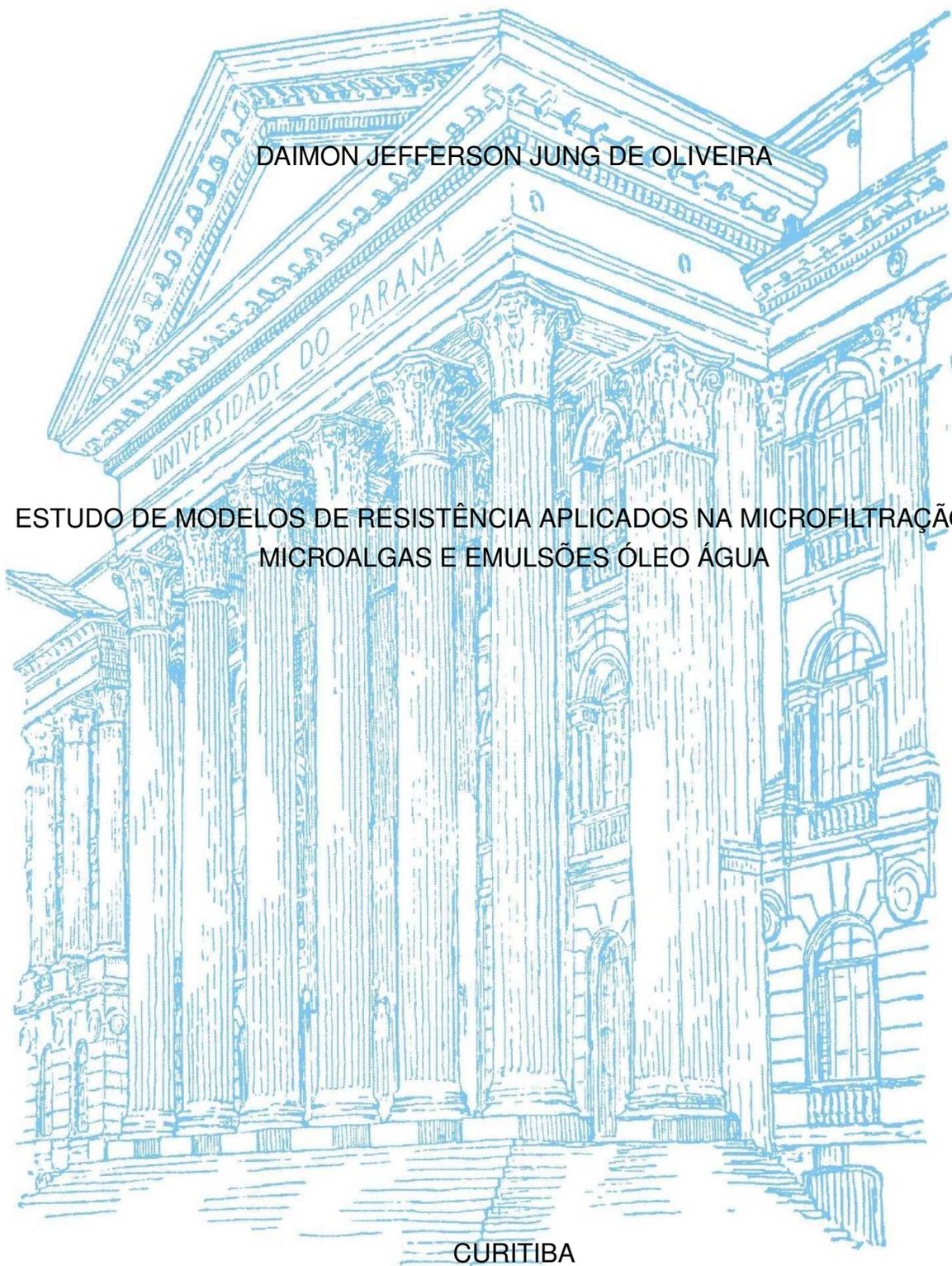


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DAIMON JEFFERSON JUNG DE OLIVEIRA

ESTUDO DE MODELOS DE RESISTÊNCIA APLICADOS NA MICROFILTRAÇÃO DE
MICROALGAS E EMULSÕES ÓLEO ÁGUA



CURITIBA

2021

DAIMON JEFFERSON JUNG DE OLIVEIRA

ESTUDO DE MODELOS DE RESISTÊNCIA APLICADOS NA MICROFILTRAÇÃO DE
MICROALGAS E EMULSÕES ÓLEO ÁGUA

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

Orientador: Prof. Dr. Rafael Bruno Vieira

Coorientador: Prof. Dr. Cícero Naves de Ávila Neto

CURITIBA

2021

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

O48e

Oliveira, Daimon Jefferson Jung de
Estudo de modelos de resistência aplicados na microfiltração de
microalgas e emulsões óleo água [recurso eletrônico] / Daimon Jefferson
Jung de Oliveira. – Curitiba, 2021.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2021.

Orientador: Rafael Bruno Vieira – Coorientador: Cícero Naves de Ávila
Neto

1. Algas. 2. Microalgas. 3. Petróleo. 4. Filtros e filtração. 5. Filtração por
membranas. I. Universidade Federal do Paraná. II. Vieira, Rafael Bruno. III.
Ávila Neto, Cícero Naves de. IV. Título.

CDD: 579.8

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



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

No dia vinte e nove de abril de dois mil e vinte e um às 14:00 horas, na sala Microsoft Teams, Plataforma online, em função do teor da portaria 754/Reitoria - UFPR, foram instaladas as atividades pertinentes ao rito de defesa de dissertação do mestrando **DAIMON JEFFERSON JUNG DE OLIVEIRA**, intitulada: **Estudo de modelos de resistência aplicados na microfiltração de microalgas e emulsões óleo água**, sob orientação do Prof. Dr. RAFAEL BRUNO VIEIRA. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: RAFAEL BRUNO VIEIRA (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), DIEGO ANDRADE LEMOS (UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO), FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ). A presidência iniciou os ritos definidos pelo Colegiado do Programa e, após exarados os pareceres dos membros do comitê examinador e da respectiva contra argumentação, ocorreu a leitura do parecer final da banca examinadora, que decidiu pela APROVAÇÃO. Este resultado deverá ser homologado pelo Colegiado do programa, mediante o atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca dentro dos prazos regimentais definidos pelo programa. A outorga de título de mestre está condicionada ao atendimento de todos os requisitos e prazos determinados no regimento do Programa de Pós-Graduação. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, RAFAEL BRUNO VIEIRA, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos demais membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 29 de Abril de 2021.

Assinatura Eletrônica

29/04/2021 16:32:18.0

RAFAEL BRUNO VIEIRA

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

29/04/2021 16:33:04.0

DIEGO ANDRADE LEMOS

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO)

Assinatura Eletrônica

29/04/2021 16:32:33.0

FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA QUÍMICA
- 40001016056P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **DAIMON JEFFERSON JUNG DE OLIVEIRA** intitulada: **Estudo de modelos de resistência aplicados na microfiltração de microalgas e emulsões óleo água**, sob orientação do Prof. Dr. RAFAEL BRUNO VIEIRA, que após terem inquirido o aluno e realizada 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, 29 de Abril de 2021.

Assinatura Eletrônica

29/04/2021 16:32:18.0

RAFAEL BRUNO VIEIRA

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

29/04/2021 16:33:04.0

DIEGO ANDRADE LEMOS

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO)

Assinatura Eletrônica

29/04/2021 16:32:33.0

FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Rua Cel. Francisco Heráclito dos Santos, s/nº - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 81531-980 - Tel: (41) 3361-3590 - E-mail: ppgeq@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 90261

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 90261

Agradecimentos

Quero agradecer, primeiramente, à minha mãe, Adriana, e o meu avô, Milton. Agradeço, também, meu padrasto, Fernando, e o meu irmão, Matheus. Todo o apoio dedicado por vocês ao longo da minha vida foi imprescindível para as minhas vitórias e para me reerguer após as derrotas.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Rafael B. Vieira, por toda a paciência, dedicação e todos os ensinamentos.

Agradeço ao Prof. Dr. Fernando Voll, pela imensa ajuda com os modelos matemáticos e a rotina computacional para suas resoluções.

Agradeço ao Klebson e a Heloísa, por todo o companheirismo e amizade.

Agradeço ao Walderson e a Lorena, por todas as conversas e histórias.

E por último, mas não menos importante, eu gostaria agradecer a mim.

*“É necessário sempre acreditar que o sonho é possível
Que o céu é o limite e você, truta, é imbatível
Que o tempo ruim vai passar, é só uma fase
Que o sofrimento alimenta mais a sua coragem
(A vida é desafio, Racionais Mc's)*

RESUMO

As microalgas apresentam um grande potencial de mercado tendo em vista a possível aplicabilidade de sua biomassa. Seu potencial biotecnológico consiste de lipídeos, proteínas, carboidratos, pigmentos, vitaminas e ácidos graxos. Contudo, uma série de adversidades ainda precisam ser superadas para o desenvolvimento dessa tecnologia. Uma das dificuldades consiste em separar a biomassa. Em virtude disso, a separação da biomassa representa uma parcela enorme dos custos de produção. Visando um melhor custo-benefício verificou-se a combinação das técnicas de floculação e processos de separação por membranas. Contudo, outro processo importante em que se utiliza os processos de separação por membranas consiste na separação de emulsões de óleo-água. Nesse tipo de solução, o óleo apresenta-se emulsificado em minúsculas gotículas. Esse fator, aliado à grande produção desse efluente durante os processos, apresenta um dos maiores problemas para a indústria. Porém faz-se necessário também a modelagem e simulação do processo. Para isso, utilizou-se os dados obtidos em pesquisas anteriores. Para a filtração de microalgas utilizou-se duas membranas distintas (Alfa e Beta) concentrações de 20 e 60 mg L⁻¹, com e sem floculantes, em meio ácido (pH = 4) e neutro (pH = 7) e diferentes pressões transmembrana (0,3; 0,7 e 1,0 bar). Para a filtração das emulsões óleo-água utilizou-se pressões transmembrana de (0,4; 0,6 e 0,8 bar). A avaliação das cinéticas demonstraram decaimento do fluxo com o decorrer da operação sendo mais abrupto no início. Verificou-se que para os ensaios de filtração de microalgas as resistências demonstraram-se mais acentuadas para os casos em meio ácido, concentrações elevadas e sem o uso de floculantes. Para a microfiltração das emulsões a resistência mais elevada se deu com a utilização de pressão transmembrana de 0,6 bar. A modelagem do processo demonstrou que o principal mecanismo de resistência à transferência de massa consistiu da formação da torta. Verificou-se boa concordância entre os dados experimentais e os obtidos através da simulação, com coeficiente de determinação superior a 0,957. A comparação entre os valores do coeficiente de resistência para a membrana A demonstrou que para os experimentos à baixa concentração em meio ácido ocorre uma maior diminuição da superfície da membrana. Comparando-se os coeficientes de resistência obtidos à partir das filtração de microalgas com as da emulsão óleo-água, verificou-se que a filtração de microalgas apresenta uma maior deposição de partículas na superfície da membrana.

Palavras-chave: Modelagem. Simulação. Microfiltração. Microalgas. Petróleo.

ABSTRACT

Microalgae have great market potential due its possible applicability of their biomass. Its biotechnological potential consists of lipids, proteins, carbohydrates, pigments, vitamins and fatty acids. However, a series of adversities have yet to be overcome for the development of this technology. One of the difficulties is to separate biomass. As a result, the separation of biomass represents a huge share of production costs. Aiming at a better cost-benefit, the combination of flocculation techniques and membrane separation processes was verified. However, another important process using membrane separation processes is the separation of oil-water emulsions. In this type of solution, the oil is emulsified as little droplets. This factor, combined with the large production of this wastewater during the processes, presents one of the biggest problems for the industry. However, it is also necessary to model and simulate the process. For this, we used the data obtained in previous research. For the filtration of microalgae, two different membranes (A and B) were used, with concentrations of 20 and 60 mg L⁻¹, with and without flocculants, in acidic (pH = 4) and neutral (pH = 7) and different transmembrane pressures (0.3; 0.7 and 1.0 bar). For the filtration of oil-water emulsions, transmembrane pressures of (0.4; 0.6 and 0.8 bar) were used. The evaluation of kinetics showed a decline in flow with the course of the operation being more abrupt at the beginning. It was found that for the microalgae filtration tests the resistances were more pronounced for the cases in acidic medium, high concentrations and without the use of flocculants. For the microfiltration of emulsions, the highest resistance occurred with the use of 0.6 bar transmembrane pressure. The modeling of the process demonstrated that the main mechanism of resistance to mass transfer consisted of the formation of the cake. There was a good agreement between the experimental data and those obtained through simulation, with a determination coefficient greater than 0.957. The comparison between the values of the resistance coefficient for membrane B1 showed that for experiments with low concentration in acid medium there is a greater decrease in the membrane surface. Comparing the resistance coefficients obtained from the microalgae filtration with those of the oil-water emulsion, it was found that the microalgae filtration shows a greater deposition of particles on the membrane surface.

Keywords: Modeling. Simulation. Microfiltration. Microalgae. Petroleum.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Esboço do processo de separação por membranas	17
FIGURA 2 – Representação esquemática da filtração convencional.	21
FIGURA 3 – Representação esquemática da filtração em regime tangencial (<i>cross-flow</i>).	21
FIGURA 4 – Comportamento do fluxo do processo em relação à pressão transmembrana aplicada.	23
FIGURA 5 – Classificação de membranas baseadas no material precursor.	25
FIGURA 6 – Classificação de membranas baseadas na estrutura e morfologia.	26
FIGURA 7 – Representação esquemática de um membrana cerâmica anisotrópica	27
FIGURA 8 – Efeito dos mecanismos resistivos no fluxo do permeado em função do tempo durante operação em escoamento tangencial.	32
FIGURA 9 – Gradiente de concentração formado na superfície das membranas durante operação em escoamento tangencial.	33
FIGURA 10 – Representação esquemática dos mecanismos de <i>fouling</i>	34
FIGURA 11 – Resistências à transferência de massa de processos de separação por membranas.	39
FIGURA 12 – Diferentes estruturas apresentadas pelas algas.	44
FIGURA 13 – Estrutura e ciclo de vida de uma microalga verde flagelada, com ênfase nos ciclos reprodutivos sexuais e assexuais.	45
FIGURA 14 – Representação esquemática do interior da organela cloroplasto.	46
FIGURA 15 – Fluxos absolutos do permeado para o processo de microfiltração de microalgas para a membrana Alfa.	58
FIGURA 16 – Fluxos absolutos do permeado para o processo de microfiltração de microalgas para a membrana Beta.	59
FIGURA 17 – Fluxos normalizados do permeado para o processo de microfiltração de microalgas para a membrana Alfa.	59
FIGURA 18 – Fluxos normalizados do permeado para o processo de microfiltração de microalgas para a membrana Beta.	60
FIGURA 19 – Fluxos absolutos do permeado para o processo de microfiltração da emulsão óleo-água para a membrana Beta em diferentes pressões transmembrana.	61

FIGURA 20 – Fluxos absolutos do permeado para o processo de microfiltração de microalgas para a membrana Beta em diferentes pressões transmembrana.	61
FIGURA 21 – Fluxos normalizados do permeado para o processo de microfiltração da emulsão água-óleo para a membrana Beta em diferentes pressões transmembrana.	62
FIGURA 22 – Fluxos normalizados do permeado para o processo de microfiltração de microalgas para a membrana Beta em diferentes pressões transmembrana.	63
FIGURA 23 – Gráficos em barras referentes as resistências devido ao <i>fouling</i> com relação à pressão transmembrana para a membrana Beta ao final do processo de microfiltração.	66
FIGURA 24 – Efeito da concentração das soluções de microalgas na resistência devido ao <i>fouling</i> das membranas ao final do processo de microfiltração.	66
FIGURA 25 – Gráfico em barras demonstrando o efeito do uso de flocculantes na resistência devido ao <i>fouling</i> das membranas ao final do processo de microfiltração.	67
FIGURA 26 – Gráficos em barras relacionando o efeito do potencial hidrogeniônico na resistência devido ao <i>fouling</i> ao final do processo de microfiltração	68
FIGURA 27 – Efeito da concentração das microalgas no fluxo estacionário normalizado do processo.	70
FIGURA 28 – Efeito do uso de flocculantes no fluxo estacionário normalizado do processo.	71
FIGURA 29 – Efeito do potencial hidrogeniônico no fluxo estacionário normalizado do processo.	71
FIGURA 30 – Efeito da pressão transmembrana no fluxo estacionário normalizado do processo.	72
FIGURA 31 – Modelagem do processo de microfiltração das soluções de microalgas e emulsões de óleo-água, sob diferentes condições, para ambas as membranas cerâmicas.	73
FIGURA 32 – Comparação entre os efeitos do potencial hidrogeniônico e concentração no coeficiente de resistência da membrana Beta.	74
FIGURA 33 – Comparação entre os coeficientes de resistência da membrana B para as soluções de microalgas e emulsões óleo-água.	75

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Marcos científicos relacionados aos processos por membranas.	16
TABELA 2 – Desenvolvimento técnico de processos por membranas.	17
TABELA 3 – Processos de separação por membranas.	18
TABELA 4 – Comparação entre membranas orgânicas e inorgânicas.	28
TABELA 5 – Algumas das aplicações industriais das membranas cerâmicas.	29
TABELA 6 – Efeitos da adição de fosfato natural nas características da membrana cerâmica sinterizada a 1100 °C.	30
TABELA 7 – Características da alimentação e do permeado das soluções utilizadas no teste de filtração.	30
TABELA 8 – Métodos de fabricação de membranas cerâmicas.	31
TABELA 9 – Métodos de separação de microalgas.	49
TABELA 10 – Planejamento experimental referente a modelagem do processo de microfiltração	57
TABELA 11 – Dados de resistência para a membrana Alfa obtidos de acordo com os dados de microfiltração de microalgas.	64
TABELA 12 – Dados de resistência para a membrana Beta obtidos de acordo com os dados de microfiltração de microalgas.	64
TABELA 13 – Dados de resistência para a membrana Beta obtidos de acordo com os dados de microfiltração da emulsão óleo-água.	65
TABELA 14 – Parâmetros obtidos à partir do modelo de formação de torta.	69
TABELA 15 – Resultados obtidos para o modelo de bloqueio intermediário de poros ($n = 1$).	89
TABELA 16 – Resultados obtidos para o modelo de bloqueio padrão de poros ($n = 1,5$).	90
TABELA 17 – Resultados obtidos para o modelo de bloqueio completo de poros ($n = 2$).	91

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	OBJETIVO GERAL	15
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	16
2.1.1	Microfiltração e Ultrafiltração	19
2.1.2	Regimes de Operação	20
2.1.3	Membranas	24
2.1.3.1	Classificação	25
2.1.3.2	Membranas cerâmicas	27
2.2	FENÔMENOS RESISTIVOS QUE LIMITAM O FLUXO DO PERMEADO	32
2.2.1	Polarização Por Concentração	33
2.2.2	<i>Fouling</i>	34
2.3	PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A FILTRAÇÃO	36
2.4	MODELOS DE TRANSPORTE PARA PROCESSOS À GRADIENTE DE PRESSÃO	37
2.4.1	Modelo das Resistências	38
2.4.2	Modelos de Bloqueio de Poros	41
2.5	ALGAS	43
2.5.1	Potencial Biotecnológico	46
2.5.2	Métodos de Separação da Biomassa	48
2.5.3	Floculação	49
2.6	PETRÓLEO	50
2.6.1	Compostos Constituintes	51
2.6.2	Visão Geral Sobre os Resíduos Gerados	51
2.6.3	Fontes de Resíduos	51
2.6.3.1	Resíduos de perfuração	52
2.6.3.2	Resíduos associados	52
2.6.3.3	Água produzida	52
3	MATERIAIS E MÉTODOS	54
3.1	MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO	54

		13
3.2	MODELOS MATEMÁTICOS UTILIZADOS	54
3.2.1	Modelo das Resistências	55
3.2.2	Modelos de Bloqueio de Poros	55
3.3	DADOS DE MICROFILTRAÇÃO UTILIZADOS	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
4.1	FLUXO DO PERMEADO DURANTE ENSAIO DE MICROFILTRAÇÃO . .	58
4.2	RESISTÊNCIA À TRANSFERÊNCIA DE MASSA	63
4.3	MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO . .	68
5	CONCLUSÃO	76
	REFERÊNCIAS	77
	APÊNDICES	88
	APÊNDICE A RESULTADOS DA MODELAGEM	89
A.1	RESULTADOS OBTIDOS PARA OS PARÂMETROS REFERENTES À MODELAGEM UTILIZANDO-SE OS MODELOS DE BLOQUEIO PADRÃO, BLOQUEIO INTERMEDIÁRIO E BLOQUEIO COMPLETO DE POROS . .	89

1 INTRODUÇÃO

As diferentes indústrias, distribuídas pelos mais diversos setores, podem gerar efluentes de características relativamente distintas. Esses efluentes podem conter íons de metais pesados, compostos orgânicos, nutrientes, corantes, pesticidas e tantos outros compostos tóxicos. Como resultado, torna-se necessário o tratamento desses efluentes de maneira eficiente (SAMAEL; GATO-TRINIDAD; ALTAEE, 2018). Nesse contexto, os processos de separação por membranas apresentam-se como uma alternativa vantajosa em relação a outros processos tradicionais de separação. Isso se deve ao fato de que essa técnica possui um baixo consumo energético, dispensa o uso de substâncias potencialmente tóxicas, sua instalação na indústria é relativamente simples, possui elevada seletividade, apresenta a possibilidade de operação contínua e pode ser facilmente combinada com outras técnicas de separação (RAZA et al., 2019; HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006; MULDER, 1996).

Dentre os processos que fazem parte das tecnologias por membranas, pode-se citar a microfiltração. Esta representa um dos processos mais antigos utilizados na indústria. É reportado seu uso nas indústrias farmacêutica, alimentícia e petrolífera. Sua ocorrência consiste em indústrias onde o principal objetivo resume-se a remover elementos indesejados de soluções ou concentrar soluções de interesse (GHALAMI CHOOBAR et al., 2019; MULDER, 1996; RÍOS et al., 2012).

Contudo, uma das grandes desvantagens que impede uma maior utilização desse método consiste no elevado custo das membranas comerciais, principalmente com relação as membranas cerâmicas. Estas são fabricadas à partir de óxidos de zircônio, alumínio, titânio e silício que, em conjunto com as elevadas temperaturas de sinterização, acabam acarretando em um produto final de elevado custo (MESTRE et al., 2019).

Apesar dessa técnica apresentar diversas vantagens, ela também apresenta limitações práticas devido a numerosos fatores que podem ocorrer durante o processo. Dentre esses fatores, pode-se citar a diminuição do fluxo do permeado como o principal inconveniente. Esse fenômeno, que ocorre durante os processos e afeta drasticamente o desempenho da membrana, pode ser causado pelo *fouling* da membrana e/ou polarização por concentração em sua superfície (MULDER, 1996; THOMASSEN et al., 2005; ZHOU; MATTSSON, 2019; SALAHI; ABBASI; MOHAMMADI, 2010; ASADI TASHVIGH; FOULADI-TAJAR; ZOKAEE ASHTIANI, 2015). Dentre esses, o *fouling* consiste no de maior gravidade. Este fenômeno está intimamente ligado à perda irreversível da permeabilidade da mem-

brana (SHI et al., 2014). Ele ocorre principalmente devido à mecanismos de deposição de partículas na superfície e/ou paredes internas dos poros da membrana (ALRESHEEDI; BASU; BARBEAU, 2019). Pode-se citar, dentre esses diferentes mecanismos, o bloqueio de poros, formação de camada gel (SALAH; ABBASI; MOHAMMADI, 2010) e adsorção (SHI et al., 2014).

Visando elucidar as questões relacionadas aos mecanismos influentes no decaimento do fluxo, diversos modelos matemáticos foram desenvolvidos. Estes geram benefícios como a economia de tempo e custo, inerentes à realização de procedimentos experimentais (KAZEMI; SOLTANIEH; YAZDANSHENAS, 2012). Dentre os modelos matemáticos utilizados podemos citar o modelo das resistências e os modelos de bloqueio de poros. O modelo das resistências foi desenvolvido à partir da equação geral da filtração (GUO, H. et al., 2020) e representa o declínio do fluxo do permeado de acordo com as diversas resistências à transferência de massa através da membrana (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006). Por outro lado, os modelos de bloqueio de poros possibilitam o entendimento quanto ao tipo de bloqueio predominante durante o processo de filtração (RAZI; AROUJALIAN; FATHIZADEH, 2012).

Inserido nesse contexto, o presente trabalho visa estimar e estudar os parâmetros influentes nos fenômenos de resistência à transferência de massa do processo de filtração de soluções de microalgas e emulsões óleo-água, bem como verificar o tipo de bloqueio predominante. Para isso, utilizou-se dados obtidos à partir de experimentos realizados por diferentes integrantes do grupo de pesquisa.

1.1 Objetivo Geral

- Realizar a modelagem e simulação dos processos de separação por membranas para soluções de microalgas e emulsões de óleo-água.

1.2 Objetivos Específicos

- Estimar o tipo de bloqueio predominante durante o processo de separação;
- Estimar os parâmetros relacionados ao tipo de bloqueio;
- Verificar a influência das diferentes condições como potencial hidrogeniônico, concentrações e pressões transmembrana no fenômeno de *fouling*.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Os processos de separação por membranas consistem no conjunto de técnicas em que a separação de elementos presentes em solução (gasosa ou aquosa) ocorre sob a influência de uma força motriz através da utilização de uma barreira seletiva (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006). Como método de separação, os processos por membranas são relativamente recentes, com pesquisas em pequena escala datando do século XX. Contudo, há registros de pesquisas e/ou observações, visando a elucidação das propriedades de barreira e outros fenômenos relacionados, datando do século XVIII (MULDER, 1996). A Tabela 1 demonstra alguns dos marcos científicos envolvendo membranas.

TABELA 1 – Marcos científicos relacionados aos processos por membranas. Adaptado de Mulder (1996).

Observações	Osmose: Nollet (1748) Eletrosmose: Reuss (1803), Porret (1846) Diálise: Graham (1861)
Relações	Difusão: Fick (1855) Pressão osmótica: Van 't Hoff (1887) Transporte de eletrólito: Nernst-Planck (1889)
Considerações teóricas	Pressão osmótica: Einstein (1905) Potenciais de membrana: Henderson (1907) Equilíbrio de membrana: Donnan (1911) Osmose anômala: Sollner (1930) Termodinâmica irreversível: Kedem e Katchalsky (1964)
Modelos de transporte	Membranas iônicas: Teorell (1937), Meyer e Sievers (1936) Modelo de poros: Schmid (1950), Meares (1956) Modelo de solução-difusão: Lonsdale (1965)

Um dos principais avanços industriais relacionados à aplicação de processos de separação por membranas diz respeito ao desenvolvimento de membranas assimétricas (anisotrópicas). Verificou-se que incorporação de uma camada densa e fina de separação sobre uma camada suporte possibilitou a melhora da taxa de permeação, tendo em vista que esta é inversamente proporcional à espessura da camada de separação (MULDER, 1996). A Tabela 2 mostra exemplos relacionados ao início do desenvolvimento técnico dos

processos por membranas.

TABELA 2 – Desenvolvimento técnico de processos por membranas. Adaptado de Mulder (1996).

Pequena escala			
Processo	País	Ano	Aplicação
Microfiltração	Alemanha	1920	Laboratório
Ultrafiltração	Alemanha	1930	Laboratório
Hemodiálise	Países Baixos	1950	Rim artificial
Destilação	Alemanha	1981	Concentração de soluções aquosas
Escala industrial			
Processo	País	Ano	Aplicação
Eletrodialise	Estados Unidos	1955	Dessalinização
Osmose reversa	Estados Unidos	1960	Dessalinização de água do mar
Ultrafiltração	Estados Unidos	1960	Concentração de macromoléculas
Separação de gases	Estados Unidos	1979	Recuperação de hidrogênio
Pervaporação	Alemanha/Países Baixos	1982	Desidratação de solventes orgânicos

A força motriz necessária para induzir a permeação através da membrana pode ser gerada por um gradiente de pressão, concentração ou potencial elétrico (ISSAOUI; LIMOUSY, 2018). Como os processos por membranas são, em sua maioria, atérmicos, o gradiente de potencial químico pode ser descrito em termos de gradientes de pressão e de concentração (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006). A Figura 1 mostra o esboço de um processo de separação por membranas.

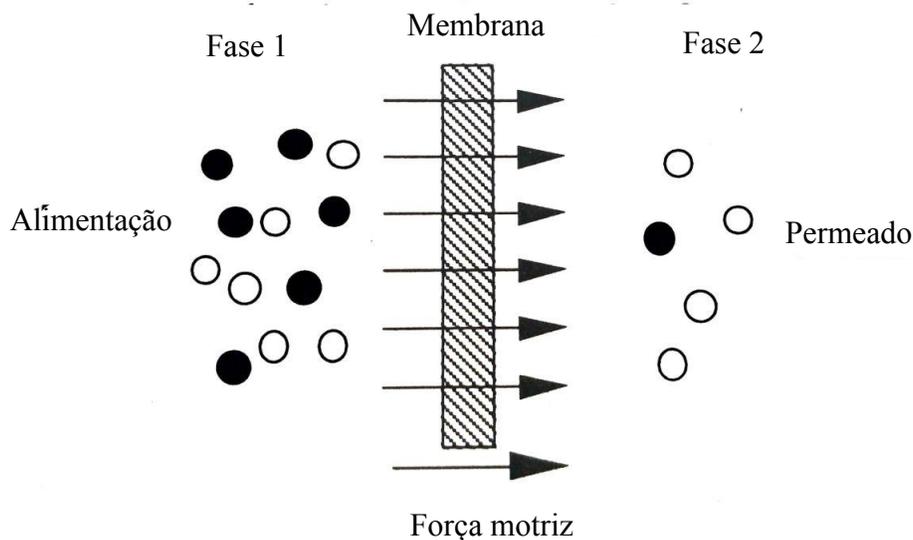


FIGURA 1 – Esboço do processo de separação por membranas. Adaptado de Mulder (1996).

Atualmente os processos de separação por membranas (PSM) estão se tornando importantes em diversas aplicações industriais devido a sua versatilidade (MESTRE et al., 2019). Dentre estas podemos citar as indústrias de comidas e bebidas, metalurgia, celulose e papel, têxtil, farmacêutica, automotiva, biotecnologia e química. Além disso, podemos citar aplicações na área de tratamento de resíduos industriais e domésticos e também em aplicações ambientais (MULDER, 1996). A Tabela 3 ilustra os diferentes tipos de processos de separação por membranas, a força motriz inerente, o retentado e permeado, e algumas de suas aplicações.

TABELA 3 – Processos de separação por membranas. Adaptado de Mulder (1996).

Processo	Força Motriz	Retentado	Permeado	Aplicações
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5 - 2 atm)	Material em suspensão, bactérias. MM > 500000 Da	Água e sólidos dissolvidos	Esterilização bacteriana, Clarificação de vinhos e cervejas
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1 - 7 atm)	Colóides, macromoléculas. MM > 5000 Da	Água, sais solúveis de baixa massa molar	Fracionamento/purificação de proteínas, recuperação de pigmentos/óleos
Nanofiltração (NF)	ΔP (5 - 25 atm)	Moléculas de massa molar média 500 < MM < 2000 Da	Água, sais e moléculas de baixa massa molar	Purificação de enzimas, biorreatores a membrana
Osmose Reversa (OR)	ΔP (15 - 80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água	Dessalinização de águas, desmineralização de água
Diálise (D)	ΔC	Moléculas de massa molar média MM > 5000 Da	Íons e moléculas de baixa massa molar	Hemodiálise, recuperação de hidróxido de sódio
Eletrodiálise (ED)	ΔE	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons.	Concentração de soluções salinas, purificação de águas
Pervaporação (PV)	Pressão de vapor	Líquido menos permeável	Líquido mais permeável	Desidratação de álcoois, eliminação de COV da água

Os processos baseados em membranas apresentam vantagens em relação aos métodos de separação tradicionais. Essas vantagens consistem na eliminação do uso de substâncias que podem apresentar toxicidade, simplicidade de instalação nas indústrias e menor consumo energético (RAZA et al., 2019), seletividade, possibilidade de separação de componentes termolábeis (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006), viabilidade de se operar continuamente e serem combináveis com outros processos de separação, e capacidade de ajuste das propriedades das membranas, sendo estas variáveis (MULDER, 1996).

Assim como os processos de separação demandam energia para efetivamente separar dois ou mais compostos (MULDER, 1996), a baixa exigência energética nos processos de separação por membranas torna-as candidatas ideais na substituição de métodos de separação tradicionais que possuem altas demandas energéticas (RESTREPO-

FLÓREZ MANUEL; MALDOVAN, 2018).

As características referentes a morfologia da membrana e a força motriz aplicada representam parâmetros importantes no mecanismo de transporte majoritário (convecção ou difusão) das diferentes espécies (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006). Além da força motriz, a estrutura e o material da membrana representam os principais fatores que determinam a seletividade e o fluxo, designando o tipo de aplicação (MULDER, 1996).

Em processos que utilizam membranas porosas para separação, a capacidade seletiva está diretamente ligada ao diâmetros dos poros da superfície da membrana e o tamanho das espécies presentes em solução. Este é o caso dos processos de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e diálise. Em função do tipo de força motriz aplicada, o processo pode ser tanto difusivo quanto convectivo. Nos processos de microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração, onde a força motriz é realizada devido ao gradiente de pressão, o fluxo do permeado é principalmente convectivo. Já no caso da diálise, onde a membrana apresenta-se mais densa, a força motriz é um gradiente de concentração e o mecanismo de transporte é de natureza difusiva (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006).

No caso de processos que empregam membranas densas, a capacidade seletiva depende da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana e da difusão das mesmas. Esse é o caso da osmose reversa, pervaporação e permeação de gases. O fluxo do permeado é sempre de característica difusiva, independente do tipo da força motriz aplicada, tendo em vista que membranas densas não apresentam poros próximos à sua superfície em contato com a solução (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006).

A eletrodialise é relativamente diferente dos processos previamente mencionados. Apesar do transporte através dela ocorrer por difusão, a força motriz que gera esse transporte é um gradiente de potencial elétrico. Por este motivo esse processo só pode ser usado quando uma das espécies apresenta carga elétrica (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006).

2.1.1 Microfiltração e Ultrafiltração

As membranas porosas típicas utilizadas no processo de microfiltração possuem diâmetro médio de poro que varia entre 0,05 - 10 μm (MULDER, 1996), o que as confere baixa resistência hidrodinâmica, sendo possível a obtenção de elevadas velocidades de fluxo (10^{-4} - 10^{-2} m s^{-1}) e altas taxas de rejeição, mesmo com a aplicação de baixas pressões transmembrana de operação (<0,35 MPa) (ANIS; HASHAIKEH; HILAL, 2019; CHEW; KILDUFF; BELFORT, 2020).

A microfiltração representa um dos processos de filtração à gradiente de pressão mais antigos e praticados comercialmente, com inúmeras aplicações industriais (ANIS; HASHAIKEH; HILAL, 2019). Pode-se citar algumas dessas aplicações como a separação de emulsões de óleo (LIU et al., 2018), efluentes de lavanderia (GHALAMI CHOOBAR et al., 2019), esterilização e clarificação de bebidas (MULDER, 1996) e concentração de microalgas (RÍOS et al., 2012).

Ultrafiltração é a operação intermediária entre a microfiltração e a nanofiltração. Assim como a microfiltração, esse processo utiliza membranas porosas, com tamanho de poro variando de $0,05\ \mu\text{m}$ à $1\ \text{nm}$, e gradientes de pressão, relativamente mais elevados (MULDER, 1996). Dentre suas inúmeras aplicações, pode-se citar a separação de microalgas (ZHANG; FU, 2018) e remoção de corantes (OUADDARI et al., 2019).

De fato, os processos de microfiltração e ultrafiltração possuem diversas similaridades, tanto no mecanismo de separação quanto na força motriz aplicada (MULDER, 1996). Ambas funcionam de acordo com o mecanismo de exclusão por tamanho, que permite a permeação de partículas menores que o tamanho de poro através da membrana, enquanto que partículas maiores são retidas em sua superfície (NOBLE; STERN, 1995). A grande diferença entre esses dois processos consiste que as membranas utilizadas nos processos de ultrafiltração tendem a ser mais densas, necessitando de uma maior pressão de operação (MULDER, 1996).

2.1.2 Regimes de Operação

Uma das principais características dos processos de separação por membranas consiste no fato de que eles podem ser operados tanto em regime tangencial (*crossflow*) quanto em regime convencional (*dead-end*) (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006). Segundo Noble e Stern (1995), a operação de ultrafiltração é convencionalmente realizada em regime de operação tangencial, enquanto que a microfiltração pode ser realizada de ambas as maneiras.

No método de filtração convencional a corrente de alimentação atravessa a membrana perpendicularmente à sua superfície, e os materiais em suspensão presentes são retidos, obtendo-se um permeado livre destas partículas (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006). É observado que esse método de filtração é mais suscetível à formação da camada gel na superfície da membrana (ELCIK; CAKMAKCI; OZKAYA, 2016), ocasionando na diminuição do fluxo e eficiência da operação com o decorrer do tempo (MULDER, 1996). A Figura 2 representa esquematicamente o processo de filtração convencional.

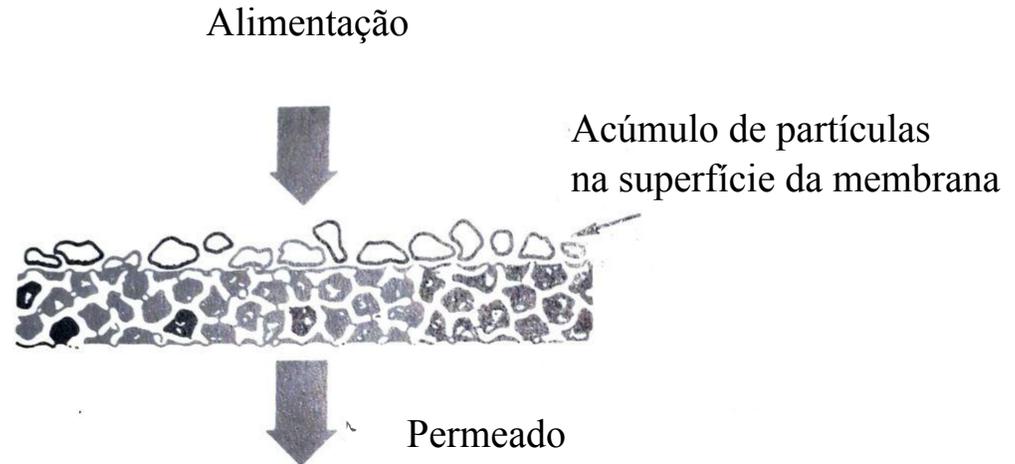


FIGURA 2 – Representação esquemática da filtração convencional (*dead-end*). Adaptado de Noble e Stern (1995).

Visando reduzir os efeitos relacionados ao acúmulo de partículas na superfície o máximo possível, os processos por membranas são geralmente operados de maneira tangencial (MULDER, 1996). Neste modo, a corrente de alimentação passa paralelamente à superfície da membrana, e as partículas retidas podem ser reciclados de volta ao tanque de alimentação e recirculados no sistema (NATARAJ et al., 2008), permitindo uma maior remoção destas (NOBLE; STERN, 1995). A Figura 3 representa esquematicamente o processo de filtração tangencial.

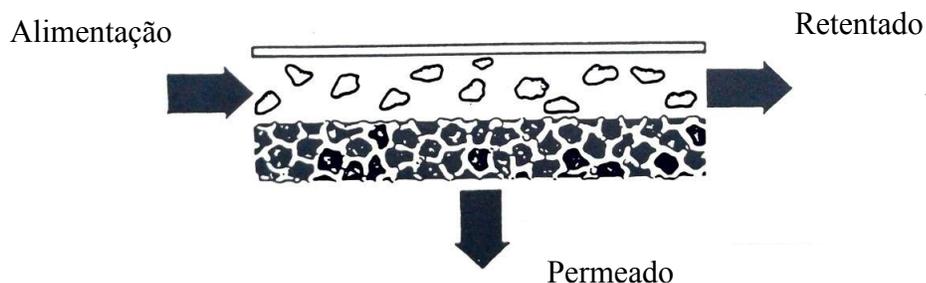


FIGURA 3 – Representação esquemática da filtração em regime tangencial (*crossflow*). Adaptado de Noble e Stern (1995).

Esse método possui como vantagem o menor acúmulo de material particulado na superfície da membrana, tendo em vista que apenas uma pequena parte do fluxo estará em contato com a superfície da membrana. Essa característica faz com que as

membranas apresentem uma menor tendência ao entupimento em detrimento à filtração convencional (NOBLE; STERN, 1995). O menor acúmulo de material na superfície da membrana, apresentada no método de operação tangencial, aumenta a possibilidade do material particulado, presente na corrente de alimentação, entrar em contato com a superfície da membrana e, com isso, obtém-se melhores propriedades de rejeição (MAH et al., 2014). Contudo, uma das desvantagens inerentes aos processos de filtração à gradiente de pressão, operando tanto em regime tangencial quanto convencional, é que o desempenho do sistema tende a variar com o tempo e, muito comumente, pode ser observado o declínio do fluxo (NOBLE; STERN, 1995).

Esse declínio do fluxo de permeação pode ser causado por mecanismos de concentração por polarização, adsorção, formação de camada gel e entupimento dos poros (NOBLE; STERN, 1995). Tendo em vista que a eficiência do processo é um fator importante na viabilidade econômica, certa ênfase foi direcionada em pesquisas envolvendo as condições operacionais do processo. Em estudos realizados por Elcik, Cakmakci e Ozkaya (2016) e Choi et al. (2005), ambos os autores observaram uma menor tendência à deposição de partículas em velocidades de fluxo tangencial elevadas. Segundo os mesmos, durante a operação de filtração tangencial, partículas grandes apresentaram maiores dificuldades para depositar nos poros devido à presença de uma maior força cisalhante em sua superfície.

Outro fator importante na eficiência dos processos de filtração consiste na pressão transmembrana. É observado que o fluxo de permeação segue uma relação de proporcionalidade com a pressão transmembrana aplicada, onde o incremento da pressão acarreta na elevação do fluxo. Essa relação é verdadeira até o desenvolvimento de um caso limitante, onde o contínuo incremento da pressão deixará de influenciar o fluxo. A Figura 4 mostra os efeitos da pressão transmembrana no fluxo (NOBLE; STERN, 1995).

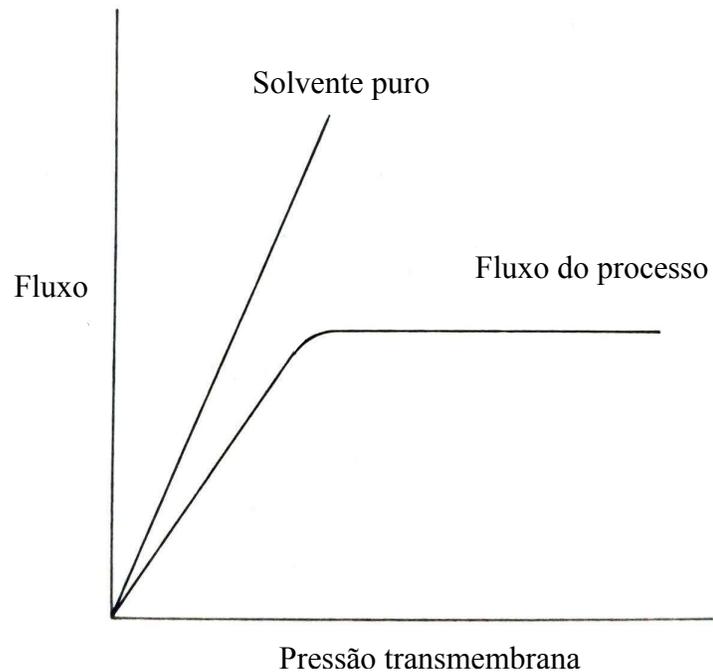


FIGURA 4 – Comportamento do fluxo do processo em relação à pressão transmembrana aplicada. Adaptado de Noble e Stern (1995).

Na pesquisa realizada por Thomassen et al. (2005), foi verificado, junto com a velocidade do fluxo tangencial, a influência da pressão transmembrana no processo de microfiltração de uma cerveja modelo. Os autores verificaram que maiores taxas de fluxo foram obtidas utilizando-se pressões mais elevadas. Contudo, este aumento de pressão gerou uma camada mais espessa de *fouling*, influenciando a eficiência do processo através da rejeição, até mesmo, dos componentes que deveriam permear. Segundo Noble e Stern (1995), esse fenômeno ocorreu devido a formação de uma membrana secundária de solutos polarizados, que fizeram com que a membrana de microfiltração se comportasse como uma membrana de ultrafiltração. A solução para minimizar esse problema, segundo Noble e Stern (1995), consiste em operar com velocidades elevadas de fluxo tangencial e baixas pressões transmembrana.

Como pode ser notado, a diminuição do fluxo do permeado é discutida constantemente nos artigos apresentados. Este é um fenômeno muito comum nos processos em que a força motriz é o gradiente de pressão (MULDER, 1996), e suas causas serão abordadas mais profundamente em tópicos posteriores.

2.1.3 Membranas

Pode-se definir uma membrana como sendo uma interface com permeabilidade seletiva que, sob a influência de uma força motriz, restringirá, total ou parcialmente, a passagem de determinados elementos entre uma fase e outra (ISSAOUI; LIMOUSY, 2018). Tais elementos podem ser metais pesados (ABDULLAH et al., 2019), efluentes industriais (SAJA et al., 2018), compostos fenólicos (RAZA et al., 2019), corantes (OUADDARI et al., 2019), gases (YU et al., 2019), etc. A força motriz é um parâmetro de grande importância nos processos de separação por membranas, tendo em vista que sua variação possui grande impacto no desempenho do processo (WANG; WANG et al., 2019).

As membranas podem assumir diversas características diferentes, podendo ser grossas ou finas, homogêneas ou heterogêneas, o transporte pode ser ativo ou passivo, podem ser naturais ou sintéticas, carregadas ou neutras. Essas diferentes características à que as membranas podem ser moldadas é o que garante sua elevada gama de aplicações em pesquisas ou na indústria (MULDER, 1996).

As membranas possuem a característica de transportar, através de si, um componente mais facilmente do que outros devido às diferenças de propriedades físicas e/ou químicas entre a membrana e os componentes da solução de alimentação (MULDER, 1996). A separação dos elementos através da membrana pode ocorrer por diversos mecanismos, como a exclusão por tamanho, induzida pela presença de poros na membrana (AN et al., 2019) e adsorção de elementos em sua superfície (ZHANG; LIU et al., 2019).

Devido a sua utilização como barreiras seletivas, elas devem apresentar propriedades adequadas relacionadas à morfologia da superfície, em termos de tamanho e estrutura de poro, rigidez e características físico-químicas (BURUGA et al., 2019). Estudos realizados sugerem que o comportamento hidrofóbico/hidrofílico e a carga superficial das membranas possuem grande influência no fenômeno de *fouling* (ALRESHEEDI; BASU; BARBEAU, 2019), enquanto que a estabilidade química e a resistência térmica e mecânica governam a durabilidade sob diferentes condições de operação (BELOUATEK et al., 2005).

Segundo Buruga et al. (2019), as propriedades fundamentais que determinam o desempenho das membranas consistem na taxa de fluxo, seletividade, estabilidade química, resistência térmica e mecânica, tendência a resistir ao processo de *fouling*, adaptabilidade as condições de operação e custo de fabricação. Para Wei et al. (2008), a permeabilidade e o fator de separação são os dois indicativos mais importantes a respeito do desempenho da membrana. Independente do tipo de membrana, propriedades como a permeabilidade a gases e líquidos, bem como sua seletividade são utilizadas como parâmetros característicos dos processos (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006).

2.1.3.1 Classificação

De maneira a obter um melhor entendimento a respeito das membranas, podemos classifica-las de acordo com diversos fatores. A principal classificação diz respeito à sua natureza, sendo divididas entre membranas naturais e sintéticas (MULDER, 1996). Outras maneiras de classificá-las consiste na força motriz, no mecanismo de separação, estrutura e morfologia, e a geometria (BURUGA et al., 2019). A Figura 5 mostra a forma de classificação baseada no material precursor.

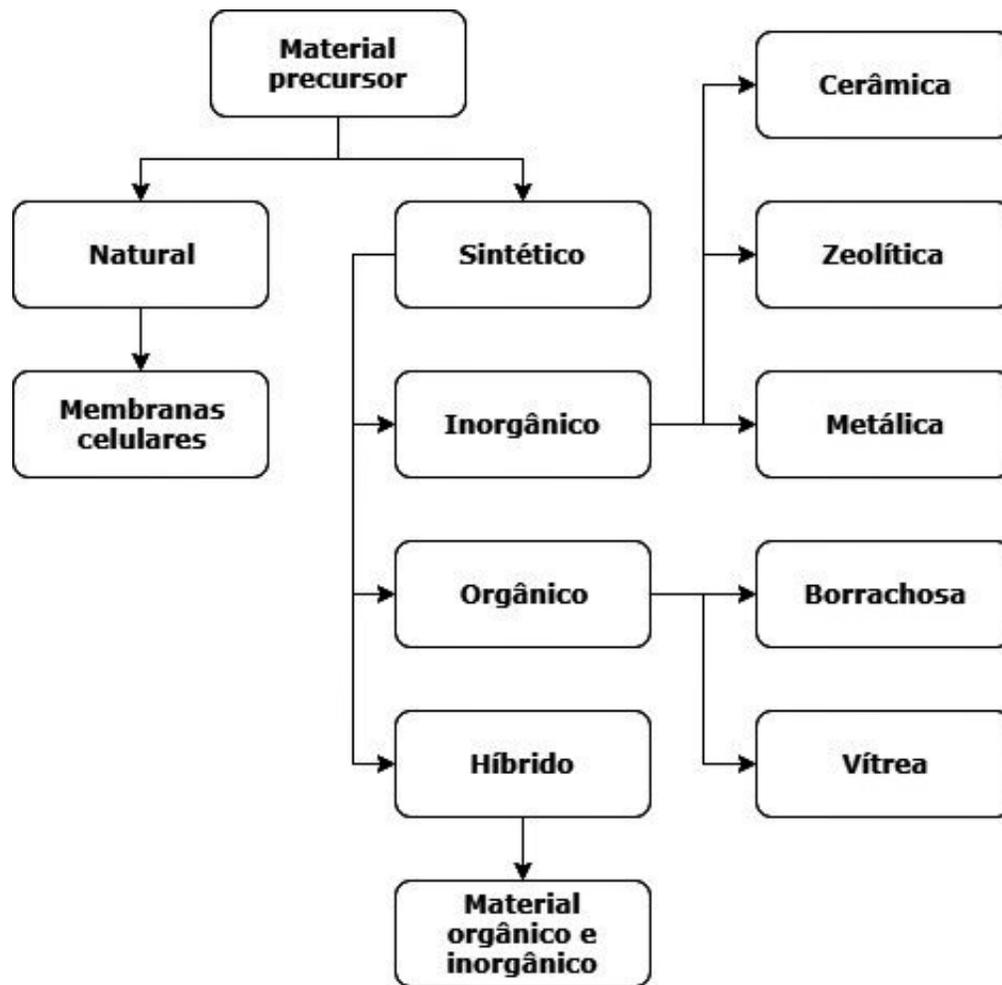


FIGURA 5 – Classificação de membranas baseadas no material precursor. Adaptado de Buruga et al. (2019).

O método de classificação baseado na estrutura e morfologia da membrana também é uma excelente maneira de classificá-las. Esse método apresenta a vantagem de ser bastante representativo, pois a estrutura da membrana determina o mecanismo de separação e conseqüentemente sua aplicação (MULDER, 1996). A Figura 6 mostra a classificação baseada nesse critério.

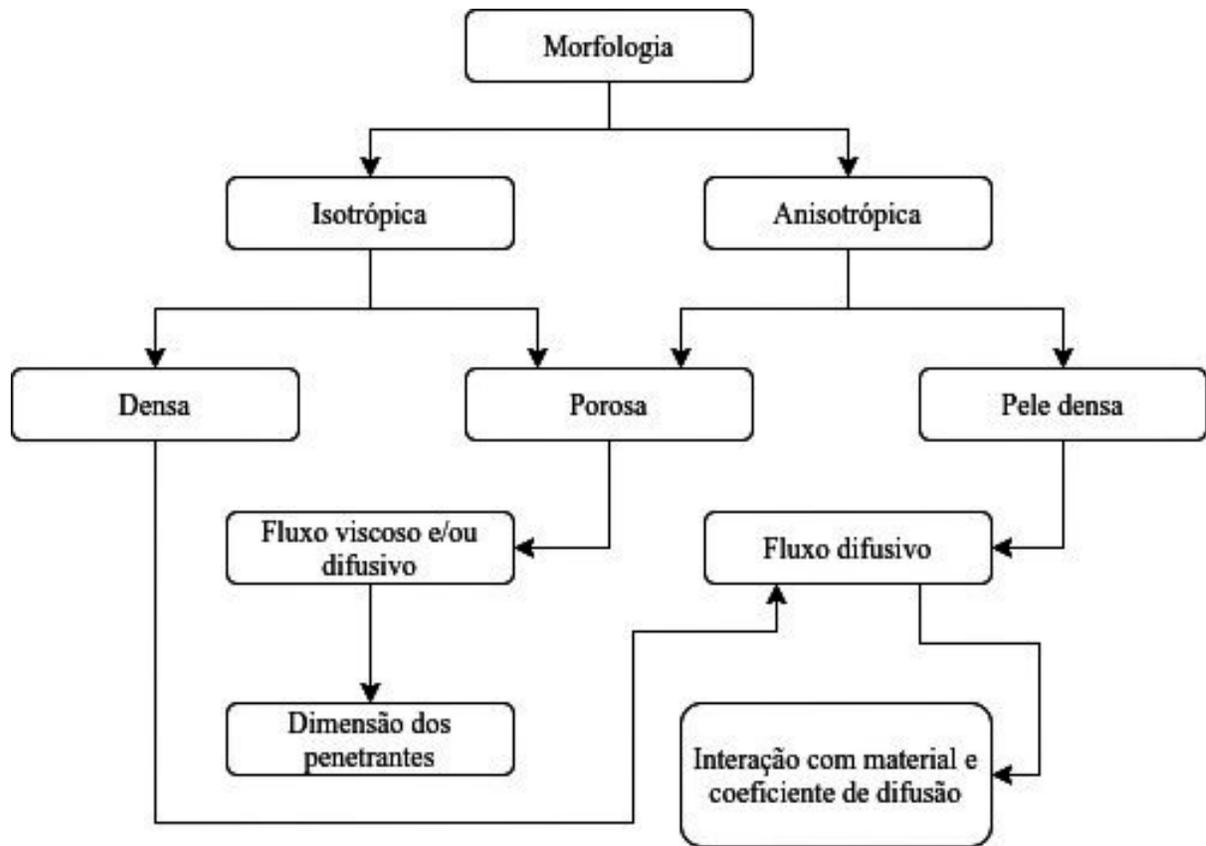


FIGURA 6 – Classificação de membranas baseadas na estrutura e morfologia. Adaptado de Habert, Borges e Nóbrega (2006).

Tanto as membranas densas quanto as porosas podem ser isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas). Membranas isotrópicas apresentam a mesma característica morfológica ao longo de sua espessura, enquanto que as membranas anisotrópicas se caracterizam por uma região muito fina, chamada pele, suportada em uma estrutura porosa. É na região da pele (mais interna) que ocorre a separação dos elementos (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006). A camada suporte (mais externa) tem como função proporcionar resistência mecânica. Algumas membranas podem ter, inclusive, uma camada intermediária, que tem como função vincular a camada externa à camada interna (ISSAOUI; LIMOUSY, 2018). A Figura 7 ilustra uma membrana cerâmica anisotrópica.

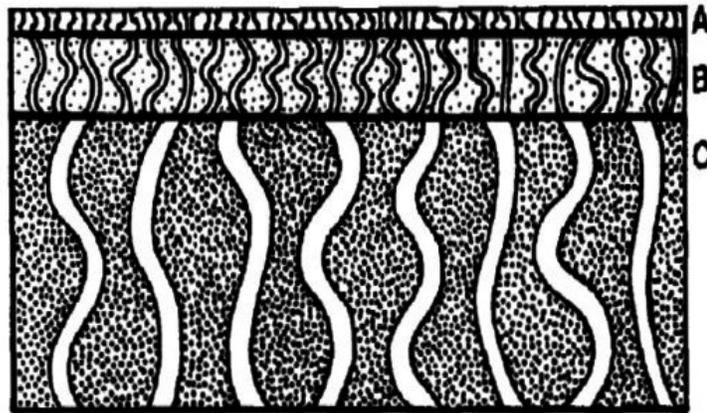


FIGURA 7 – Representação esquemática de um membrana cerâmica anisotrópica onde: (A) camada interna; (B) camada intermediária e; (C) camada externa. Adaptado de Issaoui e Limousy (2018).

Quando ambas as regiões são constituídas por um único material, a membrana é do tipo anisotrópica integral. Caso diferentes materiais sejam empregados na fabricação de cada região, a membrana será do tipo anisotrópica composta (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006).

A utilização de membranas densas nos processos de separação não é tão comum devido a obtenção de baixos fluxos do permeado. Em razão disso, a maioria das membranas densas são fabricadas à partir da deposição de uma camada com poros de tamanho reduzido sobre uma estrutura porosa (BURUGA et al., 2019). Essas membranas são conhecidas como membranas densas compostas. No caso dessas membranas, as características do suporte poroso também devem ser consideradas no momento da fabricação (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006).

2.1.3.2 Membranas cerâmicas

Materiais cerâmicos são formados à partir da combinação de metais com não-metais, na forma de óxidos, nitretos ou carbonetos. As técnicas mais comuns de fabricação dessa classe de membranas são os métodos de sinterização e sol-gel (MULDER, 1996). Comparando-as com as membranas poliméricas, fabricadas a partir de materiais orgânicos, as membranas cerâmicas possuem características superiores quanto a resistência térmica e mecânica, e estabilidade química (KAMOUN; JAMOSSI; RODRÍGUEZ, 2019). Além do mais, espera-se uma vida útil média das membranas cerâmicas em torno de 20 anos, enquanto que para as membranas poliméricas espera-se entre 7 a 10 anos (ALRESHEEDI; BASU; BARBEAU, 2019). A Tabela 4 compara as propriedades das membranas fabricadas

a partir de material orgânico e inorgânico.

TABELA 4 – Comparação entre membranas orgânicas e inorgânicas. Adaptado de Issaoui e Limousy (2018).

	Membranas poliméricas	Membranas cerâmicas
Material	Orgânico	Inorgânico
Características	Rígidas ou flexíveis	Rígidas
Vantagens	Custo-benefício, boa seletividade e fácil processabilidade	Estabilidade química, resistência mecânica e térmica, aguentam limpezas químicas agressivas, podem operar em condições severas, estrutura de poros bem definida e estável e vida útil longa
Desvantagens	Suscetível ao fouling, baixa resistência química, temperatura e pressão de operação limitada e vida útil curta	Frágeis

Segundo Issaoui e Limousy (2018), membranas cerâmicas são termicamente estáveis, possuem excelente tolerância ao potencial hidrogeniônico do meio e podem resistir a temperaturas de operação elevadas. Essas características elevam a vida-útil operacional e diminuem a necessidade constante de limpeza e substituição (ALRESHEEDI; BASU; BARBEAU, 2019). Além do mais, a combinação de propriedades, relacionadas a resistência térmica e mecânica e estabilidade química, permitem sua utilização em processos com fluxo elevado, retrolavagem com altas pressões e métodos agressivos de limpeza, com menor risco de danificá-las (ALRESHEEDI; BASU; BARBEAU, 2019). Devido a essas vantagens apresentadas e variadas possibilidades de aplicações, as membranas cerâmicas vem ganhando cada vez mais espaço (BELOUATEK et al., 2005), sendo preferidas em detrimento às membranas poliméricas em diversas indústrias (MOUIYA et al., 2018).

Como já foi observado em tópicos anteriores, a tecnologia por membranas vem crescendo e encontrando cada vez mais aplicações industriais. Além do mais, membranas cerâmicas não são utilizadas nos sistemas unicamente devido às suas capacidades de filtração, mas também devido às suas capacidades de coagular, precipitar, oxidar e eliminar compostos químicos. Em virtude disso, aplicações e desenvolvimentos impulsionaram o crescimento dessa técnica (ISSAOUI; LIMOUSY, 2018). A Tabela 5 mostra algumas das

aplicações industriais de membranas cerâmicas.

TABELA 5 – Algumas das aplicações industriais das membranas cerâmicas. Adaptado de Issaoui e Limousy (2018)

Indústria	Aplicação
Processamento de alimentos	Clarificação e concentração de partículas suspensas, moléculas e microorganismos dos componentes solúveis
Processamento de laticínios	Concentração do leite e whey e na eliminação de bactérias
Potabilidade de água	Eliminação de precipitados, microorganismos, partículas suspensas, dessalinização
Processamento de sucos	Clarificação e concentração, mantendo as propriedades essenciais

Contudo, a fabricação das membranas cerâmicas é um dos pontos mais importantes. Tanto a escolha dos materiais quanto da técnica influenciam as características que serão obtidas. Dentre os materiais mais utilizados na fabricação das membranas cerâmicas estão os óxidos de alumínio (Al_2O_3), zircônio (ZrO_2), titânio (TiO_2), silício (SiO_2) e combinações desses e de outros materiais (ISSAOUJ; LIMOUSY, 2018). Contudo, em virtude do elevado preço das matérias-primas e da complexidade envolvida na manufatura, as membranas cerâmicas comerciais são relativamente caras (MESTRE et al., 2019). Em razão disso, certa ênfase foi direcionada à fabricação de membranas cerâmicas com matérias-primas mais acessíveis (HUBADILLAH et al., 2018). Com isso, diversos estudos vem demonstrando que matérias-primas mais baratas, como argilominerais naturais, podem ser uma alternativa à utilização de matérias-primas comerciais de alto custo (CHAVES et al., 2013; KHEMAKHEMA; BEN AMAR; LARBOT, 2007).

Na pesquisa realizada por Mouiya et al. (2018), foram fabricadas membranas cerâmicas chatas à partir de argilominerais e componentes que portar-se-ão como formadores de poros devido à queima, ambos encontrados naturalmente. Segundo os autores, o propósito principal deste trabalho foi examinar os efeitos da adição de fosfato natural nas características da membrana. O propósito secundário consistiu em verificar o desempenho da membrana cerâmica fabricada (60% m/m de argila e 40% m/m de fosfato natural) no processo de microfiltração de três efluentes diferentes. A Tabela 6 mostra os efeitos da adição do fosfato natural.

TABELA 6 – Efeitos da adição de fosfato natural nas características da membrana cerâmica sinterizada a 1100 °C. Adaptada de Mouiya et al. (2018).

Fosfato natural (%m)	Porosidade aparente (%)	Resistência a flexão (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Diâmetro médio de poro (μm)
10	4,14	37,44	19,68	1,68	60,06
20	15,6	23,99	17,16	2,04	51,37
40	28,11	17,5	10,97	2,50	40,12

Como pode ser observado na Tabela 6, a adição do agente formador de poros (fosfato natural) beneficiou o aumento da porosidade aparente e da rigidez. Contudo, como era de se esperar, houve a diminuição da resistência mecânica. Para os testes de estabilidade química e filtração os autores selecionaram a membrana contendo 40% de fosfato natural.

Como resultado, foi observado pelos autores que a membrana selecionada mostrou-se quimicamente estável em solução alcalina e apresentou perda mássica de cerca de 7,1% em solução ácida. Segundo os autores, esse fenômeno ocorreu devido ao ataque ácido a fluorapatita derivada do fosfato natural. Nos testes de filtração, cujos resultados estão apresentados na Tabela 7, a membrana selecionada apresentou permeabilidade adequada e viável para a remoção da turbidez dos efluentes.

TABELA 7 – Características da alimentação e do permeado das soluções utilizadas no teste de filtração. Adaptado de Mouiya et al. (2018).

Parâmetros	Efluente A		Efluente B		Efluente C	
	Alimentação	Permeado	Alimentação	Permeado	Alimentação	Permeado
Turbidez (NTU)	760	1,51	120	0,45	725	0,95
pH	10,42	10,04	7,90	7,08	11,56	11,23

Neste momento, abordaremos um pouco mais o processo de fabricação das membranas cerâmicas. Esse processo geralmente ocorre através de três etapas: a primeira etapa consiste na formação de uma suspensão de partículas; a segunda etapa consiste em moldar a suspensão de partículas conforme a geometria desejada; a última etapa consiste no processo de sinterização do precursor da membrana. Posteriormente, visando a alteração da seletividade e/ou outras propriedades presentes, a membrana obtida poderá ser modificada através da utilização de métodos de deposição de camadas (ISSAOUI; LIMOUSY, 2018). A Tabela 8 mostra algumas das técnicas de fabricação de membranas mais utilizadas.

TABELA 8 – Métodos de fabricação de membranas cerâmicas. Adaptado de Issaoui e Limousy (2018).

Método de fabricação	Tipo de membranas	Vantagens
<i>Slip-casting</i>	Várias	Moldar geometrias complexas e formas irregulares, além de obter boa homogeneidade do material
<i>Tape-casting</i>	Planas	Obtenção de boas propriedades de tamanho médio de poro, resistência a fraturas, porosidade e densidade de poros
Prensagem	Planas	Produção rápida, porosidade uniforme e propriedades físicas homogêneas
Extrusão	Tubulares	Permite a obtenção de uma superfície homogênea, livre de macrodefeitos, com boas características de tamanho médio de poro e porosidade

Uma área de interesse dos pesquisadores consiste na elaboração de membranas cerâmicas com elevada porosidade e seletividade. Com isso, diversas pesquisas foram realizadas utilizando-se aditivos que degradam-se durante o processo de sinterização, formando uma rede de poros e complementando os poros gerados pela matriz em si (ISSAOUI; LIMOUSY, 2018; MISRAR et al., 2017).

No trabalho realizado por Alves Xavier et al. (2019), é reportado a utilização de amido e casca de ovo como aditivos, com o intuito de verificar as modificações das propriedades das membranas. Segundo os autores, em altas temperaturas a utilização de carbonato de cálcio como aditivo pode acarretar na formação de metacaulinita e anortita. É observado pelos autores que esses dois compostos tendem a ter efeitos adversos sobre a membrana, onde a formação de anortita acarreta no aumento das propriedades mecânicas da membrana, enquanto que com a formação de metacaulinita espera-se a redução da resistência mecânica e o aumento da porosidade.

Na pesquisa realizada por Misrar et al. (2017), é reportado a utilização de rejeitos orgânicos como aditivos com o intuito de verificar a viabilidade da manufatura de membranas cerâmicas porosas de cordierita. Verificou-se pelos autores a formação de diferentes estruturas cristalinas, algumas devido a reação química entre os óxidos de alumínio e magnésio e outras a partir do material inorgânico presente na argila e dolomita. Foi observado pelos autores que a elevação da temperatura proporcionou o aumento da resistência mecânica, enquanto que a adição de agentes formadores de poros diminuiu a

resistência mecânica e aumentou a porosidade.

2.2 FENÔMENOS RESISTIVOS QUE LIMITAM O FLUXO DO PERMEADO

Um dos principais problemas relacionados aos processos de filtração por membranas consiste no decaimento do fluxo de permeação. Esse fenômeno ocorre devido à mudanças reversíveis e/ou irreversíveis na membrana, causadas principalmente por mecanismos de bloqueio de poros, adsorção, reações químicas, deposição de partículas na superfície da membrana e/ou seus poros (ZHOU; MATTSSON, 2019; KOŁTUNIEWICZ; NOWORYTA, 1995). Com relação ao acúmulo de material, este compromete o desempenho do processo através da alteração da seletividade da membrana e aumento da resistência ao fluxo de permeação (ZHOU; MATTSSON, 2019). Esses fatores apresentam-se de maneira mais severa durante os processos de microfiltração e ultrafiltração, frequentemente reduzindo o fluxo de permeação em cerca de 95% (NOBLE; STERN, 1995). Além disso, do ponto de vista econômico, esses fatores levam ao aumento dos custos operacionais e à necessidade de manutenção frequente no equipamento (TANG et al., 2019). A Figura 8 demonstra esquematicamente o processo relativo à diminuição do fluxo do permeado em decorrência dos fenômenos resistivos.

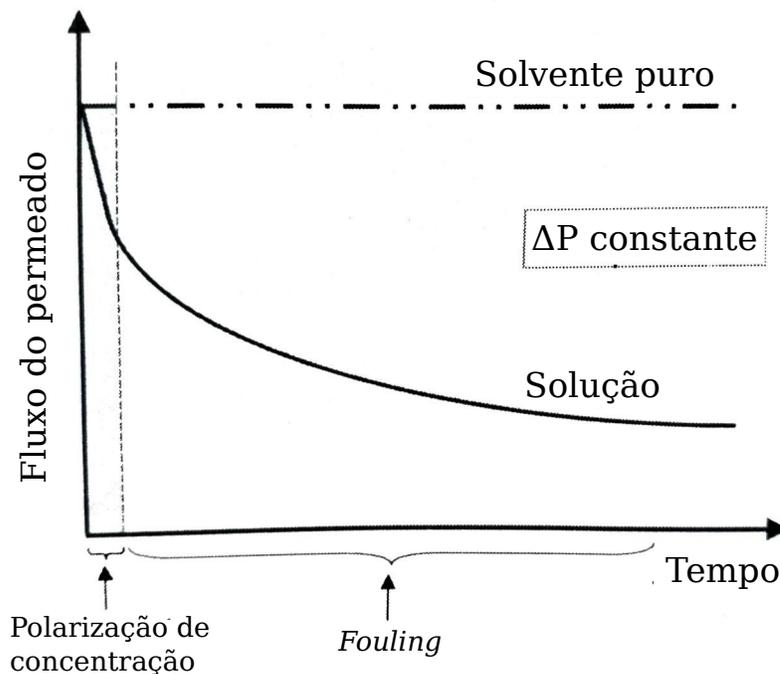


FIGURA 8 – Efeito dos mecanismos resistivos no fluxo do permeado em função do tempo durante operação em escoamento tangencial. Adaptado de Habert, Borges e Nóbrega (2006).

Como pode-se observar, no início da operação ocorre a diminuição abrupta do fluxo seguido de um estado pseudo-estacionário (SALAH; ABBASI; MOHAMMADI, 2010). O declínio inicial severo ocorre como consequência do efeito resistivo devido ao acúmulo de partículas retidas próximas à superfície da membrana (FAIBISH; ELIMELECH; COHEN, 1998). Esse fenômeno é inerente ao processo de separação por membranas (NOBLE; STERN, 1995) e ocorre independentemente do tamanho das partículas na corrente de alimentação e do tipo de regime de filtração, sendo esse fenômeno consequência natural da seletividade (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006). Com o decorrer da operação, o fluxo tenderá a diminuir de maneira mais lenta devido à formação de outros mecanismos resistivos, conhecidos como *fouling* (CHENG et al., 2018). As condições de fluxo pseudo-estacionários são estabelecidas quando ocorre o equilíbrio entre o transporte convectivo das partículas com a soma do fluxo de permeação no sentido da membrana e o transporte retroativo do soluto à partir da superfície da membrana (NOBLE; STERN, 1995).

2.2.1 Polarização Por Concentração

A camada de polarização por concentração ocorre devido a dois diferentes fatores. Primeiro, o transporte convectivo de partículas na direção da superfície da membrana. Segundo, o transporte retroativo das partículas à partir da camada concentrada na superfície da membrana em direção ao seio da solução (ASADI TASHVIGH; FOULADITAJAR; ZOKAEE ASHTIANI, 2015). Como pode ser observado na Figura 9, esse movimento das partículas provoca o surgimento de um gradiente de concentração adjacente à superfície da membrana (MULDER, 1996).

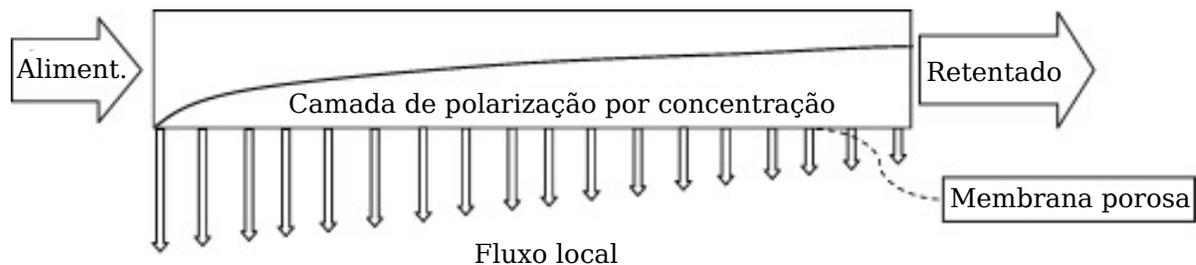


FIGURA 9 – Gradiente de concentração formado na superfície das membranas durante operação em escoamento tangencial. Adaptado de Asadi Tashvigh, Fouladitajar e Zokae Ashtiani (2015).

No decorrer da operação, a concentração de partículas próximas à superfície da membrana tornar-se-á tão elevada que provocará a formação de uma camada gel (MULDER, 1996). Além disso, com o tempo ocorrerá a desestabilização da camada gel formada em virtude da concentração de cargas. Com isso, os elementos presentes iniciarão

um processo de precipitação na superfície da membrana, desenvolvendo o fenômeno de *fouling* (LI et al., 2018) e resultando em um fluxo do permeado menor e de menos qualidade (HACIFAZLIOĞLU et al., 2019). Esse fenômeno é fortemente influenciado pelas condições operacionais hidrodinâmicas e físico-químicas do sistema (FAIBISH; ELIMELECH; COHEN, 1998).

2.2.2 *Fouling*

Uma das principais limitações da utilização de membranas em processos de separação consiste no fenômeno de *fouling*. Esse fenômeno diminui o fluxo do permeado através de mecanismos de deposição de partículas na superfície (*fouling* externo) e/ou nos poros da membrana (*fouling* interno) (ALRESHEEDI; BASU; BARBEAU, 2019). Ao contrário da natureza reversível apresentada pela concentração por polarização, o *fouling* pode causar perda irreversível da permeabilidade da membrana (SHI et al., 2014) e consequentemente gerar uma falha operacional (ZHOU; MATTSSON, 2019). Esse fenômeno pode ocorrer através de diferentes mecanismos, sendo os principais o bloqueio de poros, formação de camada gel (SALAHİ; ABBASI; MOHAMMADI, 2010) e adsorção (SHI et al., 2014). Esses mecanismos são mostrados na Figura 10.

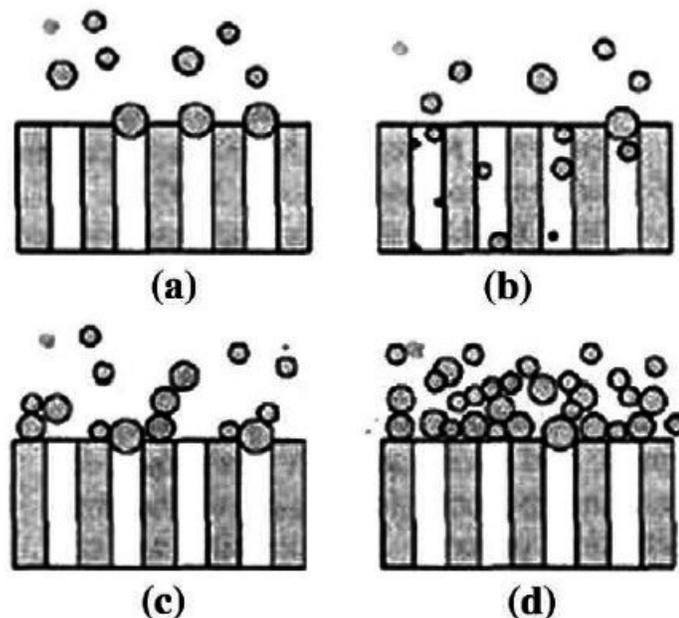


FIGURA 10 – Representação esquemática dos mecanismos de *fouling*. (a) bloqueio completo de poros; (b) bloqueio de poros padrão; (c) bloqueio intermediário; (d) formação de camada gel. Adaptado de Salahi, Abbasi e Mohammadi (2010).

O mecanismo de adsorção ocorre principalmente devido à interações do tipo

Van der Waals, dispersão de London ou ligações de hidrogênio, entre a superfície da membrana e as partículas presentes na corrente de alimentação. Parâmetros como a natureza do material precursor, o tipo e concentração do soluto, a força iônica e o potencial hidrogeniônico, possuem forte influência na extensão do fenômeno (NOBLE; STERN, 1995). Diferentemente das camadas de partículas formadas por forças hidrodinâmicas, as partículas adsorvidas encontram-se mais fortemente ligadas à superfície da membrana em razão de um processo de equilíbrio termodinâmico (SHI et al., 2014). Segundo Bosch e Hewlett (1982), independentemente do tamanho de poro da membrana o fenômeno do fouling pode ocorrer devido ao mecanismo por adsorção.

O bloqueio padrão ocorre quando os materiais particulados presentes na corrente de alimentação são menores do que a entrada dos poros da membrana (SALAH; ABBASI; MOHAMMADI, 2010). Como consequência, essas pequenas partículas entram nos poros da membrana e depositam-se nas paredes dos canais, gradualmente reduzindo seu diâmetro e volume, e ocasionando o selamento dos poros e fouling irreversível (GUO, Y. et al., 2018). O bloqueio completo ocorre quando os materiais particulados presentes na corrente de alimentação são grandes o suficiente para bloquear a entrada dos poros (GHALAMI CHOOBAR et al., 2019). Devido a isso, essas partículas ficarão presas na entrada dos poros e não permearão através da membrana. O bloqueio intermediário ocorre quando as partículas presentes na corrente de alimentação possuem tamanho similar aos poros da membrana (SALAH; ABBASI; MOHAMMADI, 2010). Com isso, a conjectura apresentada é a de que não ocorrerá o bloqueio dos poros e apenas uma parte insignificante do material particulado penetrará a superfície da membrana (GHALAMI CHOOBAR et al., 2019).

A camada gel surge durante a operação como consequência da elevada concentração de partículas depositadas na superfície da membrana. Em outras palavras, a formação da camada gel está intimamente ligada ao fenômeno de concentração por polarização (NOBLE; STERN, 1995). Quanto mais densa a camada gel, maior o declínio do fluxo (SALAH; ABBASI; MOHAMMADI, 2010). Um dos fatores que afetam a formação da camada gel é a dimensão da força compressiva atuante sobre ela. Elevadas forças tendem a formar uma camada gel mais densa e resistente (MATTSSON et al., 2018), necessitando de uma força cisalhante maior para sua remoção (JÖNSSON; JÖNSSON, 1996).

O fenômeno de *fouling* das membranas pode ser dividido em reversível e irreversível, dependendo da resistência apresentada ao processo de limpeza (ALRESHEEDI; BASU; BARBEAU, 2019). O fouling reversível diz respeito à aquele onde as partículas estão fracamente ligadas à membrana, podendo ser removido com certa facilidade nos

processos de limpeza. Entretanto, no fouling irreversível as partículas estão mais fortemente ligadas à superfície da membrana, permanecendo mesmo após os processos de limpeza (PEDERSEN et al., 2018).

Outro parâmetro que convém ser comentado consiste no fluxo crítico. Essa condição diz respeito ao valor de fluxo no qual abaixo deste pode ocorrer um mínimo de *fouling* da membrana, ou até mesmo nenhum, sendo este considerado reversível (EL RAYESS et al., 2011; FIELD et al., 1995). Além disso, na pesquisa realizada por Lewis et al. (2017), os autores verificaram que a utilização de modelos relacionados ao fluxo crítico não apenas previram o impacto do fenômeno de incrustações, como também puderam estabelecer quando mecanismos adicionais de deposição fizeram-se presentes. Contudo, na pesquisa realizada por Ognier, Wisniewski e Grasmick (2004), os autores demonstraram que mesmo com a utilização de fluxos de operação sub-críticos, observou-se a formação gradual de incrustações na membrana em longos períodos de operação, consequentemente diminuindo a eficiência do processo.

A diminuição do fluxo de permeação em decorrência do fenômeno de *fouling* é algo indesejado durante os processos de separação por membranas. Em virtude disso, diversas pesquisas foram realizadas com o objetivo de entender um pouco mais as condições que influenciam esse fenômeno (KAYA et al., 2019). Podemos citar alguns dos fatores observados como sendo as características do regime de fluxo (ZHOU; MATTSSON, 2019; FIELD et al., 1995; LEWIS et al., 2017), estrutura e propriedades da membrana e de sua superfície (PEDERSEN et al., 2018; SALAHI; ABBASI; MOHAMMADI, 2010), seu material precursor (ALRESHEEDI; BASU; BARBEAU, 2019) e propriedades da corrente de alimentação (YAN et al., 2019; NATARAJ et al., 2008).

2.3 Parâmetros que Influenciam a Filtração

Segundo Pedersen et al. (2018), as características de hidrofiliicidade da superfície da membrana apresentam um papel importante na dimensão do *fouling*. Nas membranas com superfície hidrofílica ocorrerá a formação de uma fina camada de água em sua superfície, que inibirá a adesão de partículas apolares através de interações intermoleculares. É dito por Noble e Stern (1995) que membranas poliméricas hidrofóbicas possuem uma maior tendência à sofrer com incrustações por moléculas orgânicas. Alresheedi, Basu e Barbeau (2019) também reportam a susceptibilidade do fenômeno de *fouling* com relação ao material precursor da membrana.

Segundo Pedersen et al. (2018), a determinação do potencial zeta e da hidrofiliicidade da superfície são parâmetros importantes na caracterização das membranas. O

potencial zeta da superfície da membrana fornece informações à respeito das possíveis atrações e repulsões eletrostáticas entre a superfície da membrana e os elementos presentes na corrente de alimentação. A determinação desse parâmetro permite a designação de membranas com características adequadas a correntes específicas de alimentação, de modo a obter boas propriedades anti-*fouling*.

Zhou e Mattsson (2019) reportam a diferença entre os regimes de fluxo laminar e turbulento na força coesiva das camadas e a quantidade de material acumulado na superfície. Segundo os autores, o fluxo laminar levou a deposição na superfície da membrana de uma quantidade maior de partículas. Além disso, as forças coesivas entre as partículas e a superfície da membrana foram menores, sendo sua remoção mais simples. Entretanto, o fluxo turbulento promoveu uma camada menor de partículas depositadas, porém mais fortemente ligadas à superfície da membrana.

Ainda em relação à corrente de alimentação, Nataraj et al. (2008) reportam a influência da concentração do material particulado. Segundo os autores, o aumento da concentração de polissacarídeos elevou a dimensão do *fouling*. Isso se deu devido ao aumento da taxa de transferência do soluto para a camada gel, formada na superfície da membrana. Segundo Tang et al. (2019), matéria orgânica natural é a principal causa do fenômeno de *fouling* no tratamento de efluentes. A adsorção e o acúmulo desses materiais na superfície e/ou poros da membrana durante os processos de filtração é responsável pelo aumento da pressão transmembrana. Como resultado há uma queda da permeabilidade, elevando os custos de operação e manutenção.

2.4 MODELOS DE TRANSPORTE PARA PROCESSOS À GRADIENTE DE PRESSÃO

Como já foi discutido anteriormente, o declínio do fluxo representa um parâmetro de vital importância nos processos de separação por membranas. Entender como ocorre a influência das partículas na membrana durante o processo requer o estudo dos diferentes mecanismos de transporte de massa envolvidos. Em relação a isso, a utilização de modelos matemáticos na simulação dos processos podem trazer benefícios como a economia de tempo e de custos inerentes à realização de experimentos (KAZEMI; SOLTANIEH; YAZDANSHENAS, 2012).

Atualmente diversos autores realizaram pesquisas visando o desenvolvimento de modelos matemáticos que descrevam o declínio do fluxo e a quantificação da camada de polarização por concentração durante os processos de microfiltração (PANIGRAHI et al., 2018; HAJIPOUR; SOLTANIEH; YAZDANSHENAS, 2010; HWANG; LIAO; TUNG, 2007; RAZI; AROUJALIAN; FATHIZADEH, 2012), para os quais o balanço de massa

é amplamente utilizado na descrição do acúmulo, convecção e difusão das partículas (WANG; LI, 2012).

Dentre os mecanismos que desempenham papéis importantes na formação da camada de polarização por concentração podemos citar a difusão Browniana, interações interpartículas, difusão induzida por cisalhamento e força de elevação hidrodinâmica (WANG; LI, 2012). Em processos que utilizam o regime de fluxo tangencial, simulações mostram que para partículas menores que 10 nm as interações interpartículas são predominantes, enquanto que para partículas maiores que 1 μm a força de elevação hidrodinâmica prevalece (CHEW; KILDUFF; BELFORT, 2020).

Esses modelos utilizam principalmente as equações de continuidade, da quantidade de movimento (Navier-Stokes) e do balanço de massa, que consistem de problemas complexos e que demandam tempo para resolver (ASADI TASHVIGH; FOULADITAJAR; ZOKAEE ASHTIANI, 2015). Com isso, frequentemente são feitas simplificações de modo a tornar os problemas passíveis de resolução, mantendo-se um bom nível de previsibilidade com relação ao desempenho do processo (BELFORT et al., 1994). Além disso, pode-se citar que algumas das simplificações mais utilizadas incluem propriedades constantes do fluido, fluxo laminar de operação, pressão transmembrana constante durante o processo, rejeição perfeita da membrana para todas as partículas (KAZEMI; SOLTANIEH; YAZDANSHENAS, 2012) e perfil de fluxo axial constante (ASADI TASHVIGH; FOULADITAJAR; ZOKAEE ASHTIANI, 2015).

De maneira experimental, diversas técnicas passaram a ser empregadas em tempo real no entendimento do fenômeno relacionado à formação e desenvolvimento da camada gel. Dentre essas técnicas pode-se citar a refletometria ultrassônica no domínio do tempo, espectroscopia de impedância elétrica, observação direta através da membrana, microscopia confocal de varredura a laser e tomografia de coerência óptica. Contudo, esses métodos apresentam-se relativamente inadequados, tendo em vista suas respectivas limitações (CHEW; KILDUFF; BELFORT, 2020). Em razão da necessidade de monitorar o desenvolvimento do fouling interno em tempo real e de maneira não-invasiva, Trinh et al. (2018) desenvolveu um algoritmo que permitiu tal observação para emulsões de óleo em regime convencional.

2.4.1 Modelo das Resistências

Um dos primeiros modelos matemáticos que tentaram descrever qual fenômeno possui maior influência na queda do fluxo de permeação foi o modelo das resistências (CHEW; KILDUFF; BELFORT, 2020). Esse modelo, desenvolvido à partir da equa-

ção geral da filtração (GUO, H. et al., 2020), apresenta o declínio do fluxo de permeação de acordo com as diferentes resistências à transferência de massa através da membrana (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006).

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu R_T} \quad (2.1)$$

A Figura 11 apresenta o esquema de um processo de separação por membrana onde os fenômenos resistivos à transferência de massa são ilustrados de acordo com as resistências (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006).

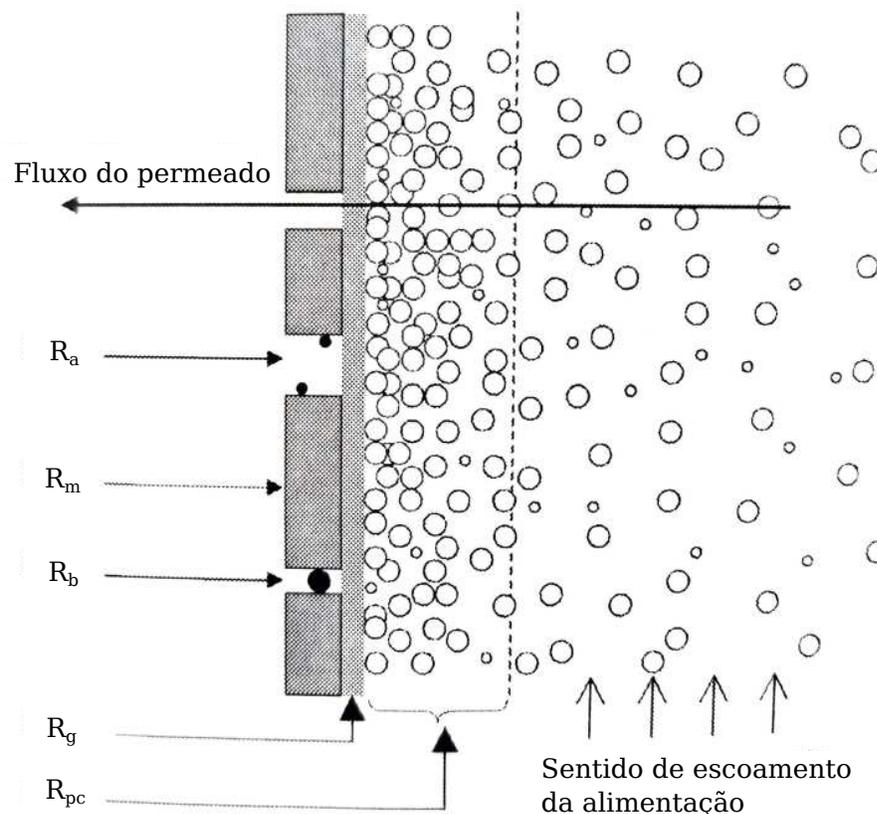


FIGURA 11 – Resistências à transferência de massa de processos de separação por membranas. Adaptado de Habert, Borges e Nóbrega (2006).

Segundo Habert, Borges e Nóbrega (2006), essa relação entre as resistências, demonstrada na Figura 11, pode ser expressa, para esse caso, pela Equação (2.2), descrita a seguir:

$$R_{vT} = R_m + R_a + R_b + R_g + R_{pc} \quad (2.2)$$

Para esse caso, a resistência total à transferência de massa através da membrana (R_T) é composta pela resistência intrínseca da membrana (R_m), resistência devido à

adsorção de partículas nas paredes dos poros (R_a), resistência devido ao bloqueio dos poros por partículas (R_b), resistência devido a formação da camada gel na superfície da membrana (R_g) e resistência devido ao desenvolvimento da camada de polarização por concentração (R_{pc}) (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006).

A partir da Equação (2.1), diversos modelos surgiram decorrentes de considerações empregadas a respeito das resistências. Nesses modelos, as resistências adicionais à transferência de massa através da membrana podem, também, encontrarem-se combinadas em grupos, como mostram as Equações (2.3a) e (2.3b) (KAZEMI; SOLTANIEH; YAZDANSHENAS, 2012; CHEW; KILDUFF; BELFORT, 2020).

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_f + R_c)} \quad (2.3a) \quad J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_f)} \quad (2.3b)$$

Na Equação (2.3b), a resistência à transferência devido aos fenômenos resistivos adicionais da formação de camada gel, adsorção, bloqueio completo de poros e bloqueio intermediário de poros são combinados como incrustação (R_f). Por outro lado, como pode-se observar na Equação (2.3a), o fenômeno resistivo adicional relativo à formação da camada gel (R_c) foi mantido separado, enquanto o fenômeno de adsorção de partículas no interior da membrana e a fina camada de bloqueio na superfície da membrana foram englobadas no termo considerado como resistência irreversível (R_f) (CHEW; KILDUFF; BELFORT, 2020; KAZEMI; SOLTANIEH; YAZDANSHENAS, 2012). Segundo El Rayess et al. (2011), uma das modificações mais utilizadas desse modelo consiste em classificar a resistência devido à incrustações como reversível e irreversível, de acordo com a Equação (2.4).

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_{rev} + R_{irrev})} \quad (2.4)$$

Chiang e Cheryan (1986) apresentam um modelo onde a resistência à transferência de massa da camada de polarização por concentração (R_p) relaciona-se de maneira linear com uma constante de resistência (ϕ), que é dependente de condições da alimentação como concentração (C), temperatura (T) e velocidade tangencial (V). Essa relação é demonstrada através da Equação (2.5).

$$R_p = \phi \Delta P \quad \text{onde} \quad \phi = f(V, C)_T \quad (2.5)$$

Através da relação linear descrita por (2.5), pode-se presumir que elevadas pressões transmembrana (ΔP) tendem elevar proporcionalmente a resistência à transferência

de massa da camada de polarização por concentração (R_p) e conseqüentemente à formação de uma camada gel densa. Além disso, a Equação (2.6) ilustra a relação entre fluxo do permeado (J), pressão transmembrana (ΔP) e a constante de resistência (ϕ).

$$J = \frac{\Delta P}{R'_m + \phi \Delta P} \quad \text{onde} \quad R'_m = R_m + R_f \quad (2.6)$$

Quando a pressão transmembrana é baixa, o fluxo é controlado principalmente pela resistência intrínseca da membrana e pelas resistências decorrentes do *fouling*. Contudo, em valores elevados de pressão transmembrana, os efeitos das resistências intrínseca da membrana e das incrustações tornam-se desprezíveis, e o fluxo do permeado passa a ser independente da pressão (CHIANG; CHERYAN, 1986).

Segundo Chiang e Cheryan (1986), dentre todas as relações funcionais que a constante de resistência poderia assumir, a que melhor ajustou os parâmetros foi a relação polinomial descrita na Equação (2.7).

$$\phi = a_0 + a_1V + a_2C + a_{11}V^2 + a_{12}VC \quad (2.7)$$

Com isso, de posse da relação polinomial e excluindo-se a temperatura da função pois, segundo Chiang e Cheryan (1986), este parâmetro influenciou fracamente o fluxo, os autores obtiveram a expressão, descrita na Equação (2.8), dependente das variáveis concentração (C) e velocidade linear da solução (V), para o fluxo de permeação.

$$J = \frac{\Delta P}{0,8638 + (0,08235 - 0,16154V + 0,00796C + 0,07125V^2 - 0,00229VC)\Delta P} \quad (2.8)$$

2.4.2 Modelos de Bloqueio de Poros

Esses modelos de predição do fluxo de permeação a pressão constante foram desenvolvidos por Hermia com base na operação de filtração convencional (HERMIA, 1982 apud GHANDEHARI; MONTAZER-RAHMATI; ASGHARI, 2011). Nesse modelo clássico, a relação entre o volume do permeado (V) e o tempo de filtração (t), em conjunto com os parâmetros experimentais (k e n), é descrita conforme a Equação (2.9) (GHANDEHARI; MONTAZER-RAHMATI; ASGHARI, 2011).

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left(\frac{dt}{dV} \right)^n \quad (2.9)$$

Tendo como base a Equação (2.9), foram desenvolvidos modelos voltados à aplicação em processos de filtração em regime tangencial. A forma característica, à partir da qual esses modelos são desenvolvidos, é descrito na Equação (2.10).

$$\frac{dJ}{dt} = -k(J - J^*)J^{2-n} \quad (2.10)$$

Baseado no expoente (n) da Equação (2.10), pode-se definir quatro tipos diferentes de mecanismos de bloqueios de poros, mencionados previamente na subseção 2.2.2. Podemos citar eles como sendo o bloqueio completo (n = 2), bloqueio padrão (n = 1,5), bloqueio intermediário (n = 1) e formação de torta (n = 0). Com isso, obtêm-se as Equação (2.11) (RAZI; AROUJALIAN; FATHIZADEH, 2012).

No bloqueio completo de poros, ilustrado na Figura 10a e representado pela Equação (2.11a), assume-se que as partículas ao entrarem em contato com a superfície da membrana bloqueiam alguns dos poros, sem que ocorra superposição destas (RAZI; AROUJALIAN; FATHIZADEH, 2012).

$$\ln(j) = -k_1 t \quad (2.11a)$$

O bloqueio de poros padrão, ilustrado na Figura 10b e representado pela Equação (2.11b), ocorre quando as partículas são menores do que o diâmetro do poro, permitindo-as adentrarem e depositarem nas paredes, causando a constrição do poro (RAZI; AROUJALIAN; FATHIZADEH, 2012).

$$j^{-1} = 1 + k_2 t \quad (2.11b)$$

No bloqueio intermediário de poros, ilustrado na Figura 10c e representado pela Equação (2.11c), cada partícula ao entrar em contato com a superfície da membrana podem selar alguns poros ou depositarem-se sobre outras partículas. Esse mecanismo mostra-se menos restritivo ao fluxo comparando-se com o bloqueio completo de poros (RAZI; AROUJALIAN; FATHIZADEH, 2012).

$$j^{-\frac{1}{2}} = 1 + k_3 t \quad (2.11c)$$

A formação da camada gel, ilustrada na Figura 10d e representada pela Equação (2.11d), ocorre quando partículas maiores do que o tamanho de poro da membrana depositam-se em camadas sobre os poros já obstruídos na superfície da membrana. Essa

camada tende a crescer com o tempo causando o declínio do fluxo do permeado (RAZI; AROUJALIAN; FATHIZADEH, 2012).

$$j^{-2} = 1 + k_4 t \quad (2.11d)$$

As Equações (2.11), utilizadas por Ghandehari, Montazer-Rahmati e Asghari (2011), descrevem o fluxo normalizado do permeado ($j = J/J_0$) em termos de constantes relacionadas ao tipo de bloqueio (k_{1-4}) e o tempo de operação (t). Os autores, através das Equação (2.11), ilustram graficamente o comportamento do fluxo normalizado e realizam comparações com o modelo desenvolvido através de redes neurais artificiais. Com isso eles concluem que o modelo desenvolvido por redes neurais descrevem muito bem o processo. Os autores também expressam que para baixas concentrações de alimentação o modelo de bloqueio intermediário descreve bem o processo, de maneira comparável ao modelo de redes neurais. Contudo, segundo os autores, em elevadas concentrações de alimentação o modelo das redes neurais mostrou-se superior.

Outros modelos, também baseados na Equação (2.9), foram utilizados por Salahi, Abbasi e Mohammadi (2010) e por Sousa, Lora-Garcia e López-Pérez (2018), para a verificação dos mecanismos influentes na diminuição do fluxo de permeação. Apesar das equações utilizadas por Salahi, Abbasi e Mohammadi (2010) apresentarem-se de maneira mais simples em comparação com as Equação (2.11), observou-se boa concordância entre os resultados experimentais e os modelos de formação de camada gel seguido pelo modelo de bloqueio intermediário de poros em todas as condições experimentais testadas. Além disso, os mecanismos de bloqueio de poros padrão e a formação de camada gel mostraram-se responsáveis pelo declínio do fluxo do processo. Para Sousa, Lora-Garcia e López-Pérez (2018), os modelos que melhor descreveram o declínio do fluxo foram os mecanismos de bloqueio intermediário e bloqueio completo de poros.

2.5 ALGAS

As algas são um grupo de organismos fotossintetizantes (PRESCOTT, 2002) que podem existir tanto na forma de microalgas, organismos microscópicos unicelulares, quanto de macroalgas, organismos macroscópicos multicelulares (LEVASSEUR; PERRÉ; POZZOBON, 2020). Além da diversidade de tamanhos, desde alguns micrômetros até dezenas de metros, esses organismos apresentam também uma grande variedade de tonalidades, podendo apresentar-se na cor vermelho, verde, amarelo e marrom (PRESCOTT, 2002). A Figura 12 mostra as diferentes estruturas possíveis para as algas, mostrando como exemplo, de maneira mais específica, algas verdes.

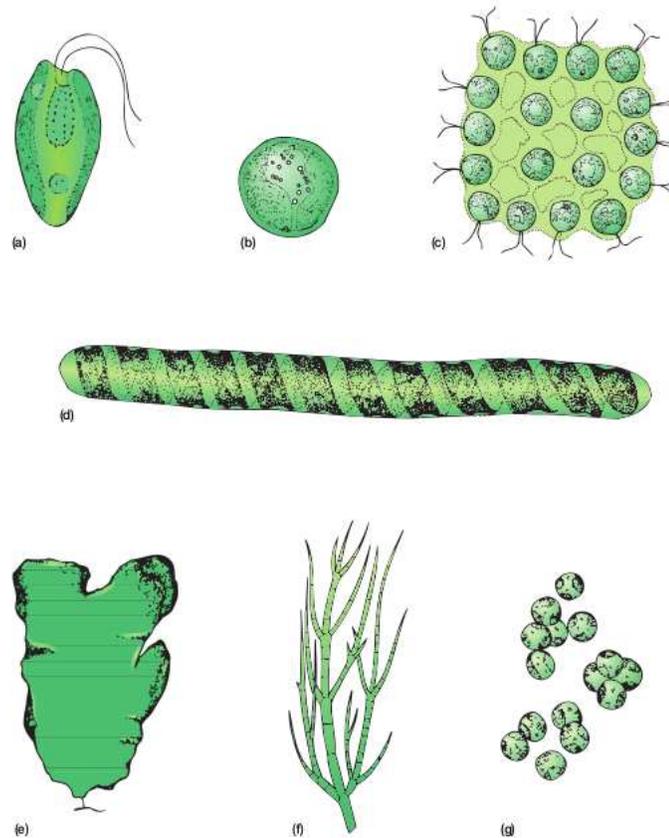


FIGURA 12 – Diferentes estruturas apresentadas pelas algas: (a) alga unicelular com capacidade de movimentação; (b) alga unicelular sem capacidade de movimentação; (c) colônia de algas; (d) alga filamentosa; (e) alga multicelular marinha; (f) alga filamentosa ramificada; (g) alga unicelular sem capacidade de movimentação. Adaptado de Prescott (2002).

Enquanto a maior parte das algas são comumente encontradas em ambientes aquáticos (ENAMALA et al., 2018) como lagos, rios e oceanos (MORAIS JUNIOR et al., 2020), elas também podem habitar ambientes terrestres (SINGH; SHARMA, 2012) como troncos de árvores, pedras e o solo (TOM BETSY, 2005). Esses organismos constituem um grupo de grande importância, tendo em vista que são os maiores responsáveis pela cadeia alimentar aquática, produção de oxigênio e controle do dióxido de carbono presente na atmosfera (PRESCOTT, 2002).

Com relação à reprodução, todas as algas possuem a capacidade de se reproduzir assexuadamente por meio da fragmentação, mitose e citocinese (TOM BETSY, 2005). Além disso, algumas espécies de algas podem se reproduzir através da utilização de esporos (PRESCOTT, 2002). Apesar de todas as algas possuírem a capacidade de reprodução assexuada, a maior parte das espécies também possuem capacidade de se reproduzir sexuadamente. Nessas espécies a reprodução sexuada advém como consequência de

mudanças nas condições ambientais à que elas estão submetidas (TOM BETSY, 2005). A Figura 13 demonstra a estrutura e o ciclo de vida de uma microalga verde flagelada.

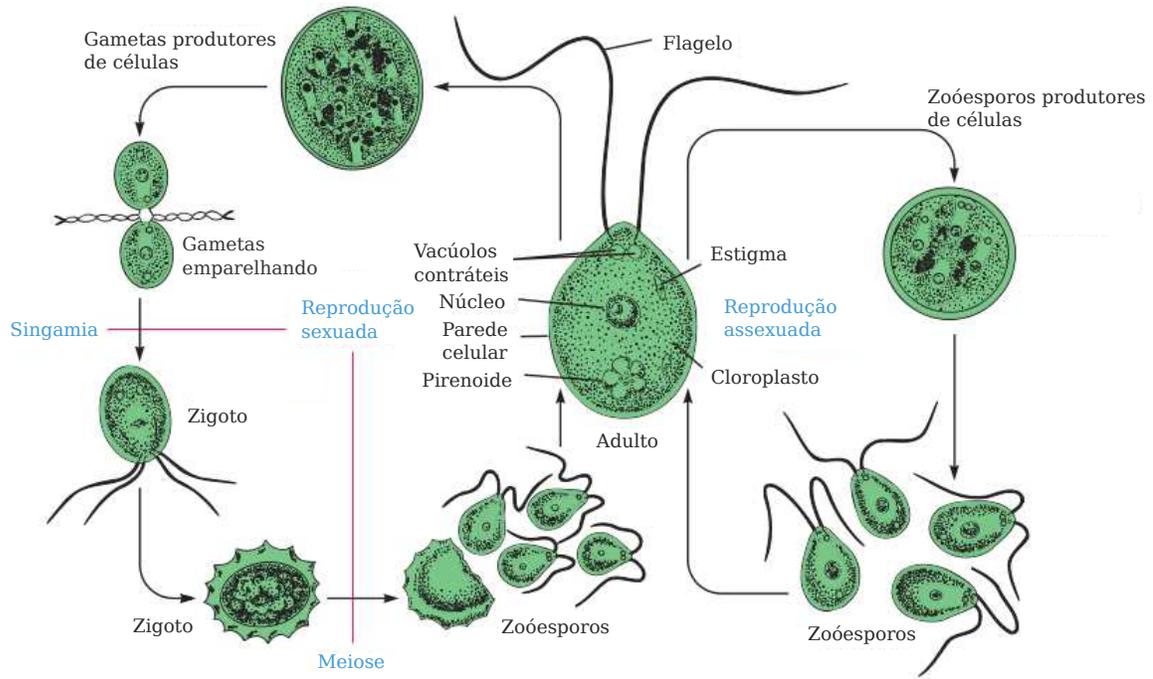


FIGURA 13 – Estrutura e ciclo de vida de uma microalga verde flagelada, com ênfase nos ciclos reprodutivos sexuais e assexuais. Adaptado de Prescott (2002).

Assim como nas plantas terrestres, há presente no interior das células das algas organelas eucarióticas, sendo a mais importante delas o cloroplasto (PRESCOTT, 2002). A importância atribuída à essa organela advém do fato de que seu interior existe uma estrutura chamada granum, que abriga o pigmento clorofila e diversos outros pigmentos acessórios. Esses pigmentos são responsáveis pela conversão da energia luminosa e dióxido de carbono em oxigênio molecular e energia química através do processo denominado fotossíntese (SINGH; SHARMA, 2012). A Figura 14 representa esquematicamente o interior da organela cloroplasto.

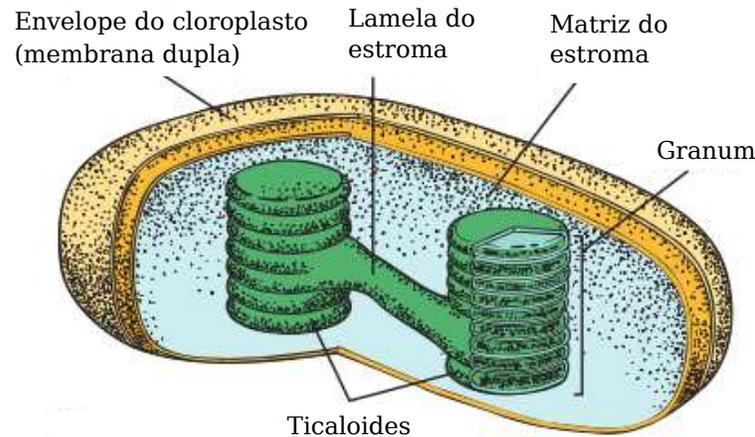


FIGURA 14 – Representação esquemática do interior da organela cloroplasto. Adaptado de Prescott (2002).

Os pigmentos acessórios presentes no cloroplasto são conhecidos como carotenoides e ficobiliproteínas. Esses pigmentos, além de auxiliar na fotossíntese, são responsáveis pela vasta gama de tonalidades apresentadas pelas algas (LEVASSEUR; PERRÉ; POZZOBON, 2020).

Tanto os carotenoides quanto as clorofilas consistem de compostos lipofílicos que são sintetizados no interior das células e se acumulam no cloroplasto (DELGADO-PELAYO; GALLARDO-GUERRERO; HORNERO-MÉNDEZ, 2014), sendo considerados compostos bioativos e de alto valor agregado (BAUDELET et al., 2017). Além disso, estes pigmentos apresentam grande potencial de uso na indústria, como corantes (LEVASSEUR; PERRÉ; POZZOBON, 2020), por exemplo, e integrados à dieta humana, como fonte de antioxidantes e vitaminas (DELGADO-PELAYO; GALLARDO-GUERRERO; HORNERO-MÉNDEZ, 2014). As próximas seções discutirão mais detalhadamente a respeito das microalgas e o seu potencial biotecnológico.

2.5.1 Potencial Biotecnológico

A biomassa extraída à partir das microalgas contém um elevado potencial biotecnológico em virtude dos compostos armazenados em seu interior como lipídeos, proteínas, carboidratos, pigmentos, vitaminas e ácidos graxos. Estas moléculas são de interesse industrial para a produção de diversos produtos como combustíveis, cosméticos, químicos, alimentos e compostos de elevado valor agregado (CHEW; YAP et al., 2017).

Os carboidratos constituem os principais compostos produzidos e armazenados pelas microalgas. De maneira geral, eles consistem principalmente de amido, glucose, ce-

lulose/hemicelulose, e vários outros tipos de polissacarídeos. Esses carboidratos possuem diversas aplicações como alimentos, em cosméticos, remédios, etc. Alguns polissacarídeos, inclusive, apresentam atividades farmacológicas interessante como antioxidantes, antitumorais, anticoagulantes, anti-inflamatórios e agentes imunomoduladores (YEN et al., 2013).

As microalgas apresentam-se como uma boa alternativa à obtenção de proteínas e aminoácidos (TEJANO et al., 2019). Estima-se que o teor proteico apresentado por diferentes espécies de microalgas varia de 6 a 71% de sua massa seca (BECKER, 2007). Na pesquisa realizada por Tejano et al. (2019), os autores verificaram a presença de um grande número de peptídeos que apresentam propriedades bioativas antioxidantes e antitrombóticas na microalga *Chlorella sorokiniana*. No artigo escrito por Dehghani et al. (2020), pode-se observar à sua capacidade de gerar proteínas como uma das aplicações mais promissoras das microalgas. Essa capacidade pode ser utilizada na obtenção de vacinas recombinantes e hormônios, e uma variedade de produtos de elevado valor agregado, através de técnicas biotecnológicas.

Os lipídeos presentes nas microalgas são divididos entre aqueles que são utilizados na produção de biocombustíveis, que contém de 14 à 20 cadeias carbônicas, e os que são destinados à alimentação, contendo 20 cadeias carbônicas (GONZALEZ et al., 2020). Sua produção pelas microalgas depende de uma série de fatores do cultivo, com seu conteúdo podendo alcançar um valor de 75% da biomassa seca (MENEGAZZO; FONSECA, 2019). Além disso, na pesquisa realizada por Santana et al. (2017), os autores verificaram uma correlação inversa entre o acúmulo de proteínas e o conteúdo de carboidratos e lipídeos na biomassa de acordo com os fatores de cultivo empregados, como a disponibilidade de nitrogênio. É observado que na maioria das microalgas os lipídios sintetizados são ácidos graxos saturados e monoinsaturados, sendo estes uma alternativa promissora na produção de biocombustíveis (SUN et al., 2019). Algumas espécies de microalgas, inclusive, produzem ácidos graxos polinsaturados (ANANTHI et al., 2021), que consistem de lipídios essenciais na dieta dos seres humanos (SUN et al., 2019).

Diversos estudos já foram realizados à respeito dos pigmentos clorofilas e carotenoides. Segundo Delgado-Pelayo, Gallardo-Guerrero e Hornero-Méndez (2014) as clorofilas exibem propriedades biológicas como atividades antioxidantes e antimutagênicas, bem como atributos que auxiliam na prevenção de cânceres e doenças degenerativas. Na revisão realizada por Ferruzzi e Blakeslee (2007), é demonstrado resultados promissores à respeito das atividades das clorofilas no auxílio da prevenção de certos tipos de cânceres. Além disso, um dos principais usos das clorofilas é na indústria na forma de corantes naturais (EGHBALI BABADI et al., 2020).

Além das clorofilas, os carotenoides também apresentam propriedades interessantes. Segundo Rodrigues et al. (2014), os β -carotenos, principais carotenoides presentes em microalgas, demonstraram boas capacidades de uso na indústria alimentícia, como corantes e aditivos, e na indústria de cosméticos. Segundo Gong e Bassi (2016), carotenoides também apresentam boas propriedades antioxidantes, amenizando os efeitos nocivos dos radicais livres na saúde humana e reduzindo os riscos de uma série de doenças. É reportado por Nascimento et al. (2020) evidências de efeitos positivos relacionados à uma dieta rica em carotenoides no controle do colesterol e triglicérides.

2.5.2 Métodos de Separação da Biomassa

Um dos principais desafios no cultivo de microalgas consiste em separar a biomassa do meio de cultura, devido ao tamanho das algas (2 - 20 μm), a estabilidade coloidal em solução (VANDAMME; FOUBERT; MUYLEAERT, 2013) e a baixa concentração (aproximadamente 1,0 g L^{-1}). Em virtude disso, visando concentrar a biomassa, enormes quantidades de água devem ser retiradas do sistema, o que torna o processo de separação relativamente caro, contribuindo em cerca de 30% dos custos totais de produção (VAN HAVER; NAYAR, 2017).

As principais técnicas disponíveis para a separação da biomassa consistem de procedimentos mecânicos, químicos, biológicos e elétricos, podendo ocorrer, inclusive, a combinação de dois ou mais processos (NAJJAR; ABU-SHAMLEH, 2020). Dentre essas técnicas, se mostraram eficientes os métodos de floculação, sedimentação, flotação, filtração e centrifugação (MENEGAZZO; FONSECA, 2019). Algumas vantagens e desvantagens dos métodos, bem como a eficiência destes, são mostradas na Tabela 9.

TABELA 9 – Métodos de separação de microalgas. Adaptado de Menegazzo e Fonseca (2019).

Método	Vantagens	Desvantagens
Floculação	Processo simples e rápido que demanda pouco energia	Alguns floculantes podem ser tóxicos ou caros
Sedimentação	Processo simples e de baixo custo	Processo lento e de baixa eficiência
Flotação	Processo de baixo custo, rápido e permite certo ganho de escala	Necessário o uso de agentes químicos e possui baixa eficiência em microalgas marinhas
Filtração	Processo altamente eficiente que permite a separação de espécies sensíveis à cisalhamento	Entupimento dos poros leva a diminuição do fluxo e a necessidade de troca da membrana
Centrifugação	Processo rápido que possibilita a obtenção de produtos de alto valor	Processo de elevado custo, que demanda muita energia e pode causar danos à algumas células

Apesar das técnicas demonstradas possuírem uma eficiência relativamente alta, não há um método universal que funcione para todos os tipos de microalgas com a mesma eficiência. Antes de escolher o método de recuperação da biomassa, convém ressaltar que sua escolha depende de fatores como eficiência, viabilidade econômica, o processo subsequente para extração das moléculas e a sustentabilidade. Além disso, a eficiência do processo está atrelada a fatores como a espécie da microalga cultivada, seu tamanho, morfologia e a composição do meio de cultivo (MENEGAZZO; FONSECA, 2019). Contudo, um dos métodos mais utilizados e promissor consiste na floculação. Essa técnica têm a capacidade de agregar a biomassa em flocos, que pode ser facilmente separada do sistema utilizando outras tecnologias (ZHAO et al., 2020).

2.5.3 Floculação

A técnica de floculação é uma das mais eficientes e simples de separação de microalgas (ZHAO et al., 2020). Seu principal mecanismo consiste na interação de agentes químicos com a superfície da célula de microalga, podendo agir de três maneiras distintas: neutralizando a carga negativa da superfície, conectando células individuais ou formando um precipitado que se liga e envolve a célula (LAMA et al., 2016).

Diferentes agentes floculantes são estudados atualmente no tratamento de águas residuárias. Dentre eles, os principais consistem de floculantes orgânicos e inorgânicos (SELESU et al., 2016). Contudo, alguns desses apresentam propriedades indesejáveis

para produção da biomassa. Enquanto os sais metálicos, como o sulfato de alumínio, contaminam a biomassa, alguns polímeros catiônicos são conhecidos por suas propriedades que favorecem o crescimento de carcinomas e, também, possibilitar o desenvolvimento de doenças neurológicas. Com isso, a utilização de floculantes naturais vem ganhando espaço devido à sua capacidade de flocular a biomassa sem contaminá-la (HESSE et al., 2017).

Contudo, apesar de se mostrar uma técnica barata, pode acabar se transformando num método de custo elevado se o agente floculante for caro ou se for necessário altas concentrações para que a floculação seja eficiente (SELESU et al., 2016). Além disso, não há um agente químico que apresente a mesma eficiência para todos os tipos de microalgas, o agente químico que funciona para determinada espécie pode ser ineficiente para outras (LAMA et al., 2016). Com isso, visando um melhor custo-benefício, algumas pesquisas focaram na combinação entre a floculação e outras tecnologias de separação (ZHAO et al., 2020).

A combinação entre a floculação e os processos de separação por membranas vem atraindo a atenção devido à sua fácil operação, bom desempenho de filtração (ZHAO et al., 2020) e menor consumo energético, enquanto retém quase que completamente a biomassa de interesse (BILAD et al., 2012). A grande desvantagem do método de filtração por membranas consiste na diminuição do fluxo de permeação com o decorrer da operação (SALAH; ABBASI; MOHAMMADI, 2010). Contudo, a utilização de agentes químicos para a floculação da biomassa possui a capacidade de mitigar esse fenômeno através do aumento do tamanho das partículas e diminuição da carga superficial, reduzindo o bloqueio de poros pelas microalgas (ZHAO et al., 2020).

2.6 PETRÓLEO

Pode-se definir o petróleo como sendo um óleo espesso e escuro, obtido de baixo do solo, à partir do qual são produzidas diversas substâncias como gasolina, parafina e óleo diesel. O petróleo bruto ocorre nas rochas sedimentares, entre dois e quatro quilômetros abaixo da superfície, por meio da deposição e acúmulo de matéria orgânica onde, sob temperatura e pressão suficiente, sucederá sua transformação em hidrocarbonetos através de quebra termogênica (JOHNSTON; LIM; ROH, 2019). Conforme os hidrocarbonetos são gerados, a pressão excessiva provoca fraturas na rocha geradora, permitindo seu deslocamento, junto com a água, para zonas de mais baixa pressão. Essas zonas de baixa pressão, chamadas de *trap*, devem possuir condições adequadas para seu armazenamento, tal como uma situação de impermeabilização que os impeça de escapar (MILANI

et al., 2000).

2.6.1 Compostos Constituintes

O petróleo bruto é constituído por uma complexa mistura de compostos químicos como hidrocarbonetos (THOMAS, 2004), óleos saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos (BAVA et al., 2019) e heteroátomos como enxofre, oxigênio, nitrogênio e metais (SANTOS et al., 2014). Geralmente as frações de asfaltenos e resinas contém uma elevada concentração de heteroátomos (aproximadamente 10% de seu peso). Esses heteroátomos, presentes em grupos polares e carregados, determinam as propriedades de suas respectivas frações e, em especial, suas solubilidades (BAVA et al., 2019). Mesmo que a quantidade de compostos contendo heteroátomos seja relativamente pequena, os efeitos destes nas propriedades do petróleo são consideráveis (SANTOS et al., 2014). Petróleos pesados geralmente apresentam uma quantidade maior de asfaltenos e resinas quando comparados com petróleos mais leves, impactando diretamente nos processos de recuperação, transporte e refino (SANTOS et al., 2014).

2.6.2 Visão Geral Sobre os Resíduos Gerados

Encontrar e produzir óleo e gás enquanto minimiza-se os impactos gerados nos processos de extração e refino requer entendimento sobre as complexas etapas industriais. Essa preocupação a respeito das operações que envolvem geração de resíduos tem como foco fatores relacionados à potencial influência no meio ambiente, mecanismos e caminhos para a migração de resíduos, maneiras efetivas de gerenciamento dos resíduos, métodos de tratamento para reduzir seu volume e toxicidade, métodos de despejo, métodos de remediação para áreas contaminadas e todas as regulamentações necessárias (REIS, 1996).

2.6.3 Fontes de Resíduos

As atividades relacionadas a extração e refino de petróleo e gases envolve a produção de grandes quantidades de resíduos que podem impactar o meio-ambiente (MANSOUR; ABDEL-SHAFY; EL AZAB, 2020). Pode-se dividir esses resíduos em três categorias: água produzida, resíduos de perfuração e resíduos associados (REIS, 1996).

2.6.3.1 Resíduos de perfuração

Os resíduos de perfuração podem conter uma grande variedade de produtos químicos. Para os fluídos de perfuração à base de água podemos citar argilas, agentes de controle de densidade, defloculantes, soda cáustica, inibidores de corrosão, biocidas e lubrificantes. Para fluídos de perfuração à base de óleo podemos citar, além dos mesmos presentes nos fluídos à base de água, hidrocarbonetos e compostos químicos, que visam manter a estabilidade de emulsão. Resíduos de perfuração também podem conter metais pesados, que podem estar presentes na composição inicial do fluído de perfuração ou entrar no sistema devido a geologia do local (REIS, 1996).

2.6.3.2 Resíduos associados

Nessa categoria de resíduo se enquadra aqueles que não são gerados tanto na perfuração quanto como água de produção. Eles são, basicamente, lodos e sólidos coletados na superfície de equipamentos e fundo dos tanques, compostos químicos utilizados no tratamento de água dura, resíduos do depurador, resíduos do transporte e solo contaminado por derramamentos acidentais (REIS, 1996).

2.6.3.3 Água produzida

Esse resíduo, chamado de água produzida, pode ser proveniente tanto das formações subterrâneas, trazidas à superfície durante a extração do petróleo bruto, quanto como subproduto dos processos industriais (MOTTA et al., 2013). Estima-se que sua produção global represente aproximadamente três vezes do que é produzido em petróleo (SUSAN et al., 2017), girando em torno de 250 milhões de barris por dia. Além do mais, como resultado do aumento da demanda energética, espera-se que esse número aumente durante as próximas décadas (MANSOUR; ABDEL-SHAFY; EL AZAB, 2020).

Estas águas representam a maior fonte de efluentes da indústria (SUSAN et al., 2017) e, entre seus aspectos, podemos citar seus elevados volumes produzidos e a complexidade da sua composição (MOTTA et al., 2013), sendo rica em contaminantes orgânicos e inorgânicos (SUSAN et al., 2017). Devido ao elevado volume e complexidade dos contaminantes, torna-se necessária a utilização de processos efetivos e estratégias de gerenciamento de resíduos adequadas para o tratamento (MANSOUR; ABDEL-SHAFY; EL AZAB, 2020). Em virtude disso, os custos de tratamento tornam-se relativamente elevados (MOTTA et al., 2013).

Geralmente as alternativas empregadas para o seu destino são o descarte, injeção e reúso. Em todos os casos, torna-se necessária a aplicação de tratamentos específicos com a finalidade de atender as demandas ambientais, operacionais ou da atividade produtiva que a utilizará como insumo (MOTTA et al., 2013). Seus métodos de tratamento são, geralmente, físicos, químicos e biológicos, em unidades de tratamento ou na própria refinaria (SALAH; ABBASI; MOHAMMADI, 2010). Estas consistem de separação por gravidade, floculação e coagulação, adsorção e separação por membranas (KAYVANI FARD et al., 2018). Entretanto, dentre essas técnicas, os processos de separação por membranas apresentam vantagens com relação à capacidade de remoção de gotículas de óleo emulsionado sem a necessidade de processo prévio de desemulsificação (SUSAN et al., 2017).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO

Os dados utilizados referentes aos ensaios de microfiltração foram obtidos através de experimentos prévios realizados no laboratório de cerâmicas, situado no Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná, pelo grupo de pesquisa. Através desses dados foi possível realizar a modelagem matemática e verificar os efeitos causados pelos diferentes parâmetros operacionais e de alimentação nos fenômenos resistivos à transferência de massa através da membrana. Além disso, mediante os dados apresentados, também houve a possibilidade de quantificar e analisar o fluxo de permeação através da membrana, bem como verificar o fenômeno de *fouling* envolvido no processo. Os dados utilizados neste trabalho, de acordo com estudos prévios, foram:

- Diferentes concentrações de microalgas na solução de alimentação;
- Diferentes potenciais hidrogeniônicos do fluxo de alimentação das microalgas;
- Presença ou ausência de floculante na solução de microalgas;
- Diferentes pressões transmembrana no processo de filtração da solução de microalgas;
- Diferentes pressões transmembrana no processo de microfiltração da emulsão óleo-água.

Na modelagem matemática e avaliação dos diferentes coeficientes relacionados aos fenômenos resistivos, foram utilizados dados de fluxo com relação ao tempo para concentrações de microalgas de 60 e 20 mg L⁻¹ na faixa de pH 7 e 4 e pressão transmembrana de 0,3 bar.

3.2 MODELOS MATEMÁTICOS UTILIZADOS

A utilização de modelos matemáticos tem por objetivo descrever o declínio do fluxo em função de fenômenos resistivos ao transporte de massa através da membrana. Com isso, foram utilizados dois modelos matemáticos, sendo ambos para operação em regime tangencial.

3.2.1 Modelo das Resistências

A descrição do processo segundo o modelo das resistências ocorreu de acordo com a Equação (2.1). Contudo, para o presente trabalho, a resistência total à transferência de massa foi representada pela soma da resistência devido ao *fouling*, tanto reversível quanto irreversível, e a resistência intrínseca da membrana.

$$J = \frac{\Delta p}{\mu R_T} \quad \text{onde} \quad R_T = R_m + R_f \quad (2.1)$$

Segundo Khan, Lee e Kim (2020) e Kazemi, Soltanieh e Yazdanshenas (2012), pode-se calcular as resistências do modelo de acordo com as Equações (3.1).

$$R_T = \frac{\Delta p}{\mu J_e} \quad (3.1a)$$

$$R_m = \frac{\Delta p}{\mu J_0} \quad (3.1b)$$

$$R_f = \frac{\Delta p}{\mu J_e} - \frac{\Delta p}{\mu J_0} \quad (3.1c)$$

Os parâmetros R_m , R_f e R_c apresentados representam a resistência intrínseca da membrana e a resistência devido ao *fouling* da membrana, respectivamente. Além disso, os parâmetros J_0 , J_e representam o fluxo inicial do processo de filtração e ao final do processo de filtração, respectivamente. A resistência total é obtida conhecendo-se o fluxo no estado estacionário ao final de cada ensaio. Com isso, após a obtenção da resistência total, pode-se calcular resistência da membrana devido ao *fouling*, presente ao final do procedimento experimental.

3.2.2 Modelos de Bloqueio de Poros

Os modelos de bloqueio de poros, desenvolvidos à partir da Equação (2.10), baseiam-se na ocorrência de quatro tipos diferentes de mecanismos de resistência à transferência de massa. Estes modelos costumeiramente são utilizados separadamente, ajustando-se os dados experimentais à suas formas linearizadas. Entretanto, outra maneira de obter-se os parâmetros e o tipo de bloqueio predominante durante o processo consiste na utilização da equação em sua forma diferencial.

$$\frac{dJ}{dt} = -k(J - J^*)J^{2-n} \quad (2.10)$$

Tendo como base a forma diferencial, utilizou-se da função *ode* do software Scilab para as simulações e estimações dos parâmetros. A função *ode* foi utilizada para resolver o problema de valor inicial correspondente a equação (2.10), enquanto que a função *fminsearch* foi utilizada para minimizar a função objetivo (LURRIELE et al., 2020). Os parâmetros do modelo foram estimados através da minimização dos erros quadrados entre os valores calculados e experimentais para o fluxo J, para os N pontos experimentais utilizados, de acordo com a Equação (3.2).

$$obf(k, J^*, n) = \sum_{i=1}^N (J_i^{exp} - J_i^{calc})^2 \quad (3.2)$$

Com isso, de acordo com a metodologia utilizada por Lurriele et al. (2020), realizou-se os cálculos numéricos e as análises paramétricas das incertezas. Com a obtenção do índice de bloqueio e sua incerteza (95%), estes foram utilizados para identificar o tipo de bloqueio mais provável para cada ensaio realizado.

3.3 DADOS DE MICROFILTRAÇÃO UTILIZADOS

Primeiramente, convém ressaltar que os dados de microfiltração utilizados no presente trabalho foram obtidos à partir de pesquisas realizadas por Mendes (2019) e Melo (2020).

À partir dos dados de microfiltração, demonstrados na Tabela 10, foram realizadas modelagens com o intuito de verificar e descrever o declínio do fluxo de acordo com os parâmetros experimentais.

TABELA 10 – Planejamento experimental referente à modelagem do processo de microfiltração

Ensaio	Floculante	Concentração (mg L ⁻¹)	PTM (bar)	pH
M Alfa 1	Não	20	0,3	4
M Alfa 2	Não	20	0,3	7
M Alfa 3	Não	60	0,3	4
M Alfa 4	Não	60	0,3	7
M Alfa 5	Sim	20	0,3	4
M Alfa 6	Sim	20	0,3	7
M Alfa 7	Sim	60	0,3	4
M Alfa 8	Sim	60	0,3	7
M Alfa 9	Sim	60	0,3	4
M Alfa 10	Sim	60	0,7	4
M Beta 1	Não	20	0,3	4
M Beta 2	Não	20	0,3	7
M Beta 3	Não	60	0,3	4
M Beta 4	Não	60	0,3	7
M Beta 5	Sim	20	0,3	4
M Beta 6	Sim	20	0,3	7
M Beta 7	Sim	60	0,3	4
M Beta 8	Sim	60	0,3	7
M Beta 9	Sim	60	0,7	4
M Beta 10	Sim	60	1,0	4
M Beta 11	Sim	60	0,3	4
O Beta 1	Não	1000	0,8	x
O Beta 2	Não	1000	0,6	x
O Beta 3	Não	1000	0,4	x
O Beta 5	Não	1000	0,4	x

Como pode ser observado, as variáveis experimentais de interesse correspondem ao uso de floculantes, concentração, pressão transmembrana e potencial hidrogeniônico.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 FLUXO DO PERMEADO DURANTE ENSAIO DE MICROFILTRAÇÃO

Com relação ao comportamento do fluxo absoluto para os dados utilizados, as Figuras 15 e 16 demonstram o decaimento do fluxo para todas as condições.

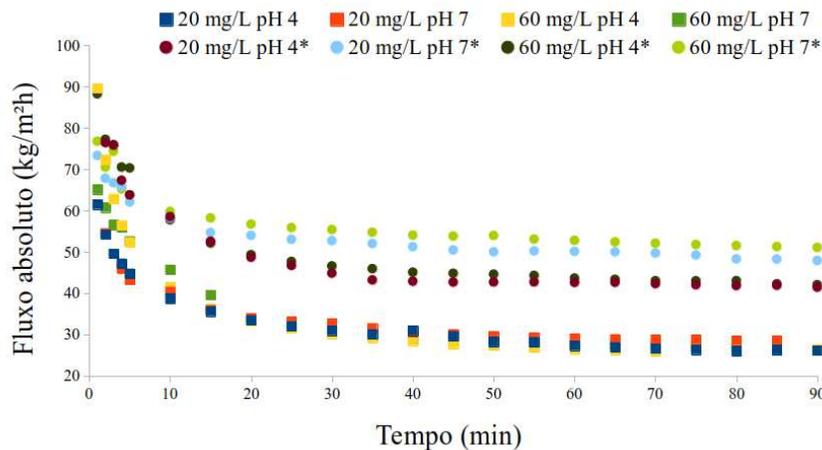


FIGURA 15 – Fluxos absolutos do permeado para o processo de microfiltração de microalgas para a membrana Alfa. Valores indicados com asterisco (*) representam o uso de floculante.

Verifica-se na Figura 15 os valores mais altos de fluxo do permeado corresponderam para os casos onde houve a presença de agentes floculantes no sistema. Essa observação pode ter relação com o aumento do tamanho da partícula que, em virtude disso, ocasiona um menor *fouling* na superfície da membrana.

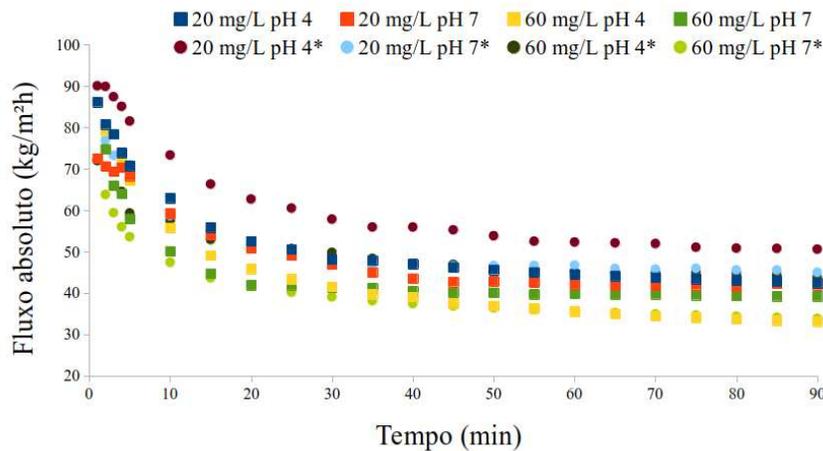


FIGURA 16 – Fluxos absolutos do permeado para o processo de microfiltração de microalgas para a membrana Beta. Valores indicados com asterisco (*) representam o uso de floculante.

Contudo, como pode-se observar na Figura 16, nem sempre a utilização de agentes floculantes garante os melhores resultados de fluxo. Esse fenômeno pode ter relação com a maneira que a solução de microalgas se comporta com a membrana, sendo essa diferente da membrana Alfa.

Pode-se observar através das Figuras 17 e 18 o comportamento do fluxo normalizado de permeação à pressão transmembrana constante, para os dados utilizados.

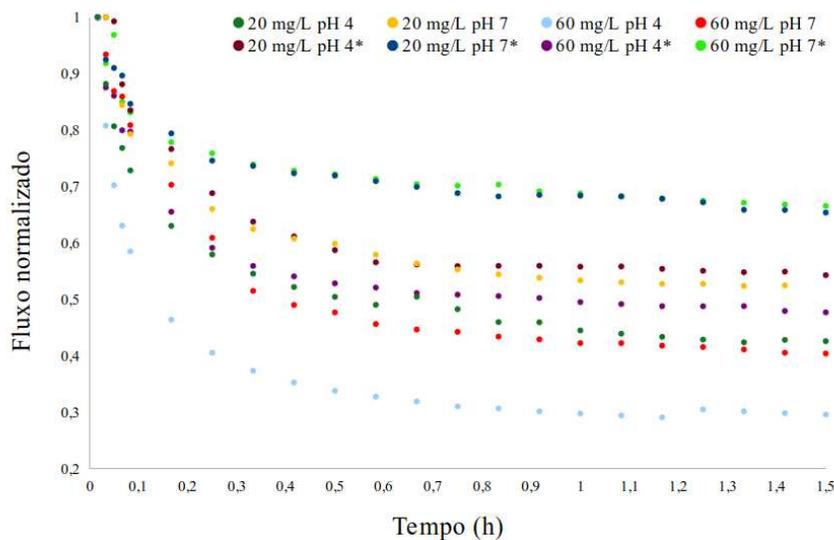


FIGURA 17 – Fluxos normalizados do permeado durante o processo de microfiltração tangencial a pressão constante da solução de microalgas para a membrana Alfa. Valores indicados com asterisco (*) representam o uso de floculante.

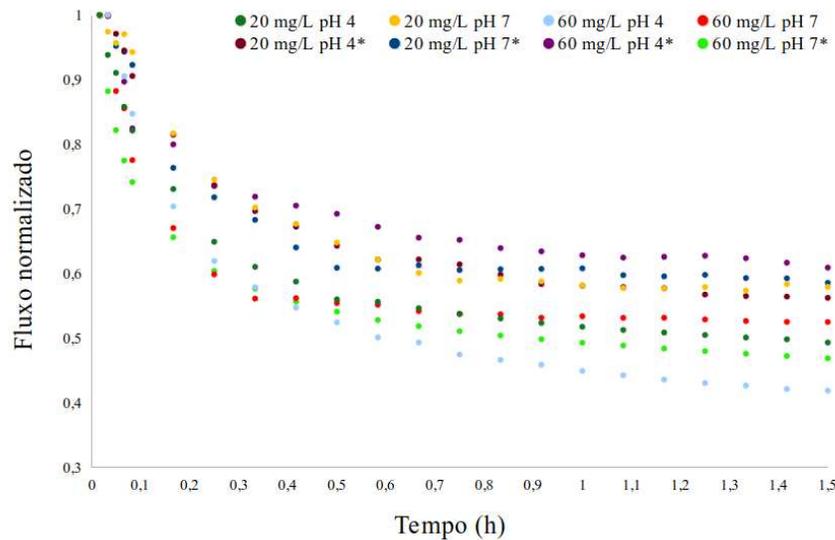


FIGURA 18 – Fluxos normalizados do permeado durante o processo de microfiltração tangencial a pressão constante da solução de microalgas para a membrana Beta. Valores indicados com asterisco (*) representam o uso de floculante.

Inicialmente pode-se verificar o decaimento abrupto do fluxo, comumente descrito na literatura como sendo em decorrência da concentração por polarização e a posterior formação da camada gel próxima à superfície da membrana, seguido de um estado pseudo-estacionário. Segundo Noble e Stern (1995), esse fenômeno decorre de um equilíbrio de forças adjacente à superfície da membrana. Como consequência são observadas variações ínfimas no valor do fluxo. Esse tipo de comportamento foi observado para todos os dados utilizados, estando condizente com o que é observado em diversos artigos referentes à metodologia de microfiltração tangencial. Verifica-se também, que os resultados de fluxo do permeado apresentados, referente aos experimentos de microalgas em que há o uso de floculantes, se mostraram melhores em comparação aos que não há o uso de floculantes. Segundo Jana, Ghosh e Majumdar (2018), a floculação reduz o fouling através da formação de flocos maiores. Contudo, em situações de elevado estresse, ocorre a formação de flocos com menores forças de agregação que tendem a dissociar mais facilmente, aumentando a quantidade de sólidos presentes em solução. Verifica-se também que a elevação da concentração contribui para um menor fluxo normalizado do permeado, tende em vista que, nesta situação, também há um aumento da quantidade de partículas em solução.

Em contraste aos processos de filtração realizados a pressão constante, as Figuras 19 e 20 demonstram os fluxos absolutos dos permeados obtidos para os processos de microfiltração da emulsão óleo-água e da solução de microalgas, respectivamente.

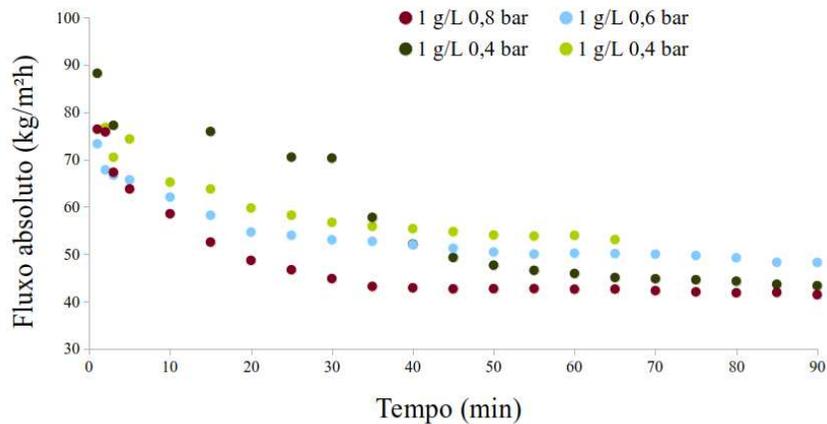


FIGURA 19 – Fluxos absolutos do permeado para o processo de microfiltração da emulsão óleo-água para a membrana Beta em diferentes pressões transmembrana.

Para o caso demonstrado na Figura 19, observa-se que inicialmente o fluxo do permeado mais elevado corresponde à aplicação da pressão transmembrana de 0,4 bar enquanto que no final do experimento o fluxo absoluto mais elevado correspondeu à condição de 0,6 bar. Convém observar o interrompimento precoce do experimento para um dos casos a pressão transmembrana de 0,4 bar.

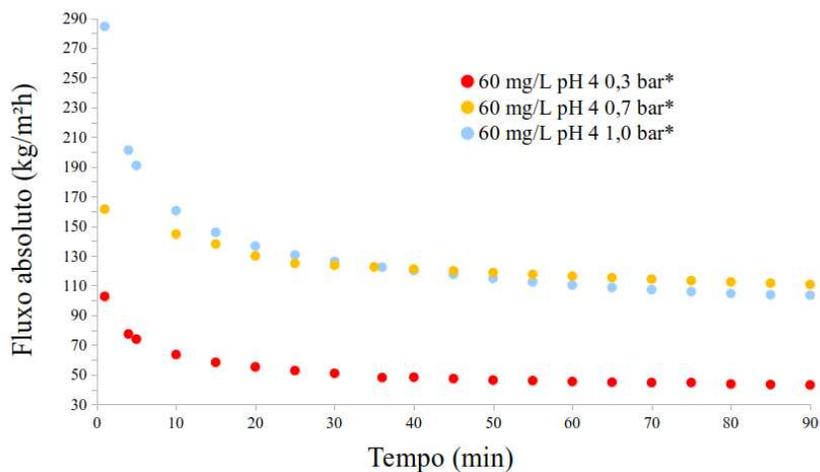


FIGURA 20 – Fluxos absolutos do permeado durante o processo de microfiltração tangencial a pressão constante da solução de microalgas para a membrana Beta em diferentes pressões transmembrana. Valores indicados com asterisco (*) representam o uso de floculante.

Para o caso de microfiltração da emulsão de microalgas, inicialmente a pressão transmembrana mais elevada permitiu a obtenção de um fluxo do permeado com maior intensidade em detrimento aos demais. Contudo, no decorrer da operação houve uma

inversão, como no caso a 0,7 bar onde verifica-se que ao final do processo a diferença de fluxo passa a ser mínima. Essa constatação demonstra uma maior susceptibilidade de um maior decréscimo do fluxo do permeado no decorrer da operação para pressões transmembrana mais elevadas.

Em complemento aos fluxos absolutos obtidos à partir dos processos de filtração realizados variando-se a pressão transmembrana, as Figuras 21 e 22 demonstram os fluxos normalizados obtidos para os processos variando-se, também, a pressão transmembrana.

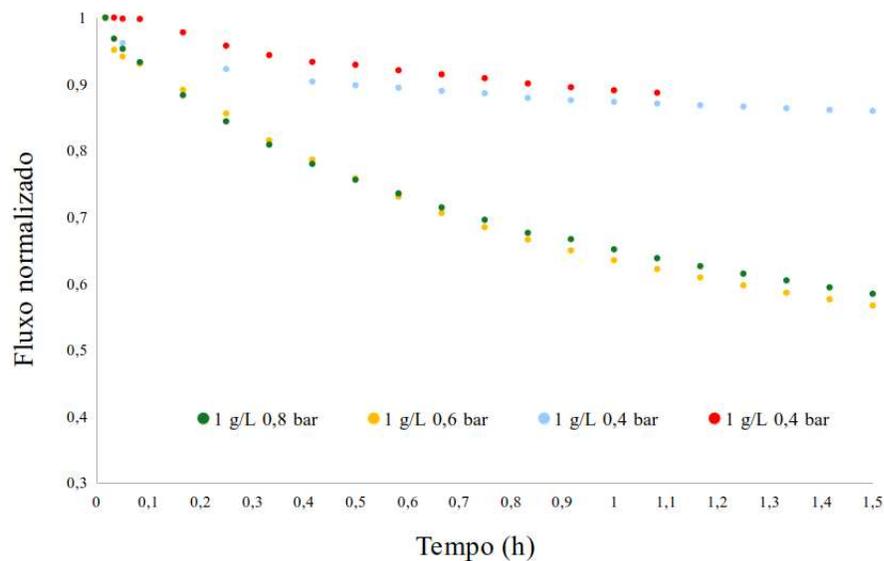


FIGURA 21 – Fluxos normalizados do permeado para o processo de microfiltração da emulsão óleo-água para a membrana Beta em diferentes pressões transmembrana.

Pode-se observar através da Figura 21, como preconiza a literatura, que maiores pressões transmembrana aplicadas tendem a formar uma camada gel mais densa e compacta, reduzindo de maneira mais acentuada o fluxo do permeado. Outro experimento interessante de ser observado consiste no comportamento do fluxo normalizado do permeado, para os ensaios de microalgas, com relação à pressão transmembrana aplicada. Este pode ser observado através da Figura 22.

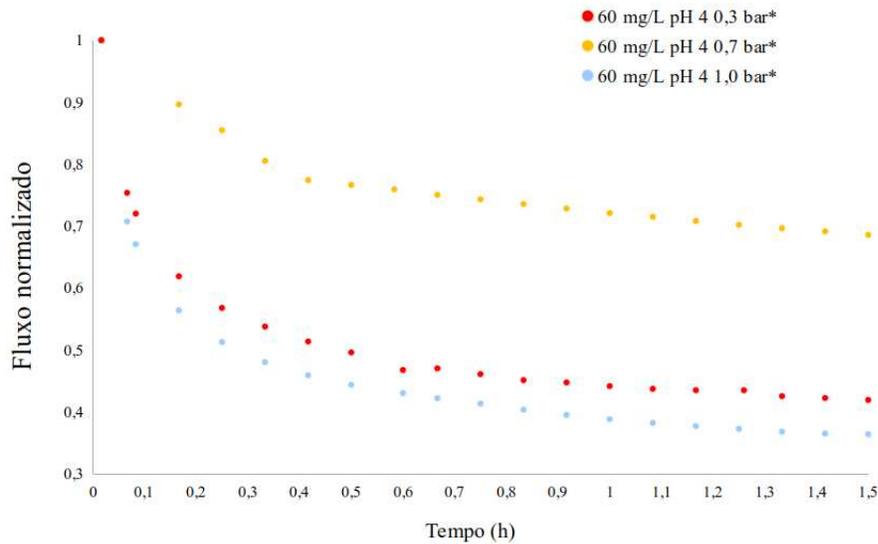


FIGURA 22 – Fluxos normalizados do permeado durante o processo de microfiltração tangencial a pressão constante da solução de microalgas para a membrana Beta em diferentes pressões transmembrana. Valores indicados com asterisco (*) representam o uso de floculante.

Verifica-se que a pressão transmembrana, assim como para os ensaios das emulsões de óleo-água, consiste de um fator importante para o processo de filtração de microalgas. Elevadas pressões transmembrana podem acarretar em baixos fluxos do permeado devido a formação de uma camada mais densa de partículas adjacente à superfície. Contudo, como pode-se observar, a escolha de uma pressão transmembrana adequada pode contribuir positivamente para o processo de microfiltração.

4.2 RESISTÊNCIA À TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Pode-se observar através das Tabelas 11, 12 e 13, os valores referentes às resistências totais, intrínsecas da membrana e devido ao *fouling* apresentadas durante o processo de microfiltração para os ensaios referente às membranas Alfa e Beta, de microalgas, e membrana Beta, para o óleo, respectivamente.

TABELA 11 – Dados de resistência ao final do processo para a membrana Alfa obtidos de acordo com os dados de microfiltração de microalgas. Valores indicados com asterisco (*) representam o uso de floculante.

Ensaio	R_t (10^{-12} m^{-1})	R_m (10^{-12} m^{-1})	R_f (10^{-12} m^{-1})	R_m (%)	R_f (%)
20 mg L ⁻¹ pH 4	4,119	1,753	2,366	42,56	57,44
20 mg L ⁻¹ pH 7	3,767	1,975	1,792	52,43	47,57
60 mg L ⁻¹ pH 4	4,074	1,203	2,871	29,53	70,47
60 mg L ⁻¹ pH 7	4,102	1,656	2,446	40,37	59,63
20 mg L ⁻¹ pH 4*	2,600	1,410	1,190	54,23	45,77
20 mg L ⁻¹ pH 7*	2,249	1,470	0,779	65,36	34,64
60 mg L ⁻¹ pH 4*	2,562	1,221	1,341	47,66	52,34
60 mg L ⁻¹ pH 7*	2,111	1,404	0,707	66,51	33,49

Para o caso da membrana Alfa, esta apresentou uma maior resistência à filtração para os casos onde não houve a adição de agente floculante no sistema. Como pode ser observado, o procedimento experimental que apresentou o maior valor de resistência total consistiu no ensaio 20 mg L⁻¹ em meio ácido e sem a adição de agente floculante. Por outro lado, o menor valor de resistência total consistiu no experimento à 60 mg L⁻¹ em meio neutro e com a adição de floculante. Contudo, verifica-se, que o maior declínio do fluxo normalizado não correspondeu ao caso de 20 mg L⁻¹ em meio ácido e sem floculante, mas sim para o caso de 60 mg L⁻¹ em meio ácido sem floculante. A coluna de resistência devido ao fouling em porcentagem, da Tabela 11, corrobora com essa observação, apresentando um valor de aproximadamente 70,47%. Com isso, pode-se verificar que para a membrana Alfa, os ensaios em meio ácido, com elevadas concentrações e sem a adição de floculante apresentam maior tendência ao fouling.

TABELA 12 – Dados de resistência para a membrana Beta obtidos de acordo com os dados de microfiltração de microalgas. Valores indicados com asterisco (*) representam o uso de floculante.

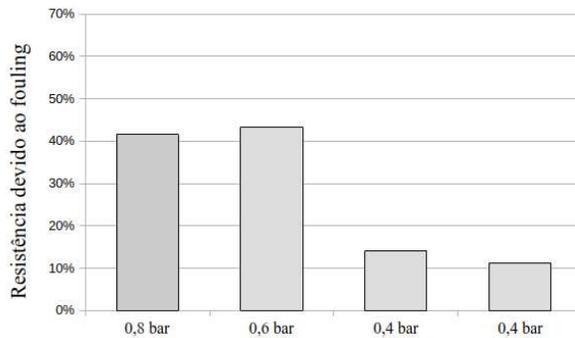
Ensaio	R_t (10^{-12} m^{-1})	R_m (10^{-12} m^{-1})	R_f (10^{-12} m^{-1})	R_m (%)	R_f (%)
20 mg L ⁻¹ pH 4	2,539	1,251	1,288	49,27	50,73
20 mg L ⁻¹ pH 7	2,566	1,486	1,080	57,91	42,09
60 mg L ⁻¹ pH 4	3,249	1,359	1,890	41,83	58,17
60 mg L ⁻¹ pH 7	2,746	1,441	1,305	52,48	47,52
20 mg L ⁻¹ pH 4*	2,130	1,197	0,933	56,20	43,80
20 mg L ⁻¹ pH 7*	2,394	1,401	0,993	58,52	41,48
60 mg L ⁻¹ pH 4*	2,460	1,498	0,962	60,89	39,11
60 mg L ⁻¹ pH 7*	3,181	1,490	1,691	46,84	53,16

No caso da membrana Beta, a maior resistência total apresentada correspondeu ao ensaio de 60 mg L^{-1} em meio ácido sem a utilização de flocculantes. Por outro lado, a menor resistência correspondeu ao caso de 20 mg L^{-1} em meio ácido com a presença de agente flocculante. Contudo, assim como para o caso da membrana Alfa, os ensaios que demonstraram maior declínio do fluxo normalizado do permeado foram aquelas que apresentaram maior resistência devido ao *fouling*.

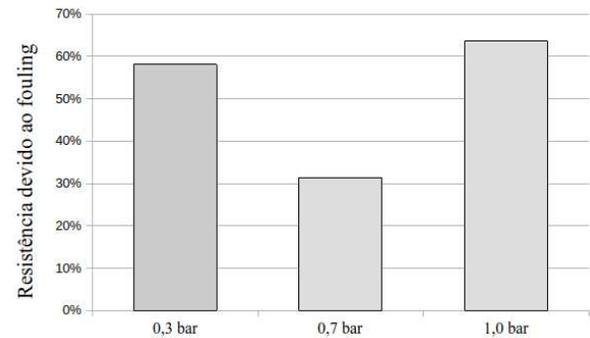
TABELA 13 – Dados de resistência para a membrana Beta obtidos de acordo com os dados de microfiltração da emulsão óleo-água.

Ensaio	R_t (10^{-12} m^{-1})	R_m (10^{-12} m^{-1})	R_f (10^{-12} m^{-1})	R_m (%)	R_f (%)
1 g L^{-1} 0,8 bar	2,079	1,215	0,864	58,44	41,56
1 g L^{-1} 0,6 bar	2,602	1,475	1,127	56,69	43,31
1 g L^{-1} 0,4 bar	1,561	1,342	0,219	85,97	14,03
1 g L^{-1} 0,4 bar	0,490	0,435	0,055	88,78	11,22

No caso da emulsão óleo-água, a consideração feita consistiu a respeito da pressão transmembrana aplicada. Pode-se observar que para elevadas pressões transmembrana há a tendência de ocorrer um maior *fouling* da membrana, abrangendo 41,56% e 43,31% da resistência total, para as pressões de 0,8 e 0,6 bar, respectivamente, enquanto que para menores valores de pressão este valor ficou próximo dos 14%. Esse fenômeno, como citado por Mattsson et al. (2018), ocorre devido à maior compressão da camada gel na superfície da membrana com o decorrer da operação, tendo como consequência uma maior resistência à transferência de massa. Essa observação é complementada através da Figura 23, onde é visualizada a resistência devido ao *fouling* para as diferentes pressões transmembrana utilizadas.



(a) Gráfico em barras referente a resistência apresentada para a microfiltração das emulsões óleo-água, em diferentes pressões transmembrana, para a membrana Beta.

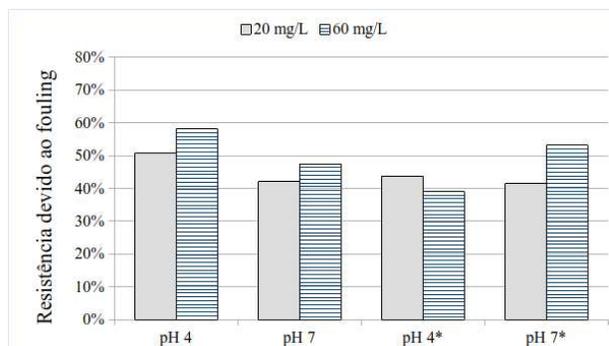


(b) Gráfico em barras referente a resistência apresentada para a microfiltração das soluções de microalgas, em diferentes pressões transmembrana e com o uso de flocculantes, para a membrana Beta.

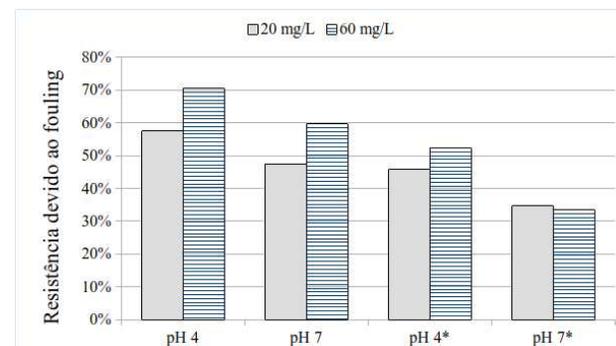
FIGURA 23 – Gráficos em barras referentes as resistências devido ao *fouling* com relação à pressão transmembrana para a membrana Beta ao final do processo de microfiltração.

Separando a influência dos diferentes parâmetros individuais, como uso de flocculantes, potencial hidrogeniônico do meio e concentração de microalgas em solução, pode-se verificar, através das Figuras 24, 25 e 26, os efeitos de cada um destes na resistência à transferência de massa devido ao *fouling* durante o processo.

A Figura 24 diz respeito à porcentagem de resistência total que é devido ao *fouling*, levando em consideração a influência da concentração de microalgas em solução, em diferentes valores de potencial hidrogeniônico, para as membranas Alfa e Beta.



(a) Gráfico em barras referente a resistência devido ao fouling para a membrana Beta.



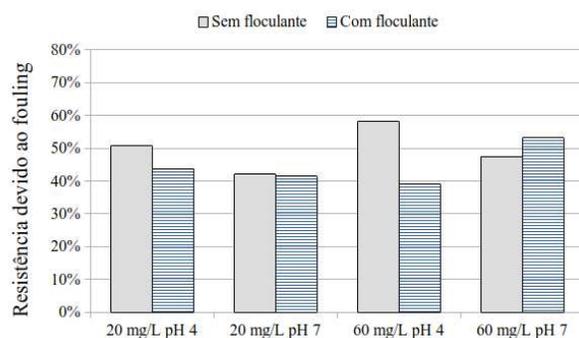
(b) Gráfico em barras referente a resistência devido ao fouling para a membrana Alfa.

FIGURA 24 – Efeito da concentração das soluções de microalgas na resistência devido ao *fouling* das membranas ao final do processo de microfiltração. Valores indicados com asterisco (*) representam o uso de flocculante.

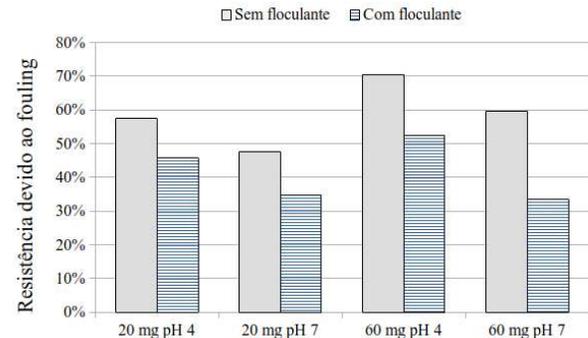
Como esperado, pode-se observar que o fator da concentração exerce um papel importante na resistência total da membrana. Esse aumento da quantidade de microalgas

em solução permite, conseqüentemente, uma maior deposição de partículas na camada gel, formada adjacente à superfície da membrana em decorrência do fenômeno de concentração por polarização. Entretanto, para alguns experimentos, pode-se verificar que o aumento da concentração possibilitou uma menor porcentagem de *fouling* no processo, sendo mais proeminente este fenômeno no experimento em meio ácido, com a adição de flocculantes, para a membrana Beta. Essa observação pode ter relação com os fenômenos de atração e repulsão entre a superfície da membrana e os agregados de microalgas flocculadas. Para o caso da microfiltração realizada através da membrana Alfa com o uso de flocculantes em meio neutro, essa diferença mostrou-se relativamente pequena. Com isso, pode-se verificar que, para a membrana Alfa, o possível aumento do *fouling* pela elevação da concentração de microalgas na solução de alimentação pode ser compensado pela adição de flocculantes na solução de alimentação.

A Figura 25 demonstra os efeitos da utilização de flocculante na resistência devido ao *fouling* apresentada durante o processo de microfiltração em diferentes condições para as membranas Alfa e Beta.



(a) Gráfico em barras para o processo de microfiltração de microalgas referente a utilização de flocculantes para a membrana Beta.



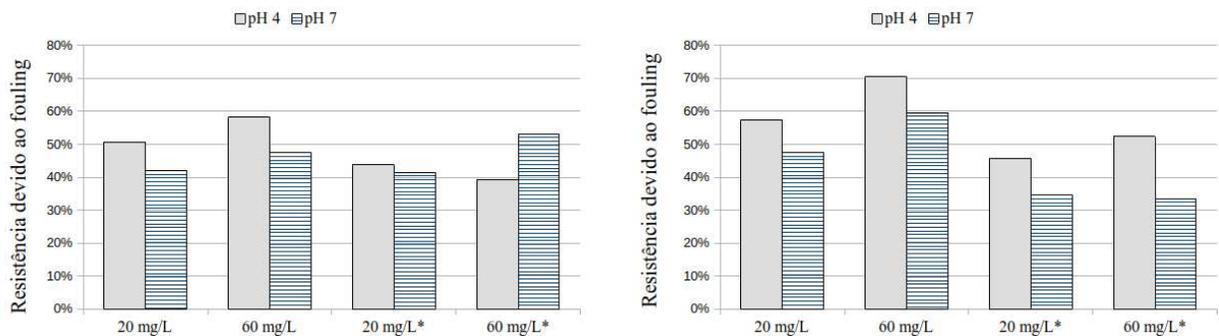
(b) Gráfico em barras para o processo de microfiltração de microalgas referente a utilização de flocculantes para a membrana Alfa.

FIGURA 25 – Gráfico em barras demonstrando o efeito do uso de flocculantes na resistência devido ao *fouling* das membranas ao final do processo de microfiltração.

Como pode ser observado, para a grande maioria dos ensaios a utilização de flocculantes possibilitou uma menor resistência com relação ao *fouling*, devido à formação de agregados de microalgas maiores que os poros da membrana. Contudo, para o experimento de microfiltração a 60 mg L^{-1} em meio neutro para a membrana Beta, o *fouling* ao final do processo com o uso de flocculante apresentou-se mais elevado em comparação ao ensaio sem o uso deste. Segundo Jana, Ghosh e Majumdar (2018), esse fenômeno pode ter relação com o rompimento das microalgas e a liberação de matéria orgânica de baixa massa molecular no meio, levando a possível adsorção de partículas nas paredes internas

da membrana e o entupimento da entrada dos poros.

A Figura 26 demonstra os efeitos que o potencial hidrogeniônico do meio têm sobre a resistência gerada à partir do fenômeno de fouling da membrana durante o processo de filtração de microalgas em diferentes condições de concentração e uso de flocculantes, para as membranas Beta e Alfa, respectivamente.



(a) Gráfico em barras demonstrando os efeitos do potencial hidrogeniônico no processo de microfiltração de microalgas para a membrana Beta.

(b) Gráfico em barras demonstrando os efeitos do potencial hidrogeniônico no processo de microfiltração de microalgas para a membrana Alfa.

FIGURA 26 – Gráficos em barras relacionando o efeito do potencial hidrogeniônico na resistência devido ao *fouling* ao final do processo de microfiltração. Valores indicados com asterisco (*) representam o uso de flocculante.

Verifica-se que o potencial hidrogeniônico do meio possui forte influência no fouling da membrana durante o processo. Como pode-se observar, menores potenciais hidrogeniônicos ocasionaram uma maior resistência devido ao *fouling* para praticamente todos os ensaios. Uma das hipóteses adotadas para a ocorrência desse fenômeno consiste na relação de interação entre a carga superficial da membrana e das microalgas em solução.

4.3 MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO

A Tabela 14 apresenta os parâmetros obtidos, juntamente com suas respectivas incertezas e o coeficiente de determinação (R^2), à partir da modelagem matemática obtida através da Equação (2.10) para todos os ensaios de microfiltração tangencial, tanto para a solução de microalgas quanto para a emulsão óleo-água.

TABELA 14 – Parâmetros obtidos à partir do modelo de formação de torta.

Ensaio	k (10 ⁻⁶)	Incerteza k (10 ⁻⁶)	J _e (kg h ⁻¹ m ⁻²)	Incerteza J _e (kg h ⁻¹ m ⁻²)	n	Erro (%)	R ²
M Alfa 1	3352,435	559,900	26,774	0,946	0,0	1,344	0,992
M Alfa 2	3440,263	763,332	28,828	0,944	0,0	1,168	0,986
M Alfa 3	3015,373	90,506	25,585	0,326	0,0	0,327	1,000
M Alfa 4	1800,418	327,516	23,315	2,038	0,0	1,362	0,992
M Alfa 5	1492,006	263,949	41,150	1,137	0,0	1,036	0,990
M Alfa 6	1687,331	450,432	49,586	0,847	0,0	1,067	0,983
M Alfa 7	1538,154	179,740	42,563	0,871	0,0	0,670	0,995
M Alfa 8	1733,140	717,902	52,689	1,234	0,0	1,636	0,957
M Alfa 9	5111,134	803,956	18,276	0,901	0,0	1,249	0,993
M Alfa 10	1408,639	158,140	23,433	1,872	0,0	0,869	0,997
M Beta 1	1040,873	71,309	41,939	0,637	0,0	0,440	0,999
M Beta 2	830,824	223,235	38,333	2,707	0,0	1,524	0,986
M Beta 3	1145,891	78,063	30,773	0,880	0,0	0,345	0,999
M Beta 4	2850,762	270,303	39,558	0,443	0,0	0,594	0,996
M Beta 5	543,641	106,541	47,294	2,440	0,0	1,048	0,994
M Beta 6	1304,226	229,420	44,823	1,084	0,0	1,001	0,989
M Beta 7	1334,280	283,183	44,616	1,073	0,0	0,866	0,983
M Beta 8	2532,872	396,411	35,142	0,849	0,0	1,193	0,993
M Beta 9	128,664	18,358	109,205	2,267	0,0	0,602	0,991
M Beta 10	194,338	20,876	105,951	3,184	0,0	0,963	0,995
M Beta 11	1232,358	120,078	43,914	0,971	0,0	0,742	0,996
O Beta 1	28,617	6,169	101,330	15,527	0,0	0,477	0,998
O Beta 2	55,353	24,591	40,679	29,261	0,0	0,573	0,996
O Beta 3	288,625	98,223	92,366	1,143	0,0	0,422	0,975
O Beta 5	21,865	7,518	288,749	5,890	0,0	0,315	0,991

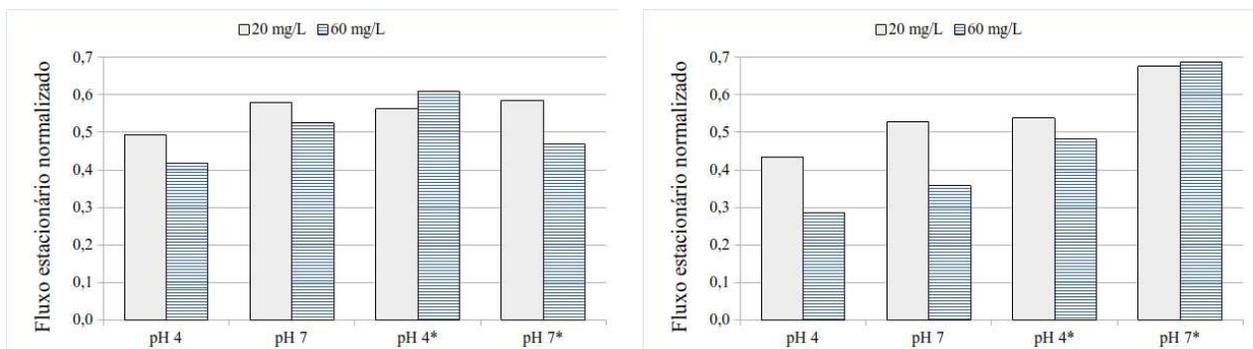
Dentre os modelos obtidos à partir da Equação (2.10), o que melhor se ajustou aos pontos experimentais consistiu no modelo de formação da torta. Este, em virtude do elevado coeficiente de determinação, consistiu do modelo que melhor descreveu o processo de microfiltração. Pode-se observar que, de acordo com a Tabela 14 o menor valor apresentado para o coeficiente de determinação foi de 0,957 enquanto que o maior foi 1,000. Além disso, verifica-se para o parâmetro k que devido a relação entre incerteza e erro, o erro não é estatisticamente diferente de zero para a grande maioria dos resultados.

Esse mecanismo ocorre quando há presente no meio partículas muito maiores do que o tamanho dos poros da membrana, impedindo as mesmas de permearem através da membrana. A consequência disso é a formação de uma camada gel adjacente à superfície da membrana. Segundo Salahi, Abbasi e Mohammadi (2010), a espessura da torta está

diretamente ligada à taxa de deposição de partículas na superfície da membrana e o transporte das partículas no sentido do seio da solução.

A partir dos dados de fluxo estacionário obtidos de acordo com a modelagem do processo, foram desenvolvidos gráficos com o intuito de verificar a influência dos diferentes parâmetros no fluxo estacionário do processo. As Figuras 27, 28, 29 e 30 demonstram, respectivamente, a influência da concentração, uso de floculante, potencial hidrogeniônico do meio e pressão transmembrana aplicada.

A Figura 27 diz respeito à influência da concentração de microalgas no fluxo estacionário obtido em longos períodos de operação à pressão constante.



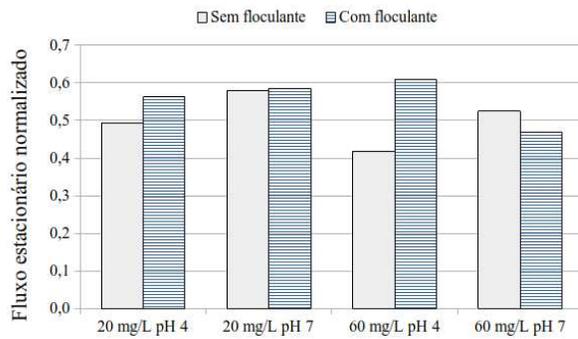
(a) Gráfico em barras demonstrando os efeitos da concentração da solução de microalgas no fluxo normalizado estacionário, do processo de microfiltração para a membrana Beta.

(b) Gráfico em barras demonstrando os efeitos da concentração da solução de microalgas no fluxo normalizado estacionário, do processo de microfiltração para a membrana Alfa.

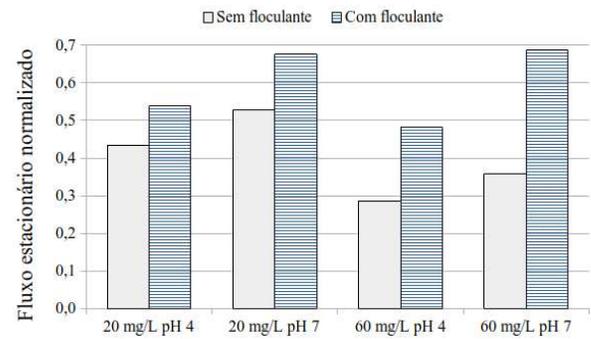
FIGURA 27 – Efeito da concentração das microalgas no fluxo estacionário normalizado do processo. Valores indicados com asterisco (*) representam o uso de floculante.

Como pode-se observar, menores concentrações de microalgas levaram a um fluxo estacionário normalizado mais elevado. Essa observação encontra-se de acordo com o que é mostrado na Figura 24, onde menores concentrações levaram a formação de um menor *fouling*. Essa constatação corrobora com a ideia de que menores concentrações da solução de alimentação levam a um processo de filtração em que a membrana mostra-se menos suscetível ao *fouling*.

A Figura 28 corresponde à influência da utilização de floculantes no fluxo estacionário obtido em longos períodos de microfiltração tangencial à pressão constante.



(a) Gráfico em barras demonstrando os efeitos da utilização de flocculantes na solução de microalgas com relação ao fluxo normalizado estacionário, do processo de microfiltração para a membrana Beta.

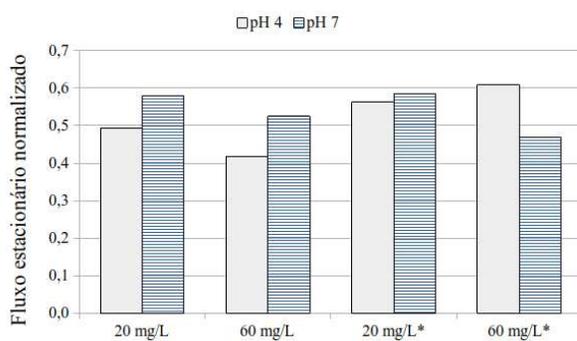


(b) Gráfico em barras demonstrando os efeitos da utilização de flocculantes na solução de microalgas com relação ao fluxo normalizado estacionário, do processo de microfiltração para a membrana Alfa.

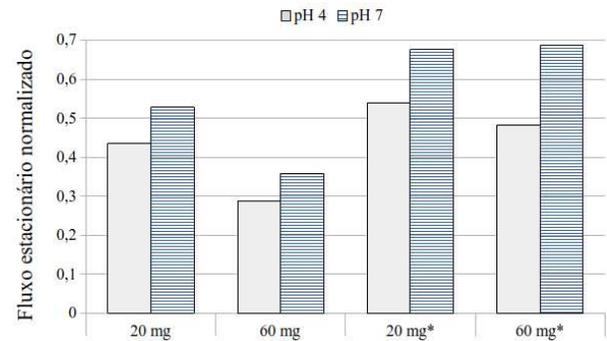
FIGURA 28 – Efeito do uso de flocculantes no fluxo estacionário normalizado do processo.

Pode-se observar a influência positiva da adição de flocculantes no sistema de microalgas, principalmente para a membrana Alfa. A formação dos agregados de microalgas contribui para um fluxo estacionário mais elevado para praticamente todas as condições experimentais testadas. Contudo, verifica-se uma menor influência desse parâmetro no experimento 20 mg L^{-1} em meio neutro e uma influência negativa no experimento 60 mg L^{-1} em meio neutro, ambos referentes a membrana Beta. Essa verificação pode ter relação com as interações eletrostáticas entre a superfície dos agregados de microalgas e a superfície da membrana.

A Figura 29 demonstra a influência do potencial hidrogeniônico do meio no fluxo estacionário do processo de microfiltração tangencial à pressão constante.



(a) Gráfico em barras demonstrando os efeitos do potencial hidrogeniônico da solução de microalgas no fluxo estacionário normalizado do processo de microfiltração para a membrana Beta.

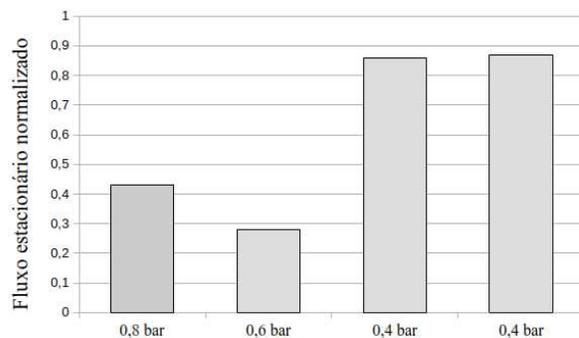


(b) Gráfico em barras demonstrando os efeitos do potencial hidrogeniônico da solução de microalgas no fluxo estacionário normalizado do processo de microfiltração para a membrana Alfa.

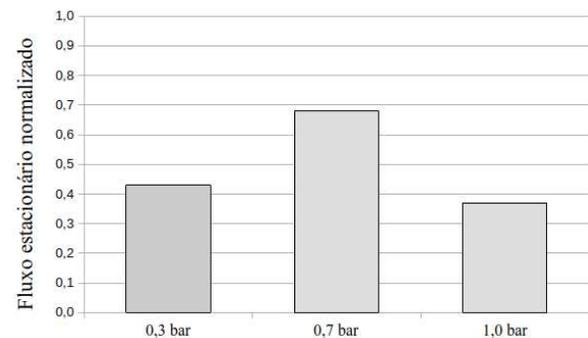
FIGURA 29 – Efeito do potencial hidrogeniônico no fluxo estacionário normalizado do processo. Valores indicados com asterisco (*) representam o uso de flocculante.

Pode-se verificar que o potencial hidrogeniônico do meio influencia de maneira significativa o valor do fluxo estacionário. Possivelmente, devido ao meio ácido, a superfície das microalgas acaba assumindo uma carga levemente positiva onde, em contato com a superfície da membrana, se esta tender a ser negativa, ocorre a atração eletrostática e o conseqüente aumento do *fouling*, como observado na Figura 26. Essa hipótese está de acordo com o que foi observado por Ozkan e Berberoglu (2013), onde é reportado que os grupos funcionais presentes na superfície das células de microalgas podem ionizar baseado no potencial hidrogeniônico do meio.

A Figura 30 diz respeito ao fluxo normalizado em função da pressão transmembrana do processo de microfiltração tangencial.



(a) Gráfico em barras demonstrando os efeitos da pressão transmembrana de operação no fluxo estacionário normalizado do processo de microfiltração da emulsão óleo-água para a membrana Beta.



(b) Gráfico em barras demonstrando os efeitos da pressão transmembrana de operação no fluxo estacionário normalizado do processo de microfiltração de microalgas para a membrana Beta.

FIGURA 30 – Efeito da pressão transmembrana no fluxo estacionário normalizado do processo.

Pode-se observar que a escolha da pressão transmembrana adequada possui grande influência no processo, tendo em vista que ela corresponde à força motriz do processo de microfiltração. Ao mesmo tempo em que elevadas pressões podem acarretar em um fluxo estacionário menor, pressões transmembrana pequenas também podem. Para a membrana Beta, pode-se verificar que a pressão transmembrana adequada no processo de filtração da emulsão óleo-água consistiu em 0,4 bar. Por outro lado, para a mesma membrana, a pressão transmembrana adequada para o processo de microfiltração de microalgas consistiu na pressão intermediária de 0,7 bar. O aumento da pressão até um ponto ótimo tende a melhorar o fluxo de permeação. Contudo, à partir de um certo valor, este parâmetro interfere na compactação da camada gel, causando a diminuição do fluxo do permeado.

A Figura 31 demonstra alguns dos resultados obtidos para o processo através do

modelo de formação de torta para os experimentos de filtração de microalgas e emulsão óleo-água.

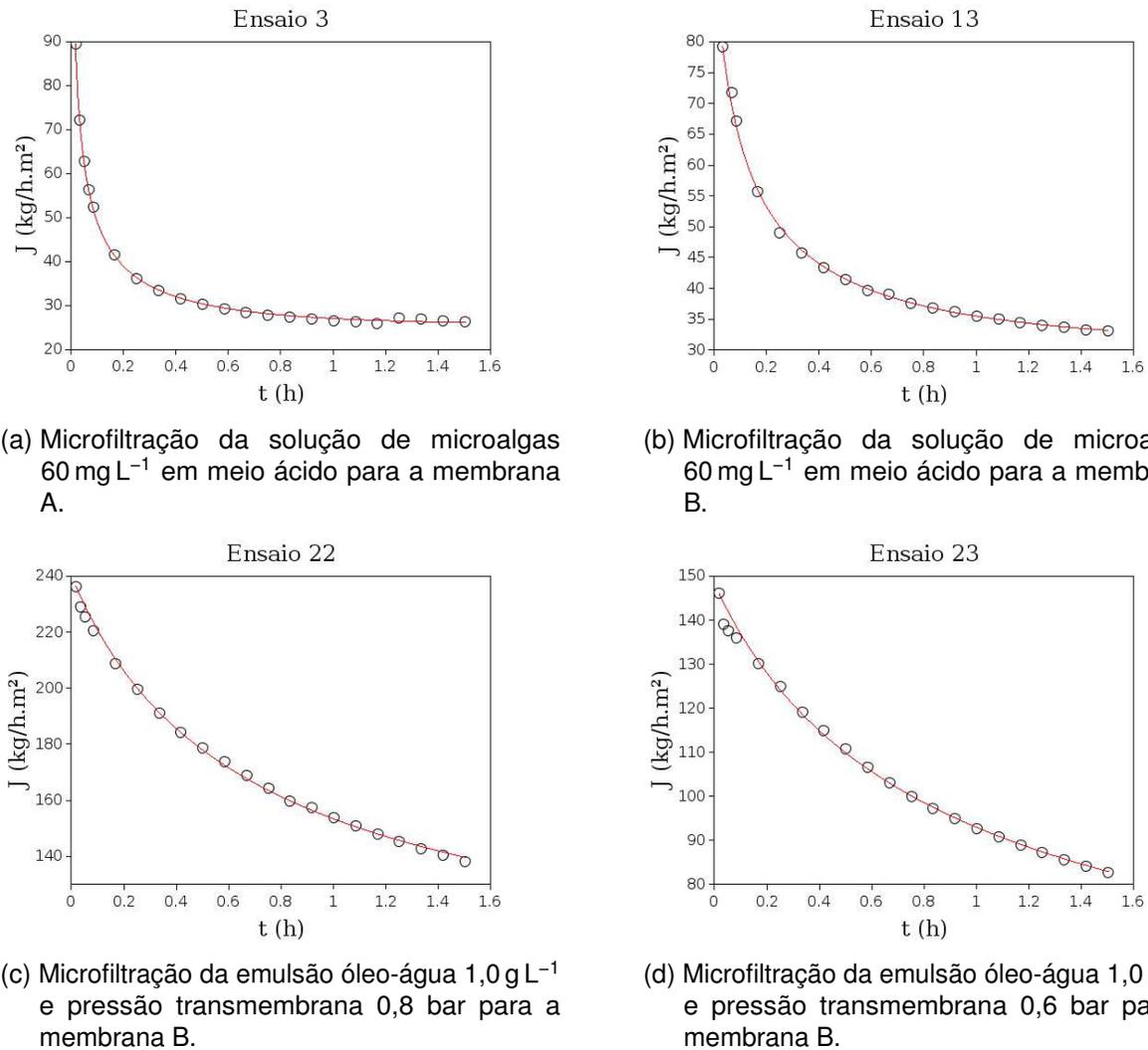
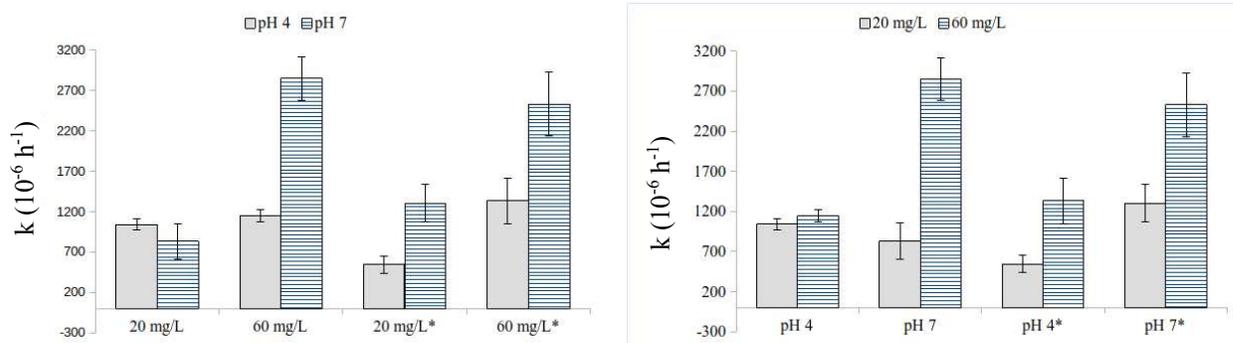


FIGURA 31 – Modelagem do processo de microfiltração das soluções de microalgas e emulsões de óleo-água, sob diferentes condições, para ambas as membranas cerâmicas.

Pode-se verificar através do gráfico a excelente concordância, já demonstrada pelo coeficiente de determinação na Tabela 14, entre os dados reais e os obtidos através da modelagem do processo. De maneira geral, o modelo de formação da torta consegue descrever muito bem o processo de filtração de microalgas e da emulsão óleo-água nas condições experimentais testadas e para essas composições de membrana, especificamente. Observa-se, também, a harmonia entre os dados obtidos à partir da modelagem e os dados experimentais nos primeiros minutos da filtração, onde ocorre, principalmente, o fenômeno de polarização por concentração, e para tempos longos de processo, onde a resistência à transferência de massa devido a formação da torta predomina.

A Figura 32 demonstra a variação do coeficiente de resistência para a membrana Beta com relação ao potencial hidrogeniônico do meio e a concentração de microalgas em solução.



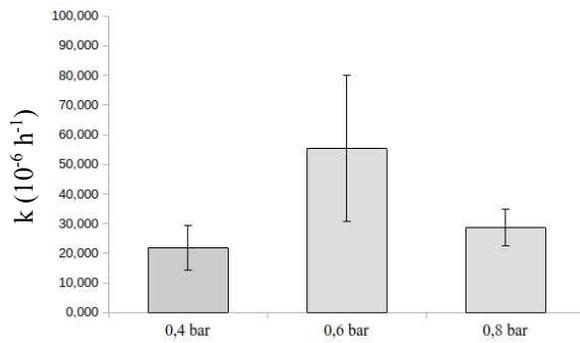
(a) Gráfico em barras da influência do potencial hidrogeniônico da solução de microalgas no coeficiente de resistência da membrana Beta.

(b) Gráfico em barras da influência da concentração da solução de microalgas no coeficiente de resistência da membrana Beta.

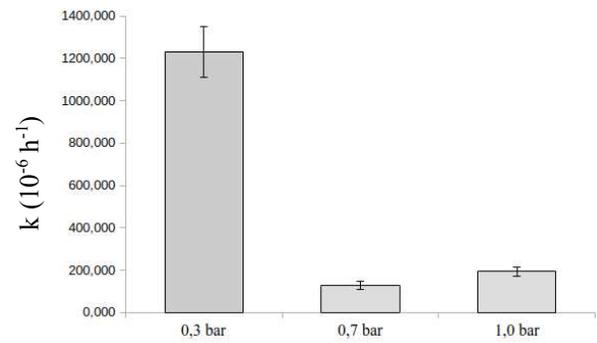
FIGURA 32 – Comparação entre os efeitos do potencial hidrogeniônico e concentração no coeficiente de resistência da membrana Beta. Valores indicados com asterisco (*) representam o uso de floculante.

Pode-se observar que o coeficiente de resistência para a membrana Beta varia conforme o potencial hidrogeniônico do meio e a concentração da solução de microalgas a ser filtrada. Verifica-se que, para a maioria dos ensaios, o coeficiente de resistência se mostrou maior em meio neutro e para concentrações de microalgas de 60 mg L^{-1} . Ou seja, para a membrana Beta, condições de baixas concentrações em meio ácido geram uma maior diminuição da superfície da membrana durante o processo de microfiltração.

A Figura 33 demonstra a comparação entre os valores do coeficiente de resistência para a membrana Beta, com relação a solução de microalgas e a emulsão óleo-água, respectivamente, com relação à pressão transmembrana aplicada.



(a) Gráfico em barras com relação a influência da pressão transmembrana no coeficiente de resistência da membrana Beta para o processo de microfiltração da emulsão óleo-água.



(b) Gráfico em barras com relação a influência da pressão transmembrana no coeficiente de resistência da membrana Beta para o processo de microfiltração da solução de microalgas.

FIGURA 33 – Comparação entre os coeficientes de resistência da membrana B para as soluções de microalgas e emulsões óleo-água.

Pode-se observar que para a solução de microalgas o coeficiente de resistência mostrou-se mais elevado para a condição de operação a 0,3 bar. Por outro lado, o menor valor do coeficiente correspondeu ao experimento a 0,7 bar. Para o caso da emulsão óleo-água, pode-se verificar que o coeficiente de resistência mais elevado correspondeu ao ensaio em pressão transmembrana intermediária, que consistiu da operação em 0,6 bar. Por outro lado, o menor valor foi obtido em pressão transmembrana de 0,4 bar. Comparando os coeficientes obtidos para a filtração de microalgas e a microfiltração da emulsão óleo-água, pode-se observar que os valores do coeficiente de resistência para o processo de filtração das microalgas mostra-se maior em detrimento ao coeficiente de resistência do processo de microfiltração da emulsão óleo-água. Ou seja, a filtração das microalgas provoca uma diminuição menor da superfície da membrana durante o processo de microfiltração (MENDES, 2019).

5 CONCLUSÃO

Pode-se verificar que para todos os ensaios ocorreu o declínio abrupto durante os minutos iniciais da filtração, seguido por um estado pseudo-estacionário.

Os melhores fluxos normalizados para o processo de filtração de microalgas à pressão constante para a membrana Alfa, corresponderam aos ensaios em 20 e 60 mg L⁻¹, com a utilização de floculantes, em meio neutro. Para a membrana Beta os melhores fluxos normalizados corresponderam aos ensaios em 20 e 60 mg L⁻¹, com a utilização de floculantes, em meio neutro e ácido, respectivamente.

Os melhores fluxos normalizados para os processos de filtração das soluções de microalgas e emulsões de água-óleo, variando-se a pressão transmembrana, corresponderam ao caso de 0,4 e 0,7 bar, respectivamente.

A resistência total mais elevada para a membrana Alfa correspondeu ao caso de 20 mg L⁻¹ em meio ácido, sem a adição de floculantes, e teve o valor de $4,119 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$. Contudo, a resistência devido ao fouling mais elevada correspondeu ao caso de 60 mg L⁻¹ em meio ácido, sem floculantes, tendo o valor de $2,871 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$.

Para a membrana Beta a resistência total mais elevada, e também a resistência devido ao fouling mais elevada, correspondeu ao caso 60 mg L⁻¹ em meio ácido sem floculantes, apresentando o valor de $3,249 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$. O menor valor consistiu da microfiltração da emulsão óleo-água a 0,4 bar. Esta apresentou uma resistência total de $0,490 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$. A resistência devido ao *fouling* mais elevado consistiu no caso de 60 mg L⁻¹ em meio ácido, sem floculantes, tendo o valor de $1,890 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$.

Com relação a modelagem e simulação do processo, o valor mais elevado para o coeficiente de resistência consistiu em $5111,134 \times 10^6$ e correspondeu ao caso de 60 mg L⁻¹, com a adição de floculantes, em meio neutro. O menor valor diz respeito ao coeficiente de resistência da emulsão óleo-água correspondente a filtração a 0,4 bar.

Através dos resultados demonstrados observa-se, também, que nem sempre a utilização de floculantes são ideais para a obtenção de fluxos de permeação de qualidade superior.

A modelagem com relação à formação da torta filtrante descreveu muito bem o processo de microfiltração, apresentando coeficientes de determinação elevados (acima de 0,957).

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, N. et al. Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, v. 76, p. 17–38, 2019. ISSN 22345957.
- ALRESHEEDI, M. T.; BASU, O. D.; BARBEAU, B. Chemical cleaning of ceramic ultrafiltration membranes – Ozone versus conventional cleaning chemicals. **Chemosphere**, Elsevier B.V., p. 668–677, 2019. ISSN 18791298.
- ALVES XAVIER, L. et al. Influence of thermally modified clays and inexpensive pore-generating and strength improving agents on the properties of porous ceramic membrane. **Applied Clay Science**, Elsevier, v. 168, June 2018, p. 260–268, 2019. ISSN 01691317.
- AN, S. S. et al. Synthesis and characterization of a flat sheet potassium ion sieve membrane and its performances for separation potassium. **Separation and Purification Technology**, Elsevier, v. 212, September 2018, p. 834–842, 2019. ISSN 18733794.
- ANANTHI, V. et al. Impact of abiotic factors on biodiesel production by microalgae. **Fuel**, Elsevier, v. 284, April 2020, p. 118962, 2021. ISSN 00162361.
- ANIS, S. F.; HASHAIKEH, R.; HILAL, N. Microfiltration membranes processes: A review of research trends over the past decade. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, August, p. 164–171, 2019.
- ASADI TASHVIGH, Akbar; FOULADITAJAR, Amir; ZOKAEE ASHTIANI, Farzin. Modeling concentration polarization in crossflow microfiltration of oil-in-water emulsion using shear-induced diffusion; CFD and experimental studies. **Desalination**, Elsevier B.V., v. 357, p. 225–232, 2015. ISSN 00119164.
- BAUDELET, Paul Hubert et al. A new insight into cell walls of Chlorophyta. **Algal Research**, Elsevier, v. 25, October 2016, p. 333–371, 2017. ISSN 22119264.
- BAVA, Y. B. et al. Speciation of sulphur in asphaltenes and resins from Argentinian petroleum by using XANES spectroscopy. **Fuel**, Elsevier, v. 256, April, p. 115952, 2019. ISSN 00162361.
- BECKER, E. W. Micro-algae as a source of protein. **Biotechnology Advances**, v. 25, n. 2, p. 207–210, 2007. ISSN 07349750.
- BELFORT, Georges et al. Behaviour of Suspensions and Macromolecular Solutions. **Journal of Membrane Science**, v. 96, n. 1-2, p. 1–58, 1994. ISSN 03767388.

BELOUATEK, A. et al. Preparation of inorganic supports for liquid waste treatment. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 85, n. 1-2, p. 163–168, 2005. ISSN 13871811.

BILAD, M. R. et al. Harvesting microalgal biomass using submerged microfiltration membranes. **Bioresource Technology**, Elsevier Ltd, v. 111, p. 343–352, 2012. ISSN 09608524.

BOSCH, J. M.; HEWLETT, J. D. Interfacial effects with microfiltration membranes. v. 55, May 2008, p. 2008, 1982.

BURUGA, K. et al. A review on functional polymer-clay based nanocomposite membranes for treatment of water. **Journal of Hazardous Materials**, Elsevier B.V., 2019. ISSN 03043894.

CHAVES, A. C. et al. Obtenção e caracterização de membranas cerâmicas tubulares a partir de massas incorporadas com argila, caulim e quartzo. **Cerâmica**, v. 59, n. 349, p. 192–197, 2013.

CHENG, Xiaoxiang et al. Effect of sulfate radical-based oxidation pretreatments for mitigating ceramic UF membrane fouling caused by algal extracellular organic matter. **Water Research**, Elsevier Ltd, v. 145, p. 39–49, 2018. ISSN 18792448.

CHEW, Jia Wei; KILDUFF, James; BELFORT, Georges. The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration: An update. **Journal of Membrane Science**, Elsevier B.V., v. 601, October 2019, p. 117865, 2020. ISSN 18733123.

CHEW, Kit Wayne; YAP, Jing Ying et al. Microalgae biorefinery: High value products perspectives. **Bioresource Technology**, Elsevier Ltd, v. 229, p. 53–62, 2017. ISSN 18732976.

CHIANG, B. H.; CHERYAN, M. Ultrafiltration of Skimmilk in Hollow Fibers. **Journal of Food Science**, v. 51, n. 2, p. 340–344, 1986. ISSN 17503841.

CHOI, Hyeok et al. Influence of cross-flow velocity on membrane performance during filtration of biological suspension. **Journal of Membrane Science**, v. 248, n. 1-2, p. 189–199, 2005. ISSN 03767388.

DEHGHANI, Jaber et al. Towards a new avenue for producing therapeutic proteins: Microalgae as a tempting green biofactory. **Biotechnology Advances**, Elsevier, v. 40, December 2019, p. 107499, 2020. ISSN 07349750.

- DELGADO-PELAYO, Raúl; GALLARDO-GUERRERO, Lourdes; HORNERO-MÉNDEZ, Dámaso. Chlorophyll and carotenoid pigments in the peel and flesh of commercial apple fruit varieties. **Food Research International**, Elsevier Ltd, v. 65, PB, p. 272–281, 2014. ISSN 09639969.
- EGHBALI BABADI, Farahnaz et al. Identification of carotenoids and chlorophylls from green algae *Chlorococcum humicola* and extraction by liquefied dimethyl ether. **Food and Bioproducts Processing**, Institution of Chemical Engineers, v. 123, p. 296–303, 2020. ISSN 09603085.
- EL RAYESS, Y. et al. Cross-flow microfiltration applied to oenology: A review. **Journal of Membrane Science**, Elsevier B.V., v. 382, n. 1-2, p. 1–19, 2011. ISSN 18733123.
- ELCIK, H.; CAKMAKCI, M.; OZKAYA, B. The fouling effects of microalgal cells on crossflow membrane filtration. **Journal of Membrane Science**, v. 499, p. 116–125, 2016. ISSN 18733123.
- ENAMALA, Manoj Kumar et al. Production of biofuels from microalgae - A review on cultivation, harvesting, lipid extraction, and numerous applications of microalgae. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier Ltd, v. 94, May 2017, p. 49–68, 2018. ISSN 18790690.
- FAIBISH, R. S.; ELIMELECH, M.; COHEN, Y. Effect of interparticle electrostatic double layer interactions on permeate flux decline in crossflow membrane filtration of colloidal suspensions: An experimental investigation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 204, n. 1, p. 77–86, 1998. ISSN 00219797.
- FERRUZZI, Mario G.; BLAKESLEE, Joshua. Digestion, absorption, and cancer preventative activity of dietary chlorophyll derivatives. **Nutrition Research**, v. 27, n. 1, p. 1–12, 2007. ISSN 02715317.
- FIELD, R. W. et al. Critical flux concept for microfiltration fouling. **Journal of Membrane Science**, v. 100, n. 3, p. 259–272, 1995. ISSN 03767388.
- GHALAMI CHOobar, B. et al. Fouling mechanism identification and analysis in microfiltration of laundry wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 2, 2019. ISSN 22133437.
- GHANDEHARI, Sara; MONTAZER-RAHMATI, Mohammad Mehdi; ASGHARI, Morteza. A comparison between semi-theoretical and empirical modeling of cross-flow microfiltration using ANN. **Desalination**, v. 277, n. 1-3, p. 348–355, 2011. ISSN 00119164.
- GONG, Mengyue; BASSI, Amarjeet. Carotenoids from microalgae: A review of recent developments. **Biotechnology Advances**, Elsevier Inc., v. 34, n. 8, p. 1396–1412, 2016. ISSN 07349750.

- GONZALEZ, Estefania Garcia et al. Bioprospection of green microalgae native to Paraná, Brazil using a multi-criteria analysis: Potential for the production of lipids, proteins, and carotenoids. **Bioresource Technology Reports**, Elsevier, v. 10, October 2019, p. 100398, 2020. ISSN 2589014X.
- GUO, Hao et al. Microfiltration of soy sauce: Efficiency, resistance and fouling mechanism at different operating stages. **Separation and Purification Technology**, v. 240, January, 2020. ISSN 18733794.
- GUO, Y. et al. Coupling continuous sand filtration to ultrafiltration for drinking water treatment: Improved performance and membrane fouling control. **Journal of Membrane Science**, Elsevier B.V., v. 567, p. 18–27, 2018. ISSN 18733123.
- HABERT, C. A.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006. ISBN 85-76500-85-X.
- HACIFAZLIOĞLU, M. C. et al. Evaluation of chemical cleaning to control fouling on nanofiltration and reverse osmosis membranes after desalination of MBR effluent. **Desalination**, v. 466, April, p. 44–51, 2019. ISSN 00119164.
- HAIPOUR, Mastaneh; SOLTANIEH, Mohammad; YAZDANSHENAS, Mehdi. Investigation of membrane fouling in cross flow microfiltration of non-alcoholic beer and modeling of tubular membrane flow. **Desalination**, v. 251, n. 1-3, p. 20–28, 2010. ISSN 00119164.
- 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. ISSN 0263-8762.
- HESSE, M. C.S. et al. Optimization of flocculation with tannin-based flocculant in the water reuse and lipidic production for the cultivation of *Acutodesmus obliquus*. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 52, n. 5, p. 936–942, 2017. ISSN 15205754.
- HUBADILLAH, S. K. et al. Fabrications and applications of low cost ceramic membrane from kaolin: A comprehensive review. **Ceramics International**, Elsevier Ltd e Techna Group S.r.l., v. 44, n. 5, p. 4538–4560, 2018. ISSN 02728842.
- HWANG, Kuo Jen; LIAO, Chien Yao; TUNG, Kuo Lun. Analysis of particle fouling during microfiltration by use of blocking models. **Journal of Membrane Science**, v. 287, n. 2, p. 287–293, 2007. ISSN 03767388.
- ISSAOUI, M.; LIMOUSY, L. Low-cost ceramic membranes: Synthesis, classifications, and applications. **Comptes Rendus Chimie**, Elsevier Ltd, v. 22, n. 2-3, p. 175–187, 2018. ISSN 16310748.

- JANA, Animesh; GHOSH, Sourja; MAJUMDAR, Swachchha. Energy efficient harvesting of *Arthrospira* sp. using ceramic membranes: analyzing the effect of membrane pore size and incorporation of flocculant as fouling control strategy. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 93, n. 4, p. 1085–1096, 2018. ISSN 10974660.
- JOHNSTON, Jill E.; LIM, Esther; ROH, Hannah. Impact of upstream oil extraction and environmental public health: A review of the evidence. **Science of the Total Environment**, Elsevier B.V., v. 657, p. 187–199, 2019. ISSN 18791026.
- JÖNSSON, Ann Sofi; JÖNSSON, Bengt. Colloidal fouling during ultrafiltration. **Separation Science and Technology**, v. 31, n. 19, p. 2611–2620, 1996. ISSN 01496395.
- KAMOUN, N.; JAMOUISSI, F.; RODRÍGUEZ, M. A. The preparation of meso-porous membranes from Tunisian clay. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, SECV, p. 1–6, 2019. ISSN 03663175.
- KAYA, Y. et al. Investigation of membrane fouling in an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) treating pharmaceutical wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, Elsevier, v. 31, March, p. 100822, 2019. ISSN 22147144.
- KAYVANI FARD, Ahmad et al. Novel hybrid ceramic/carbon membrane for oil removal. **Journal of Membrane Science**, Elsevier B.V., v. 559, February, p. 42–53, 2018. ISSN 18733123.
- KAZEMI, Mohammad Amin; SOLTANIEH, Mohammad; YAZDANSHENAS, Mehdi. Modeling of transient permeate flux decline during crossflow microfiltration of non-alcoholic beer with consideration of particle size distribution. **Journal of Membrane Science**, Elsevier B.V., v. 411-412, p. 13–21, 2012. ISSN 03767388.
- KHAN, Imtiaz Afzal; LEE, Yong Soo; KIM, Jong Oh. A comparison of variations in blocking mechanisms of membrane-fouling models for estimating flux during water treatment. **Chemosphere**, Elsevier Ltd, v. 259, p. 127328, 2020. ISSN 18791298.
- KHEMAKHEMA, S.; BEN AMAR, R.; LARBOT, A. Synthesis and characterization of a new inorganic ultrafiltration membrane composed entirely of Tunisian natural illite clay. **Desalination**, v. 206, n. 1-3, p. 210–214, 2007. ISSN 00119164.
- KOŁTUNIEWICZ, A. B.; NOWORYTA, A. Method of yield evaluation for pressure-driven membrane processes. **The Chemical Engineering Journal and The Biochemical Engineering Journal**, v. 58, n. 2, p. 175–182, 1995. ISSN 09230467.
- LAMA, Sanjaya et al. Flocculation properties of several microalgae and a cyanobacterium species during ferric chloride, chitosan and alkaline flocculation. **Bioresource Technology**, Elsevier Ltd, v. 220, p. 464–470, 2016. ISSN 18732976.

LEVASSEUR, Wendie; PERRÉ, Patrick; POZZOBON, Victor. A review of high value-added molecules production by microalgae in light of the classification. **Biotechnology Advances**, Elsevier, v. 41, April, p. 107545, 2020. ISSN 07349750.

LEWIS, William J.T. et al. Investigation of cake fouling and pore blocking phenomena using fluid dynamic gauging and critical flux models. **Journal of Membrane Science**, Elsevier B.V., v. 533, September 2016, p. 38–47, 2017. ISSN 18733123.

LI, L. et al. Correlation of surface concentration polarization with the surface electrochemistry of a permselective Membrane: An ex situ electrical impedance spectroscopy study. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Elsevier B.V., v. 82, p. 367–372, 2018. ISSN 18761070.

LIU, R. et al. Inorganic microfiltration membranes incorporated with hydrophilic silica nanoparticles for oil-in-water emulsion separation. **Journal of Water Process Engineering**, Elsevier, v. 26, October, p. 124–130, 2018. ISSN 22147144.

LURRIELE, Maynara et al. Kinetics of enzymatic cetyl palmitate production by esterification with fermented solid of Burkholderia contaminans in the presence of organic solvent. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, Springer International Publishing, n. 0123456789, 2020. ISSN 1878-5204.

MAH, S. K. et al. The study of reverse osmosis on glycerin solution filtration: Dead-end and crossflow filtrations, transport mechanism, rejection and permeability investigations. **Desalination**, v. 352, p. 66–81, 2014. ISSN 00119164.

MANSOUR, M.S.M.; ABDEL-SHAFY, H.I.; EL AZAB, W.I.M. Innovative reuse of drinking water sludge for the treatment of petroleum produced water to enhance oil recovery. **Egyptian Journal of Petroleum**, Egyptian Petroleum Research Institute, v. 22, n. 1-2, p. 12–12, 2020. ISSN 20902468.

MATTSSON, Tuve et al. The use of fluid dynamic gauging in investigating the thickness and cohesive strength of cake fouling layers formed during cross-flow microfiltration. **Separation and Purification Technology**, Elsevier B.V., v. 198, p. 25–30, 2018. ISSN 18733794.

MELO, Willian de. **Estudo do uso de membranas cerâmicas no tratamento de emulsões petróleo / água**. 2020. F. 76. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná.

MENDES, Ana Luiza. **Efeito da filtração tangencial associada à floculação na separação de microalgas Tetrademus obliquus**. 2019. F. 83. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná.

MENEGAZZO, Mariana Lara; FONSECA, Gustavo Graciano. Biomass recovery and lipid extraction processes for microalgae biofuels production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier Ltd, v. 107, February, p. 87–107, 2019. ISSN 18790690.

MESTRE, S. et al. Low-cost ceramic membranes: A research opportunity for industrial application. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier Ltd, v. 39, n. 12, p. 3392–3407, 2019. ISSN 1873619X.

MILANI, E. J. et al. Petróleo na margem continental Brasileira: Geologia, exploração, resultados e perspectivas. **Revista Brasileira de Geofísica**, Sociedade Brasileira de Geofísica, v. 18, n. 3, p. 351–396, 2000. ISSN 0102261X.

MISRAR, W. et al. Cordierite containing ceramic membranes from smectetic clay using natural organic wastes as pore-forming agents. **Journal of Asian Ceramic Societies**, Taibah University, v. 5, n. 2, p. 199–208, 2017. ISSN 21870764.

MORAIS JUNIOR, Wilson G. et al. Microalgae for biotechnological applications: Cultivation, harvesting and biomass processing. **Aquaculture**, Elsevier, v. 528, May, p. 735562, 2020. ISSN 00448486.

MOTTA, A. R. P. da et al. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: Revisão. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 18, n. 1, p. 15–26, 2013. ISSN 14134152.

MOUIYA, M. et al. Flat ceramic microfiltration membrane based on natural clay and Moroccan phosphate for desalination and industrial wastewater treatment. **Desalination**, v. 427, October 2017, p. 42–50, 2018. ISSN 00119164.

MULDER, Marcel. **Basic Principles of Membrane Technology, Second Edition**. 2. ed. [S.l.]: Springer; 2nd edition (September 30, 1996), 1996. ISBN 079234247X.

NAJJAR, Yousef S.H.; ABU-SHAMLEH, Amer. Harvesting of microalgae by centrifugation for biodiesel production: A review. **Algal Research**, Elsevier, v. 51, July, p. 102046, 2020. ISSN 22119264.

NASCIMENTO, Tatielle Casagrande do et al. Microalgae carotenoids intake: Influence on cholesterol levels, lipid peroxidation and antioxidant enzymes. **Food Research International**, v. 128, October 2019, 2020. ISSN 18737145.

NATARAJ, S. et al. Analyses of polysaccharide fouling mechanisms during crossflow membrane filtration. **Journal of Membrane Science**, v. 308, n. 1-2, p. 152–161, 2008. ISSN 03767388.

NOBLE, R. D.; STERN, S. A. **Membrane Separations Technology: Principles and Applications**. Amsterdam: Elsevier Science, 1995. (2). ISBN 044481633X.

OGNIER, S.; WISNIEWSKI, C.; GRASMICK, A. Membrane bioreactor fouling in sub-critical filtration conditions: A local critical flux concept. **Journal of Membrane Science**, v. 229, n. 1-2, p. 171–177, 2004. ISSN 03767388.

OUADDARI, H. et al. New low-cost ultrafiltration membrane made from purified natural clays for direct Red 80 dye removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Elsevier, v. 7, n. 4, p. 103268, 2019. ISSN 22133437.

OZKAN, Altan; BERBEROGLU, Halil. Physico-chemical surface properties of microalgae. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, Elsevier B.V., v. 112, p. 287–293, 2013. ISSN 09277765.

PANIGRAHI, Chirasmitta et al. Modeling of permeate flux decline and permeation of sucrose during microfiltration of sugarcane juice using a hollow-fiber membrane module. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 49, February, p. 92–105, 2018. ISSN 14668564.

PEDERSEN, M. L.K. et al. Investigation of surface energy, wettability and zeta potential of titanium dioxide/graphene oxide membranes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Elsevier B.V., v. 366, p. 162–170, 2018. ISSN 10106030.

PRESCOTT, Lansing M. **Microbiology**. 5. ed. [S.l.]: McGraw-Hill Science/Engineering/Math, 2002. ISBN 9780072829051.

RAZA, W. et al. Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, The Korean Society of Industrial e Engineering Chemistry, v. 71, p. 1–18, 2019. ISSN 22345957.

RAZI, Behnaz; AROUJALIAN, Abdolreza; FATHIZADEH, Mahdi. Modeling of fouling layer deposition in cross-flow microfiltration during tomato juice clarification. **Food and Bioproducts Processing**, Institution of Chemical Engineers, v. 90, n. 4, p. 841–848, 2012. ISSN 09603085.

REIS, John C. **Environmental Control in Petroleum Engineering**. [S.l.]: Gulf Publ, 1996. ISBN 9780884152736.

RESTREPO-FLÓREZ MANUEL, J.; MALDOVAN, M. Breaking separation limits in membrane technology. **Journal of Membrane Science**, Elsevier B.V., v. 566, August, p. 301–306, 2018. ISSN 18733123.

RÍOS, Sergio D. et al. Antifouling microfiltration strategies to harvest microalgae for biofuel. **Bioresource Technology**, Elsevier Ltd, v. 119, p. 406–418, 2012. ISSN 09608524.

RODRIGUES, Daniele B. et al. Production of carotenoids from microalgae cultivated using agroindustrial wastes. **Food Research International**, Elsevier B.V., v. 65, PB, p. 144–148, 2014. ISSN 09639969.

SAJA, S. D. et al. Elaboration and characterization of low-cost ceramic membrane made from natural Moroccan perlite for treatment of industrial wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Elsevier B.V., v. 6, n. 1, p. 451–458, 2018. ISSN 22133437.

SALAH, A.; ABBASI, M.; MOHAMMADI, T. Permeate flux decline during UF of oily wastewater: Experimental and modeling. **Desalination**, Elsevier B.V., v. 251, n. 1-3, p. 153–160, 2010. ISSN 00119164.

SAMAEI, Seyed Mohsen; GATO-TRINIDAD, Shirley; ALTAEE, Ali. The application of pressure-driven ceramic membrane technology for the treatment of industrial wastewaters – A review. **Separation and Purification Technology**, Elsevier, v. 200, February, p. 198–220, 2018. ISSN 18733794. Disponível em:
<<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.041>>.

SANTANA, Hugo et al. Microalgae cultivation in sugarcane vinasse: Selection, growth and biochemical characterization. **Bioresource Technology**, Elsevier Ltd, v. 228, p. 133–140, 2017. ISSN 18732976.

SANTOS, R. G. et al. An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Brazilian Society of Chemical Engineering, v. 31, n. 03, p. 571–590, 2014. ISSN 0104-6632.

SELESU, Nelson F.H. et al. Maximum microalgae biomass harvesting via flocculation in large scale photobioreactor cultivation. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 94, n. 2, p. 304–309, 2016. ISSN 1939019X.

SHI, Xiafu et al. Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review. **Journal of Water Process Engineering**, Elsevier Ltd, v. 1, p. 121–138, 2014. ISSN 22147144.

SINGH, R. N.; SHARMA, Shaishav. Development of suitable photobioreactor for algae production - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier Ltd, v. 16, n. 4, p. 2347–2353, 2012. ISSN 13640321.

SOUSA, Mayko Rannany S.; LORA-GARCIA, Jaime; LÓPEZ-PÉREZ, Maria Fernanda. Modelling approach to an ultrafiltration process for the removal of dissolved and colloidal substances from treated wastewater for reuse in recycled paper manufacturing. **Journal of Water Process Engineering**, Elsevier, v. 21, June 2017, p. 96–106, 2018. ISSN 22147144.

SUN, Xiao Man et al. Enhancement of lipid accumulation in microalgae by metabolic engineering. **Biochimica et Biophysica Acta - Molecular and Cell Biology of Lipids**, Elsevier, v. 1864, n. 4, p. 552–566, 2019. ISSN 18792618.

SUSAN, L. Y. et al. Surface morphology of pvdf membrane and its fouling phenomenon by crude oil emulsion. **Journal of Water Process Engineering**, Elsevier Ltd, v. 15, p. 55–61, 2017. ISSN 22147144.

TANG, S. et al. Fenton cleaning strategy for ceramic membrane fouling in wastewater treatment. **Journal of Environmental Sciences (China)**, Elsevier B.V., v. 85, p. 189–199, 2019. ISSN 18787320.

TEJANO, Lhumen A. et al. Prediction of bioactive peptides from chlorella sorokiniana proteins using proteomic techniques in combination with bioinformatics analyses. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 20, n. 7, 2019. ISSN 14220067.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. [S.l.]: Interciência, 2004. ISBN 978-8571930995.

THOMASSEN, J. K. et al. The effect of varying transmembrane pressure and crossflow velocity on the microfiltration fouling of a model beer. **Separation and Purification Technology**, v. 41, n. 1, p. 91–100, 2005. ISSN 13835866.

TOM BETSY, James Keogh. **Microbiology demystified**. 1. ed. [S.l.]: McGraw-Hill Professional, 2005. ISBN 9780071446501.

TRINH, Thien An et al. Analyzing external and internal membrane fouling by oil emulsions via 3D optical coherence tomography. **Journal of Membrane Science**, Elsevier B.V., v. 548, July 2017, p. 632–640, 2018. ISSN 18733123.

VAN HAVER, Lucie; NAYAR, Sasi. Polyelectrolyte flocculants in harvesting microalgal biomass for food and feed applications. **Algal Research**, Elsevier B.V., v. 24, p. 167–180, 2017. ISSN 22119264.

VANDAMME, Dries; FOUBERT, Imogen; MUYLAERT, Koenraad. Flocculation as a low-cost method for harvesting microalgae for bulk biomass production. **Trends in Biotechnology**, Elsevier Ltd, v. 31, n. 4, p. 233–239, 2013. ISSN 01677799.

- WANG, H.; WANG, X. et al. Effect of driving force on the performance of anaerobic osmotic membrane bioreactors: New insight into enhancing water flux of FO membrane via controlling driving force in a two-stage pattern. **Journal of Membrane Science**, Elsevier B.V., v. 569, October 2018, p. 41–47, 2019. ISSN 18733123.
- WANG, Xiao Mao; LI, Xiao Yan. A unified model for quantification of concentration polarization (CP) of particles during cross-flow membrane filtration. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Elsevier B.V., v. 407, p. 99–107, 2012. ISSN 18734359.
- WEI, C. C. et al. Ceramic asymmetric hollow fibre membranes-One step fabrication process. **Journal of Membrane Science**, v. 320, n. 1-2, p. 191–197, 2008. ISSN 03767388.
- YAN, Z. et al. Treatment of anaerobic digestion effluent using membrane distillation: Effects of feed acidification on pollutant removal, nutrient concentration and membrane fouling. **Desalination**, Elsevier, v. 449, September 2018, p. 6–15, 2019. ISSN 00119164.
- YEN, Hong Wei et al. Microalgae-based biorefinery - From biofuels to natural products. **Bioresource Technology**, Elsevier Ltd, v. 135, p. 166–174, 2013. ISSN 18732976.
- YU, S. et al. High-performance microporous polymer membranes prepared by interfacial polymerization for gas separation. **Journal of Membrane Science**, Elsevier B.V., p. 425–438, 2019. ISSN 18733123.
- ZHANG, Y.; LIU, J. et al. Preparation of reusable glass hollow fiber membranes and methylene blue adsorption. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, December 2018, p. 903–910, 2019. ISSN 09552219.
- ZHANG, Yan; FU, Qiang. Algal fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes and control strategies: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 203, April, p. 193–208, 2018. ISSN 18733794.
- ZHAO, Zhenyu et al. Synergy between membrane filtration and flocculation for harvesting microalgae. **Separation and Purification Technology**, Elsevier, v. 240, January, p. 116603, 2020. ISSN 18733794.
- ZHOU, M.; MATTSSON, T. Effect of crossflow regime on the deposit and cohesive strength of membrane surface fouling layers. **Food and Bioproducts Processing**, Institution of Chemical Engineers, v. 115, p. 185–193, 2019. ISSN 09603085.

APÉNDICES

APÊNDICE A – RESULTADOS DA MODELAGEM

A.1 Resultados obtidos para os parâmetros referentes à modelagem utilizando-se os modelos de bloqueio padrão, bloqueio intermediário e bloqueio completo de poros

TABELA 15 – Resultados obtidos para o modelo de bloqueio intermediário de poros ($n = 1$).

Ensaio	k (10^{-6})	Incerteza k (10^{-6})	J_e ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$)	Incerteza J_e ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$)	Erro (%)	R^2
M Alfa 1	170275,08	52415,883	27,764325	1,2304518	2,2334643	0,9799853
M Alfa 2	154004,06	49601,336	29,336304	1,0946648	1,6475441	0,9755601
M Alfa 3	202512,35	23643,37	27,49297	0,8829914	1,2546345	0,9944282
M Alfa 4	100418,53	10631,038	26,091482	0,7566765	0,8291336	0,9963274
M Alfa 5	94980,409	16344,065	41,8621	0,9071486	0,9183569	0,9898438
M Alfa 6	111862,25	38559,571	49,864938	0,9311113	1,2261278	0,9773003
M Alfa 7	112094,67	17546,128	43,512105	0,9058965	0,9861083	0,992832
M Alfa 8	122341,04	59997,095	52,950406	1,2481404	1,8134716	0,950296
M Alfa 9	197310,88	58218,09	19,440718	1,1441934	2,2172455	0,9801061
M Alfa 10	101009,83	22441,545	28,160491	2,1254404	1,9387674	0,9870584
M Beta 1	76383,987	6998,0297	43,487176	0,631867	0,6693826	0,997719
M Beta 2	55598,676	10548,825	40,246287	1,4105109	1,1018204	0,9910121
M Beta 3	76695,948	6495,1789	33,685717	0,7404607	0,7448685	0,9974507
M Beta 4	176471,03	23016,527	39,933671	0,5077569	0,7963097	0,9946001
M Beta 5	45113,196	6275,9161	49,724261	1,2673579	0,7654115	0,9964613
M Beta 6	86338,114	11946,368	45,436775	0,7181592	0,8308535	0,9929256
M Beta 7	83308,612	22603,769	45,113815	1,1499489	1,1335954	0,9753904
M Beta 8	153578,18	44404,948	35,911284	1,1797562	1,9120214	0,9817211
M Beta 9	19363,709	2661,3003	110,9982	1,8456979	0,6599396	0,9902348
M Beta 10	42535,904	9410,9713	111,0813	4,7775641	1,9178059	0,9802103
M Beta 11	99719,05	19856,209	45,396601	1,499337	1,4977772	0,9841676
O Beta 1	7385,4019	1419,9183	122,83901	9,1708752	0,6421148	0,997577
O Beta 2	9934,4378	2912,6653	66,082134	11,22135	0,6078081	0,9957204
O Beta 3	29378,893	10208,337	92,473347	1,1171184	0,4484423	0,9734461
O Beta 5	4595,14	1544,2117	282,57639	8,0727351	0,2199287	0,9945409

TABELA 16 – Resultados obtidos para o modelo de bloqueio padrão de poros ($n = 1, 5$).

Ensaio	k (10^{-6})	Incerteza k (10^{-6})	J_e ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$)	Incerteza J_e ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$)	Erro (%)	R^2
M Alfa 1	1227545,9	499993,24	28,128941	1,3848104	2,6588173	0,9714945
M Alfa 2	1032535,50	404361,25	29,532945	1,1959784	1,9057915	0,9689272
M Alfa 3	1687604,50	326290,15	28,066144	1,264126	1,896538	0,9870208
M Alfa 4	726382,63	74512,566	26,766771	0,6237218	0,8122447	0,996823
M Alfa 5	753503,27	129795,22	42,104288	0,8782361	0,9680234	0,9889116
M Alfa 6	913646,20	356879,51	49,987099	0,9768919	1,3398269	0,9738041
M Alfa 7	958949,61	190972,73	43,848696	1,0263236	1,288486	0,9902769
M Alfa 8	1032017,30	550940,28	53,066572	1,2611808	1,8875595	0,9467647
M Alfa 9	1234250,20	499185,11	19,827582	1,3048878	2,7416465	0,9699592
M Alfa 10	837281,48	274394,6	29,319969	2,4966289	2,6435574	0,9772796
M Beta 1	648786,42	85550,88	43,985953	0,8014826	0,9274754	0,9958976
M Beta 2	445980,12	72114,854	40,824983	1,0655895	0,8904755	0,9930577
M Beta 3	614065,20	79001,637	34,493393	0,9635569	1,1187008	0,9945198
M Beta 4	1395195,70	234441,96	40,083758	0,5964725	0,9408424	0,9924926
M Beta 5	403682,45	50711,894	50,480094	1,0066425	0,7237503	0,9967383
M Beta 6	699353,60	89041,625	45,653089	0,6137479	0,7966418	0,9940087
M Beta 7	658427,87	205645,56	45,315356	1,2152906	1,285578	0,9705585
M Beta 8	1208995,60	454325,38	36,215781	1,3403098	2,2618859	0,9742407
M Beta 9	236468,44	33208,232	111,70119	1,743218	0,6953429	0,9893749
M Beta 10	640705,92	190419,61	112,88277	5,5430651	2,4140179	0,9690188
M Beta 11	906038,95	246749,24	45,932446	1,7815157	1,9090096	0,9750323
O Beta 1	114071,55	22194,699	129,0274	7,8309346	0,7559388	0,9969233
O Beta 2	124304,66	32556,885	72,303	8,1342441	0,6730743	0,9956331
O Beta 3	296402,22	104255,24	92,523783	1,1065183	0,4621939	0,9724077
O Beta 5	84604,63	27397,314	283,62863	7,3942128	0,2232136	0,9945197

TABELA 17 – Resultados obtidos para o modelo de bloqueio completo de poros ($n = 2$).

Ensaio	k (10^{-6})	Incerteza k (10^{-6})	J_e ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$)	Incerteza J_e ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$)	Erro (%)	R^2
M Alfa 1	8946229	4655332,4	28,441878	1,5256381	3,094157	0,9619003
M Alfa 2	6952681,8	3292390,7	29,707626	1,3044416	2,1685468	0,9614154
M Alfa 3	14322525	3921695	28,54211	1,5871333	2,4264138	0,9774796
M Alfa 4	5216228,1	666267,05	27,235806	0,6785611	1,0554601	0,9960500
M Alfa 5	5971818,6	1244640,1	42,302198	0,9372111	1,0446894	0,9873103
M Alfa 6	7479480,6	3294570,5	50,100012	1,0227612	1,4584872	0,9700509
M Alfa 7	8236626,7	2092430,5	44,13423	1,1720896	1,5626032	0,9867639
M Alfa 8	8728374,7	5062662,1	53,174329	1,2760303	1,9839818	0,9430543
M Alfa 9	7842093,7	4266525,5	20,157567	1,4690699	3,2690008	0,9578652
M Alfa 10	7033690,9	3372351,1	30,215297	2,9419849	3,3550978	0,9643605
M Beta 1	5508029,3	1007182,2	44,385703	0,9898151	1,2187203	0,9931832
M Beta 2	3549088,1	498011,45	41,258739	0,8325959	0,753298	0,9945531
M Beta 3	4905375,4	911071,96	35,100988	1,2080862	1,5688584	0,9899112
M Beta 4	11069257	2399442,4	40,2174	0,7006948	1,1434557	0,9895941
M Beta 5	3588381,8	445550,79	51,060181	0,8872433	0,7592966	0,9964032
M Beta 6	5658406,3	696541,63	45,831004	0,5538819	0,7765755	0,994537
M Beta 7	5213339,4	1886015,7	45,496557	1,2932485	1,4497331	0,9650087
M Beta 8	9605899,9	4553753,4	36,487088	1,4895285	2,5779014	0,9658204
M Beta 9	2882016,6	423937,24	112,30861	1,6922354	0,7321894	0,9881169
M Beta 10	9807294,2	3844844,5	114,41352	6,2868965	2,8643183	0,9560414
M Beta 11	8327847,8	3027440,4	46,401545	2,0631282	2,3248224	0,9639735
O Beta 1	1731769,3	352407,64	133,5905	7,0275181	0,8869094	0,9959981
O Beta 2	1513736,6	372532,45	76,606118	6,3594186	0,7823761	0,9954018
O Beta 3	2990487,7	1066256,6	92,57232	1,0975725	0,4762623	0,9713232
O Beta 5	1554740,3	486382,91	284,5858	6,8023439	0,2266727	0,9944861