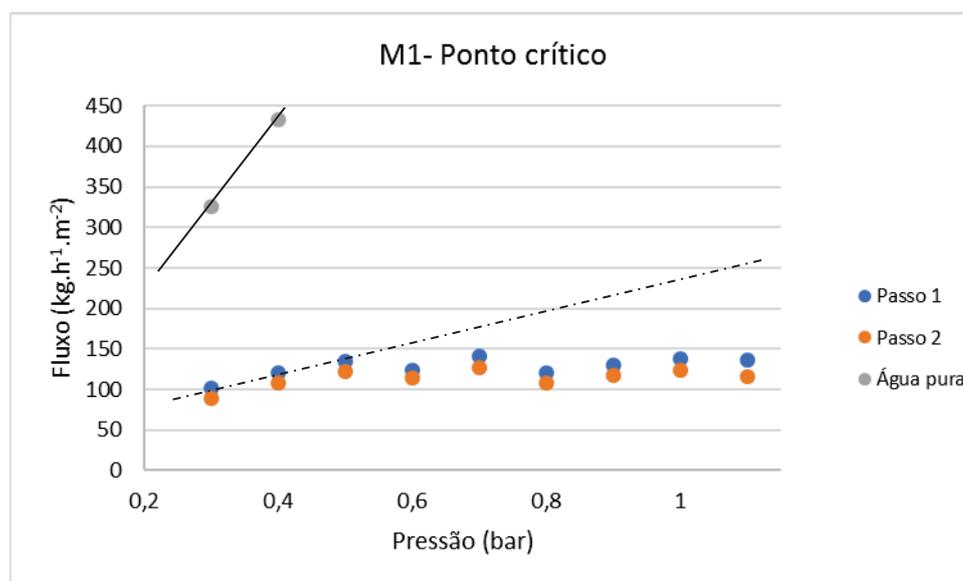
Os fluxos permeados maiores na pressão baixa de 0,3 bar indicam que a baixa pressão transmembranar é muito mais eficaz do que uma pressão elevada.

#### 4.2.4.1. Fluxo Crítico Sem floculante

O estudo do efeito da pressão sobre o fluxo permeado demonstrou a redução de fluxo maior sob pressão mais elevada e a ineficiência de operação nesta condição. Para encontrar o ponto no qual o aumento de pressão deixa de ser vantajoso para o processo, estudou-se o ponto crítico, a fim de estabelecer a pressão limite de operação a partir da qual desencadeia-se a incrustação irreversível.

As membranas foram submetidas aos experimentos utilizando o método de ciclos de pressão, onde a pressão é aumentada e diminuída continuamente em intervalos de pressão de 0,1 bar, iniciando-se pela pressão de 0,3 bar até 1,1 bar. Os resultados de fluxo permeado versus pressão no método de degraus de pressão da membrana M1 são apresentados de acordo com a Figura 30.

Figura 30: Média dos fluxos permeados em função da pressão usando o método de ciclos de pressão para a membrana M1.



O incremento de pressão de 0,1 bar foi introduzido a partir da pressão inicial de 0,3 bar até a pressão máxima de 1,1 bar. O fluxo permeado à 0,3 bar foi de 101 kg.h<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup>, com crescimento linear para as pressões de 0,4 e 0,5 bar, com os fluxos permeados de 120 kg.h<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> e 134 kg.h<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup>, respectivamente.

Quando a pressão foi elevada a 0,6 bar o fluxo foi de  $123 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\text{m}^{-1}$ , ou seja, não houve um aumento de fluxo devido ao aumento de pressão, mas sim uma redução que desviou este ponto da linearidade apresentada até então. Na sequência do experimento os fluxos apresentaram pequenas variações de pressão, mas mantiveram-se abaixo da tendência de aumento linear inicial, estabilizando-se em um fluxo médio de  $131 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\text{m}^{-1}$ , independente do aumento de pressão aplicada.

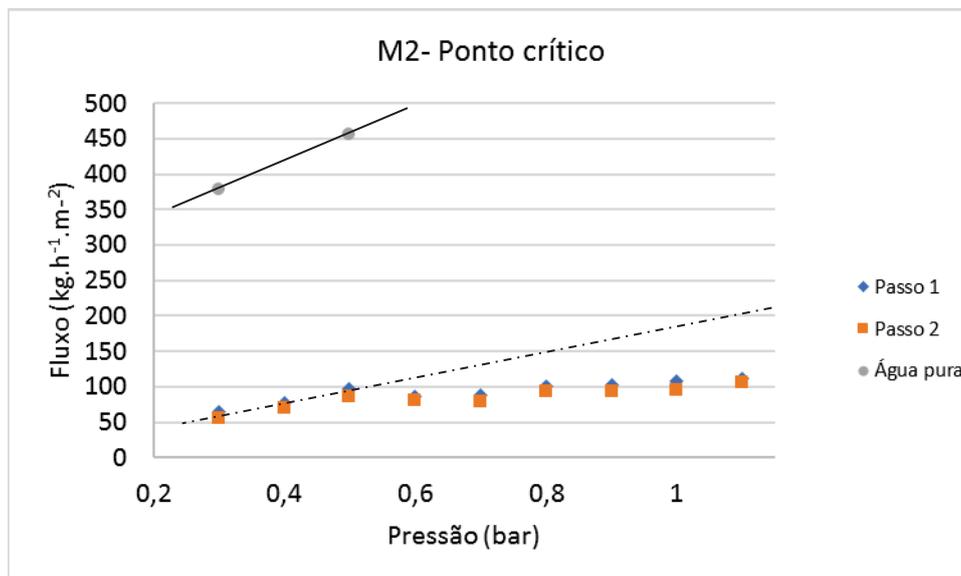
Estudos realizados por Field *et al.* (1995) e Bacchin *et al.* (2006) indicam que, inicialmente, conforme aumenta-se a pressão transmembranar o fluxo aumenta linearmente, até que o ponto crítico seja excedido. Excedendo-se o ponto crítico, o aumento de pressão não mais resulta em fluxos maiores, mas em fluxos estáveis ou inferiores.

Relacionando os dados obtidos à teoria do ponto crítico, pode-se identificar um comportamento semelhante ao exposto por Bacchin *et al.* (2006) na Figura 15, em que o fluxo está abaixo da linha da água pura, ou seja, a forma fraca do fluxo crítico. Na fase de crescimento linear no fluxo há a formação de uma torta flutuante, que faz com que o fluxo seja inferior ao fluxo da água pura, mas ainda não existe uma incrustação importante. Como mencionado anteriormente, o fluxo crítico é o primeiro fluxo de permeado no qual a incrustação tornar-se perceptível e irreversível, ele é estabelecido quando a curva de fluxo versus pressão transmembranar começa a desviar da linearidade, o que aconteceu quando foi aplicada a pressão 0,5 bar.

A partir da pressão de 0,5 bar não há aumento do fluxo permeado mesmo para pressões elevadas, ocorrendo a estabilização do fluxo.

Os dados do mesmo procedimento realizado com a membrana M2 são apresentados na Figura 31.

Figura 31: Média dos fluxos permeados em função da pressão usando o método de ciclos de pressão para a membrana M2.



O fluxo permeado inicial da membrana M2 à 0,3 bar foi de 65 kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>, aumentou gradualmente com as pressões de 0,4 e 0,5 bar para os valores de 78 kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> e 96 kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>, então na pressão de 0,6 apresentou um fluxo de 87 kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.

Semelhante à membrana M1, à pressão de 0,6 bar o fluxo permeado sofreu uma redução e desviou da tendência de aumento linear em função do aumento de pressão. Como visto em estudos de Bacchin *et al.* (2006) e Field *et al.* (1995), o primeiro ponto em que ocorre o desvio de linearidade do fluxo permeado versus pressão transmembranar estabelece o ponto crítico da operação de filtração, a partir deste ponto a incrustação ocorre severamente, podendo causar danos irreversíveis à capacidade filtrante da membrana.

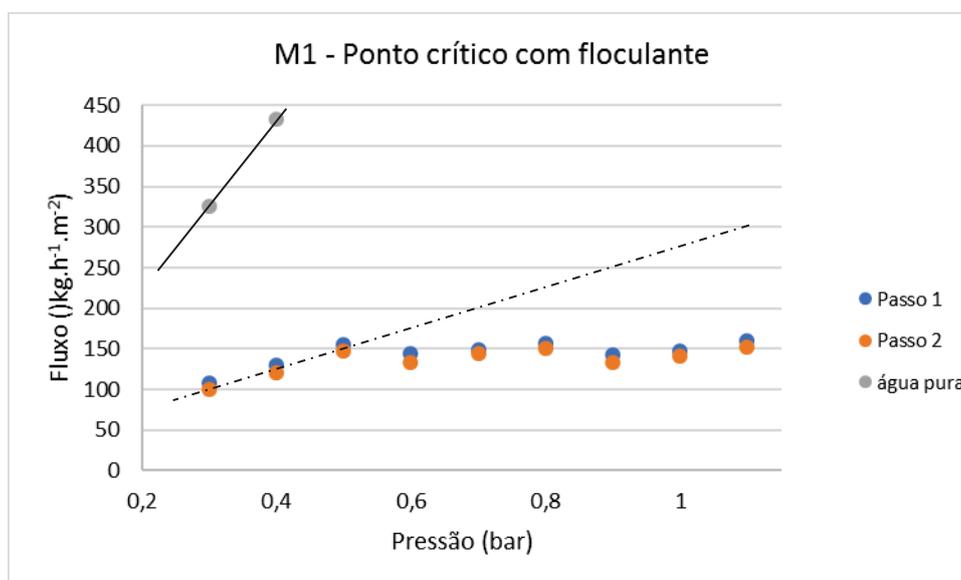
No experimento realizado com a membrana M2 o ponto crítico ocorreu à 0,5 bar. A partir deste ponto, o aumento de pressão não resulta em aumento de fluxo, como ocorria até então. O acréscimo de pressão aumentou gradativamente a resistência das membranas devido ao acúmulo cada vez maior de partículas sobre a superfície filtrante, como previsto nas teorias de Habert *et al.* (2006) e Noble e Stern (1999).

De acordo com o estudo de Bacchin *et al.* (2006) a filtração com a membrana M2 é do tipo forma fraca, pois apresenta fluxos abaixo da linha da água pura.

#### 4.2.4.2. Fluxo Crítico com Floculante

A filtração de solução de microalgas com adição de floculante tanfloc foi realizada com as duas membranas. Utilizando-se o método de ciclos de pressão, os resultados da membrana M1 são mostrados na Figura 32.

Figura 32: Filtração com adição de floculante, método de ciclos de pressão para a membrana M1.



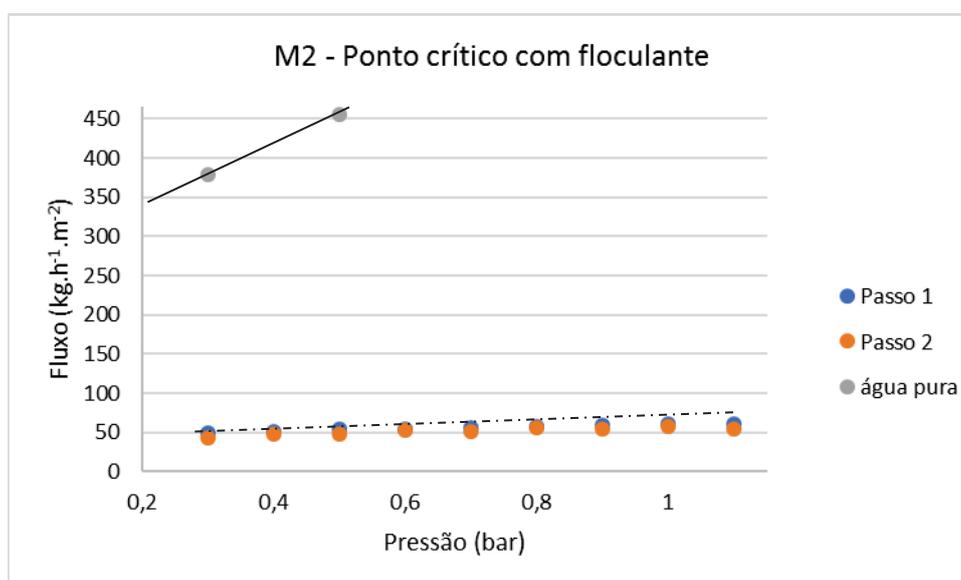
As soluções de microalga com e sem floculante apresentam resultados semelhantes de fluxo permeado em função da pressão transmembranar para as pressões de 0,3 e 0,4 bar (99 e 121 kg.h<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> respectivamente) com floculante e sem floculante (101 e 120 kg.h<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> respectivamente). Para a pressão de 0,5 bar o fluxo é de 147 kg.h<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> para a solução com floculante e 134 kg.h<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> sem floculante.

Nos dois casos há inicialmente um aumento linear de fluxo, o qual apresenta um desvio após a pressão de 0,5 bar. Este ponto onde ocorre o desvio da linearidade pode ser identificado como o fluxo crítico, ou seja, o ponto a partir do qual a incrustação torna-se perceptível, pois na sequência ocorre a estabilização do fluxo permeado que deixa de aumentar linearmente com o aumento de pressão aplicada.

Sem a incrustação o fluxo tenderia a aumentar linearmente à medida em que a pressão transmembranar é aumentada, no entanto, o fluxo deixa de responder ao aumento gradual de pressão, tornando-se praticamente estável, pois a cada aumento de pressão surge uma camada adicional de incrustação sobre a superfície, de forma similar relatada por Field *et al.* (1995).

Os resultados da filtração com a membrana M2 estão na Figura 33.

Figura 33: Filtração com adição de floculante, método de ciclos de pressão para a membrana M2.



No caso da membrana M2 a quebra de linearidade não é evidente como na membrana M1, pois ao longo de todo o experimento o aumento de pressão resulta em uma variação do fluxo muito pequena, até chegar à pressão mais alta. O fluxo inicial para a pressão de 0,3 bar foi de 43 kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup> e o final na pressão de 1,1 bar foi de 54 kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>, enquanto sem floculante foi de 45 e 127 kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>, respectivamente.

Durante a filtração com a membrana M2 pode ter havido a formação de uma torta flutuante, que representa uma incrustação reversível estudada por Bacchin *et al.* (2006), e por este motivo o fluxo mantém uma pequena taxa de crescimento ao invés de um desvio evidente como no caso da membrana M1.

Tanto a membrana M1 quanto a M2 apresentam o fluxo crítico da forma fraca, estando abaixo da curva da filtração de água pura. Pode-se então supor

nestes casos que a incrustação se inicia rapidamente e por isso a relação entre fluxo e pressão é estabelecida como uma curva inferior à da água.

No caso da membrana M1 o fluxo crítico pode ser identificado na pressão de 0,5 bar, visto que a partir deste ponto ocorre um desvio da variação linear de fluxo, tanto para a solução com floculante quanto sem a adição do composto. Na membrana M2 operando com solução adicionada de floculante o fluxo crítico não fica evidenciado por este método, visto que não é possível identificar um desvio dos dados.

A presença de floculante não causou deslocamento do ponto crítico nas membranas, não tendo sido percebida alteração ou melhoria do processo de filtração associado à floculação com tanfloc pelo método de ponto crítico. Para a filtração de solução com ou sem floculante o ponto crítico da membrana M1 ficou em 0,5 bar, como a pressão de operação a partir da qual a incrustação crítica é desencadeada. Com a M2 a pressão estabelecida como ponto crítico foi de 0,5 bar na filtração sem floculante e para a solução com floculante não foi possível definir um ponto crítico de operação.

De acordo com Habert *et al.* (2006) e Noble e Stern (1999), a condição ideal de operação deve ser aquela em que se opere em pressões inferiores à pressão que leve o fluxo permeado ao fluxo limite, nos caso analisado neste estudo, a pressão de operação transmembranar não deve exceder 0,5 bar. Uma vez que o fluxo crítico não seja excedido, a taxa de incrustação é reduzida.

#### 4.2.3. Estudo do mecanismo de *Fouling*

Os dados cinéticos para a concentração de 60 mg/L e pH 4 com floculante são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Coeficiente de bloqueio de poro (valor K) e análise estatística do modelo de mecanismo de *fouling*.

Mecanismos de Fouling	Bloqueio Completo (n=2)		Bloqueio Padrão (n=1,5)		Bloqueio Intermediário (n=1)		Torta de filtração (n=0)	
	K	R <sup>2</sup>	K	R <sup>2</sup>	K	R <sup>2</sup>	K	R <sup>2</sup>
<b>Membrana M1</b>								
60 mg/l pH 4 Natural	0,50	0,79	0,037	0,83	0,011	0,88	0,028	0,91
60 mg/l pH 4 Floculante	0,25	0,76	0,017	0,78	0,005	0,80	0,0002	0,85
<b>Membrana M2</b>								
60 mg/l pH 4 Natural	0,62	0,66	0,05	0,71	0,02	0,90	0,0013	0,95
60 mg/l pH 4 Floculante	0,35	0,70	0,024	0,73	0,006	0,75	0,0002	0,81

Pode ser visto na Tabela 9, assim como no estudo de Jiang *et al.* (2018), a determinação do modelo mais adequado pelo valor do R<sup>2</sup>. Os valores de R<sup>2</sup> maiores para o modelo de torta de filtração indicam que este é o modelo mais adequado para descrever o mecanismo de incrustação das duas membranas, fornecendo melhor concordância com os dados experimentais em comparação com os outros modelos.

Portanto, o bloqueio dos poros pela formação de torta é o principal mecanismo para este estudo, seguido pelo bloqueio intermediário dos poros. Isto implica que a maioria das áreas de membrana sujas foram cobertas pela camada de torta, enquanto que para algumas partes da área de membrana suja as partículas entraram nos poros da membrana e causaram constrição dos poros.

O modelo de incrustação por formação de torta mostrou-se predominante tanto para as soluções sem floculante quanto com adição do composto. Entretanto, nas soluções com floculante a diferença entre os valores

de  $R^2$  é menor, indicando que a ocorrência dos demais mecanismos é maior quando trabalha-se com solução floculada.

O coeficiente de bloqueio de poro (K) em concordância com o  $R^2$  confirma o mecanismo de formação de torta como mecanismo predominante nas soluções com floculante, indicando a diminuição da superfície da membrana para este modelo com valores menores de K.

Portanto, pode-se concluir que para a filtração com as membranas A e B, em soluções com ou sem floculante, o modelo de torta de filtração descreve bem o mecanismo de incrustação neste estudo.

## 5. CONCLUSÃO

Diante dos resultados encontrados no decorrer dos experimentos, percebeu-se que as membranas cerâmicas fabricadas por extrusão apresentaram comportamento semelhante quando submetidas à pressão constante. Durante os 10 a 15 minutos iniciais formou-se a polarização de concentração e a formação do *fouling* foi se estabelecendo próximo de 25 minutos para as duas membranas. Notou-se que os fluxos permeados se diferem entre as membranas, tendo em vista as diferentes composições usadas para fabricação, sendo que a membrana M1 apresentou maior permeabilidade hidráulica.

Pode-se entender, portanto, que a principal diferença observada quando se compara o desempenho das membranas foi o fluxo proporcionado pela diferença nas características das suas composições, visto que todos os processos estão sob as mesmas condições de operação.

Notou-se que sob pressão mais elevada a redução de fluxo foi maior do que a uma baixa pressão, ou seja, a formação das incrustações foi maior quando operando em pressão elevada, o que demandaria um consumo de energia maior e traria menor eficiência de filtração.

A remoção de turbidez da membrana M1 foi semelhante para as soluções com e sem floculante, enquanto a membrana M2 apresentou eficiência ligeiramente maior para a solução com floculante. As remoções em torno de 96% representam uma eficiência bastante satisfatória quando comparada às eficiências de outros métodos de separação de microalgas.

Os estudos do modelo de ponto crítico mostraram que ambas as membranas apresentam um fluxo crítico da forma fraca, mantendo o fluxo permeado abaixo da linha de permeabilidade da água pura. Para a membrana M1, o ponto crítico foi alcançado quando se aplicou a pressão de 0,5 bar, tanto para a solução com floculante quanto para sem floculante. Para a membrana M2 o ponto crítico para a filtração de solução sem floculante também foi de 0,5 bar, enquanto para a solução sem adição de floculante não foi possível identificar o ponto crítico, visto que não ficou evidenciado um desvio da linearidade do fluxo permeado em função da pressão transmembranar.

À pressão constante percebeu-se que as duas membranas apresentaram fluxos maiores quando operaram com a adição de floculante. Em relação ao ponto crítico, não há evidência de que a presença de floculante melhore o processo.

O teste de filtração à pressão constante e o estudo do ponto crítico corroboram que as operações utilizando baixas pressões são mais eficientes pois estão abaixo do ponto crítico no qual a incrustação irreversível é desencadeada, nestas condições otimiza-se o processo, economizando-se com custos energéticos, de manutenção e de substituição de equipamento de filtração.

## REFERÊNCIAS

- 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.
- AHMAD, A. L.; YASIN, N. H. M.; DEREK, C. J. C.; LIM, J. K. Chemical cleaning of a cross-flow microfiltration membrane fouled by microalgal biomass. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 233–241, 2014.
- 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.
- BACCHIN, P.; AIMAR, P.; FIELD, R. W. Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. **Journal of Membrane Science**, n. 281, p. 42–69, 2006.
- BANERJEE, S.; RAMASWAMY, S. Dynamic process model and economic analysis of microalgae cultivation in flat panel photobioreactors. **Algal Research**, n. 39, 2019.
- BARROS, A. I., GONÇALVES, M. S., PIRES J. M. Harvesting techniques applied to microalgae: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 41, 1489–1500, 2015.
- 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.
- 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.; B. A.; VANKELECOM, I. F. J. Membrane technology in microalgae cultivation and harvesting: A review. **Biotechnology Advances**, v. 32, p. 1283–1300, 2014.
- 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**, 14, 557–577, 2010.

CARVALHO, A. C.; RAUPP-PEREIRA, F.; NETO, J. B. R.; OLIVEIRA, A. P. N. A new source for production of ceramic filters. **Materials Letters**, v.145, p. 250–252, 2015.

CATAFESTA, J.; ANDREOLA, R.; PEROTTONI, C. A.; ZORZI, J. E. Colagem de barbotina de aluminas submicrométricas comerciais. **Cerâmica**, v. 53, p. 29-34, 2007.

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, C. Y., YEH, K. L., AISYAH, R., LEE, D. J., CHANG, J. S. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 71-81, 2011.

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

CHU, S. P. The influence of the mineral composition of the medium on the growth of planktonic algae. **Journal of Ecology**, v. 30, p. 284 – 325, 1942.

CORBATÓN-BÁGUENA, M.; ÁLVAREZ-BLANCO, S.; VINCENT-VELA, M. C. Fouling mechanisms of ultrafiltration membranes fouled with whey model solutions. **Desalination**, v. 360, p. 87–96, 2015.

DANQUAH, M. K., ANG, L., UDUMAN, N., MOHEIMANI, N., FORDE, G. M. Dewatering of microalgal culture for biodiesel production: exploring polymer flocculation and tangential flow filtration. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 84, 1078-1083. 2009.

DELATTRE, C.; PIERRE, G.; LAROCHE, C.; MICHAUD, P. Production, extraction and characterization of microalgal and cyanobacterial exopolysaccharides. **Biotechnology Advances**, n. 34, p. 1159–1179, 2016.

DERNER, R. B.; OHSE, S.; VILLELA, M.; CARVALHO, S.M.; FETT, R. Microalgas, produtos e aplicações. **Ciência Rural**, v. 6, p. 1959 -1967, 2006.

DICKENSON, T. C. *Filters and Filtration Handbook*. 4ª edição. Oxford: Elsevier Advanced Technology, 1997.

EMBRAPA. **Agroenergia em Revista**, n. 10, p. 08. dez/2016.

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.

FIELD, R. W.; WU, D.; HOWELL, J. A.; GUPTA, B. B. Critical flux concept for microfiltration fouling. **Journal of Membrane Science**, v. 100, p. 259-272, 1995.

GAINARD, C.; GARGOUCH, N.; DUBESSAY, P.; DELATTRE, C.; PIERRE, G.; LAROCHE, C.; FENDRI, I.; ABDELKAFIC, S.; MICHAUD, P. New horizons in culture and valorization of red microalgae. **Biotechnology Advances**, n. 37 p. 193–222, 2019.

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.

GUTIÉRREZ, R.; PASSOS, F.; FERRER, I.; UGGETTI, E.; GARCÍA, J. Harvesting microalgae from wastewater treatment systems with natural flocculants: Effect on biomass settling and biogas production. **Algal Research**, v. 9, p. 204–211, 2015.

HABERT A. C., BORGES C. P., NOBREGA, R. **Processo de Separação por Membranas**, Rio de Janeiro: Editora e-papers, 2006.

HAMEED, Y. T.; IDRIS, A.; HUSSAIN, S. A.; ABDULLAH, N. A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater: Chemical composition, performance assessment compared to Polyaluminum chloride, and application in a pilot plant. **Journal of Environmental Management**, n. 184, p. 494-503, 2016.

HANSEL, P. A.; RIEFLER, R. G.; STUART, B. J. Efficient flocculation of microalgae for biomass production using cationic starch. **Algal Research**, v.5, p.133-139, 2014.

HASAN, M.; SHAFIQUZZAMAN; AZAM, S.; NAKAJIMA, J. Application of a simple ceramic filter to membrane bioreactor. **Desalination**, v. 276, p. 272–277, 2011.

HEREDIA, J. B.; MARTÍN, J. S.; Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant agent. **Desalination**, v. 249, p. 353-358, 2009.

HEREDIA, J. B.; MARTÍN, J. S.; MUNOZ, M. C. G. New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies. **Chemical Engineering Journal**, n. 162, p. 1019–1025, 2010.

HERMIA, J. Constant Pressure Blocking Filtration Laws - Application To Power-Law Non-Newtonian Fluids. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, v. 60, p. 183–187, 1982.

JIANG, S.; ZHANG, Y.; ZHAO, F.; YU, Z.; ZHOU, X.; CHU, H. Impact of transmembrane pressure (TMP) on membrane fouling in microalgae harvesting with a uniform shearing vibration membrane system. **Algal Research**, n. 35, p.

613–623, 2018.

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.

KOYANDE, A. K.; CHEW, K. W.; RAMBABU, K.; TAO, Y.; CHU, D.; SHOW, P. Microalgae: A potential alternative to health supplementation for humans. **Food Science and Human Wellness**, n. 1, 2012.

LABVIRTUAL – Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos – Universidade de Coimbra. Disponível em: <[http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=206&id=57&option=com\\_content&task=view](http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=206&id=57&option=com_content&task=view)>. Acesso em 02/08/2018.

L I, Q.; ELIMELECH, M. Organic Fouling and Chemical Cleaning of Nanofiltration Membranes: Measurements and Mechanisms. **Environmental Science & Technology**, vol. 38, no. 17, 2004.

LOURENÇO, S. O. **Cultivo de microalgas marinhas: Princípios e aplicações**. São Carlos: Rima, 2006.

MALLICK, N., BAGCHI, S. K., KOLEY, S., SINGH, A. Progress and Challenges in Microalgal Biodiesel Production. **Frontiers in Microbiology**, v. 07, 2016.

MARTÍN, J. S.; VELASCO, M. G.; HEREDIA, J. B. *Acacia mearnsii* de Wild Tannin-Based Flocculant in Surface Water Treatment. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, n. 29, p. 119–135, 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.

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

NAÇÕES UNIDAS BRASIL, 2018. Disponível em: (<https://nacoesunidas.org/fao-fome-aumenta-no-mundo-e-afeta-821-milhoes-de-pessoas/>). Acesso em 6/02/2019.

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.

NOBLE, R. D., STERN, S. A. **Membrane Separations Technology: Principles and Applications**, v. 2. Amsterdam: Elsevier Science, 1999.

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.

OCHANDO-PULIDO, J. M.; STOLLER, M. Kinetics and boundary flux optimization of integrated photocatalysis and ultrafiltration process for two-phase vegetation and olive washing wastewaters treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p.387–395, 2015.

OCHANDO-PULIDO, J. M.; STOLLER, M.; MARTINEZ-FEREZ, A. Boundary flux modelling for purification optimization of differently pretreated agro-industrial wastewater with nanofiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 193, p. 147–154, 2018.

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.

SALIM, S., BOSMA, R., VERMUE, M. H., WIFFELS, R. H. Harvesting of microalgae by bio-flocculation, **J Appl Phycol**, v. 23, p.849–855, 2011.

QIN, G.; LÜ, X; WEI, W.; LI, J.; CUI, R.; HU, S. Microfiltration of kiwifruit juice and fouling mechanism using fly-ash-based ceramic membranes. **Food and Bioproducts Processing**, v. 96, p. 278–284, 2015.

SANDIP, A., SMITH, V. H., FADDIS, T. N. An experimental investigation of Microalgal dewatering efficiency of belt filter system. **Energy Reports**, 1, 169–174. 2015.

SANTOS, B. **Estratégias para aumentar a produtividade de biomassa de microalgas com carbono orgânico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2016.

SHI, W., ZHU, L., CHEN, QIUWEN, C., LU, J., PAN, G., HU, L., YI, Q. Synergy of flocculation and flotation for microalgae harvesting using aluminium electrolysis. **Bioresource Technology**, 233, 127–133. 2017.

SILVA, a. G., CARTER, R., MERSS, F. L. M., CORREA, D., VARGAS, J. C., MARIANO, A. B., ORDONEZ, J. C., SCHERER, M. D. Life cycle assessment of biomass production in microalgae compact photobioreactors. **Global Change Biology Bioenergy**, 7, 184–194. 2015.

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.

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.

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, 2006.

VEILLETTE, M., CHAMOUMI, M., NIKIEMA, J., FAUCHEUX, N., HEITZ, M. Production of Biodiesel from Microalgae. **Advances in Chemical Engineering**, p. 245-268, 2012.

WICAKSANA, F.; FANE, A. G.; PONGPAIROJ, P.; FIELD, R. Microfiltration of algae (*Chlorella sorokiniana*): Critical flux, fouling and Transmission. **Journal of Membrane Science**, p. 387– 388, 2012.

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

ZHENG, Y.; ZHANG, W.; TANG, B.; DING, J.; ZHENG, Y.; ZHANG, Z. Membrane fouling mechanism of biofilm-membrane bioreactor (BF-MBR): Pore blocking model and membrane cleaning. **Bioresource Technology**, n. 250, p. 398–405, 2018.