

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

THIAGO NISHIMURA

FILTRAÇÃO TANGENCIAL ACOPLADA A SISTEMA DE FLOCULAÇÃO E
SEDIMENTAÇÃO CONTÍNUA DE MICROALGAS

CURITIBA

2021

THIAGO NISHIMURA

FILTRAÇÃO TANGENCIAL ACOPLADA A SISTEMA DE FLOCULAÇÃO E
SEDIMENTAÇÃO CONTÍNUA DE MICROALGAS

Dissertação de mestrado apresentado como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de Concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. André Bellin Mariano

Co-orientador: Prof. Dr. Rafael Bruno Vieira

CURITIBA

2021

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

N723f

Nishimura, Thiago

Filtração tangencial acoplada a sistema de floculação e sedimentação contínua de microalgas [recurso eletrônico] / Thiago Nishimura. – Curitiba, 2021.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2021.

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

1. Microalga. 2. Filtros e filtração. 3. Floculação. 4. Biocombustíveis. I. Universidade Federal do Paraná. II. Mariano, André Bellin. III. Vieira, Rafael Bruno. IV. Título.

CDD: 579.82

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **THIAGO NISHIMURA** intitulada: **Filtração Tangencial Acoplada a Sistema de Floculação e Sedimentação Contínua de Microalgas**, sob orientação do Prof. Dr. ANDRE BELLIN MARIANO, 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, 30 de Setembro de 2021.



ANDRE BELLIN MARIANO

Presidente da Banca Examinadora



JOSE VIRIATO COELHO VARGAS

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



PATRICIA ANGELICA VIEIRA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA)

AGRADECIMENTOS

À minha família, pela confiança, pelo suporte e pelo apoio em minhas decisões, por estarem sempre dispostos a me ajudar e dar conselhos.

Ao meu orientador, Prof. André Bellin Mariano, pela orientação, liberdade e apoio a mim concedidos, pela oportunidade de desenvolver este estudo e pela confiança, muito obrigado.

Ao meu coorientador, Prof. Rafael Bruno Vieira, pela ajuda, paciência e por suas contribuições no desenvolvimento deste trabalho. Muito obrigado por todo o suporte.

Ao CNPq pela bolsa mestrado concedida a mim durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos do NPDEAS, Anne, Daniela, Diego, Elaine, Heloisa, Ihana Leonardo, Luiza, Paulo, Priscila e Wellington. Em especial ao meu amigo Murilo Rampi, que mais esteve ao meu lado prestando a ajuda necessária durante o mestrado e, principalmente, durante o período de pandemia. Um agradecimento especial também para Giuliana e Lorena, que me deram todo o suporte necessário no Laboratório de Cerâmicas e que tornaram possível o desenvolvimento deste trabalho.

Às minhas melhores amigas, Vanessa e Mara Lúcia, que, mesmo de longe, sempre me apoiaram e me aconselharam, mas que sempre entenderam que não pude estar tão presente como gostaria.

Aos professores da banca de qualificação e de defesa de dissertação, Prof. José Viriato Coelho Vargas, Prof. Carlos Itsuo Yamamoto e Prof. Patrícia Angélica Vieira, por terem prontamente aceito o convite e que contribuíram imensamente para este trabalho.

E a todos que direta ou indiretamente me ajudaram com este trabalho.

RESUMO

A grande procura por alternativas para produção de biocombustíveis tem levado a um grande interesse em pesquisas relacionados a produtos que podem ser obtidos das microalgas. A possibilidade de se produzir grandes quantidades de biomassa em menor área, é o grande atrativo desses microrganismos, que podem dar origem aos mais variados produtos, como biocombustíveis, suplementos alimentares, fármacos e cosméticos. Entretanto, o alto gasto relacionado à separação da biomassa do cultivo tem inviabilizado economicamente esses processos, torna-se o grande gargalo desse processo. Neste sentido visando proporcionar melhorias relacionadas ao processo de separação das microalgas esse projeto propõe a combinação da filtração tangencial com a adição de flocculantes para aumentar o tamanho das partículas para melhoria do rendimento de filtração e aplicar em processo contínuo. Foram produzidos cultivos de *Tetrademus obliquus* em escala laboratorial para realizar testes de floculação e filtração em diferentes temperaturas. Para os experimentos com filtração tangencial foram confeccionadas membranas cerâmicas a partir de argila tratada e aditivos, como o dióxido de titânio e o cloreto férrico. Nos experimentos de permeabilidade hidráulico, o aumento da temperatura durante a filtração resultou no aumento da permeabilidade hidráulica. Nos ensaios de floculação a diferentes temperaturas e com diferentes flocculantes, o aumento de temperatura incrementou a eficiência da floculação com cloreto de férrico e com Tanfloc, com uma remoção superior a 97%. Porém a quitosana apresentou comportamento oposto, com uma remoção de 83%. O potencial zeta do cultivo com e sem flocculante se aproximou de zero ao aumentar a temperatura, indicando o favorecimento à aglomeração das células da microalga. As filtrações tangenciais apresentaram melhora no fluxo de permeado a 40 °C em relação a 20 °C, aumentando em 29% para a membrana de argila tratada e 27% para a membrana de argila natural com aditivo de dióxido de titânio. Contudo, ao utilizar o cloreto férrico como flocculante a 40 °C, o fluxo de permeado teve uma queda mais acentuada, indicando uma instabilidade dos flocos nessa temperatura. A membrana de argila tratada com aditivo de cloreto férrico obteve uma boa permeabilidade hidráulica, porém a resistência ficou comprometida, não sendo possível concluir os experimentos de filtração devido à formação de trincas na membrana.

Palavras-Chave: Microalga, Filtração Tangencial, Floculação, Biocombustíveis, Microfiltração.

ABSTRACT

The great search for alternatives for the production of biofuels has led to a great interest in research related to products that can be obtained from microalgae. The possibility of producing large quantities of biomass in a smaller area is the great attraction of these microorganisms, which can give rise to the most varied products, such as biofuels, food supplements, pharmaceuticals and cosmetics. However, the high expense related to the separation of biomass from cultivation has made these processes economically unfeasible, becoming the major bottleneck in this process. In this sense, aiming to provide improvements related to the microalgae separation process, this project proposes the combination of tangential filtration with the addition of flocculants to increase the particle size to improve the filtration yield and apply in continuous process. Cultures of *Tetradismus obliquus* were produced on a laboratory scale to carry out flocculation and filtration tests at different temperatures. For the experiments with tangential filtration, ceramic membranes were made from treated clay and additives such as titanium dioxide and ferric chloride. In the hydraulic permeability experiments, the increase in temperature during filtration resulted in an increase in hydraulic permeability. In flocculation tests at different temperatures and with different flocculants, the temperature increase increased the efficiency of flocculation with ferric chloride and with Tanfloc, with a removal greater than 97%. However, chitosan showed the opposite behavior, with a removal of 83%. The zeta potential of the culture with and without flocculant approached zero when increasing the temperature, indicating favoring the agglomeration of microalgae cells. Tangential filtrations showed an improvement in permeate flux at 40 °C compared to 20 °C, increasing by 29% for the treated clay membrane and 27% for the natural clay membrane with titanium dioxide additive. However, when using ferric chloride as a flocculant at 40 °C, the permeate flux had a more accentuated drop, indicating an instability of the flocs at that temperature. The clay membrane treated with ferric chloride additive had good hydraulic permeability, but the resistance was compromised, and it was not possible to complete the filtration experiments due to the formation of cracks in the membrane.

Key-Words: Microalgae, Tangential Filtration, Flocculation, Biofuels, Microfiltration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - A evolução das células de <i>H. pluvialis</i> com o acúmulo de astaxantina na célula.	18
Figura 2 - Amostras de bioplásticos de <i>Spirulina</i> (A) e <i>Chlorella</i> (B).	19
Figura 3 - Gráfico do número de publicações com o tema "microalgae" no Web of Science.	21
Figura 4 - Gráfico do número de publicações com o tema "microalgae harvesting" no Web of Science.	22
Figura 5 - Fotobiorreatores tubulares compactos do NPDEAS.	23
Figura 6 - Espectro de filtração para microalgas e outras substâncias relacionadas baseado no tamanho do poro da membrana	28
Figura 7 - Esquema do sistema de filtração tangencial.	29
Figura 8 - Diagrama demonstrando a diferença do fluxo de alimentação entre a filtração convencional e a tangencial.	29
Figura 9 - Fluxograma do projeto de mestrado.	33
Figura 10 - Cultivo de <i>Tetrademus obliquus</i> em câmara de Neubauer visualizada no microscópio óptico com lente objetiva de 40x.	34
Figura 11 - Bomba de diafragma SEAFLO.	36
Figura 12 - Fonte ICEL Manaus.	36
Figura 13 - Manômetro com glicerina da Wika.	37
Figura 14 - Módulo de filtração.	37
Figura 15 - Agitador magnético com o reservatório de cultivo.	38
Figura 16 - Cultivo de microalgas na sala de cultivo do NPDEAS.	39
Figura 17 - Membranas de cerâmica de argila tratada com aditivo de óxido de titânio.	40
Figura 18 - Diagrama de blocos do procedimento de confecção das membranas de argila tratada.	41
Figura 19 - Diagrama de blocos do procedimento de confecção das membranas de argila natural com aditivo de dióxido de titânio.	43
Figura 20 - pHmetro Gehaka PG1800.	44
Figura 21 - Diagrama da dupla camada elétrica na superfície de uma partícula em solução.	45
Figura 22 - Câmara de Neubauer para determinar a concentração celular.	46

Figura 23 - Desenho esquemático da câmara de Neubauer.....	47
Figura 24 - Membranas após a filtração a vácuo do cultivo de microalgas.	48
Figura 25 - Sistema montado para os ensaios de floculação.....	49
Figura 26 - Curva de pH do cultivo.....	53
Figura 27 - Curva da concentração celular do cultivo.	54
Figura 28 - Curva da absorbância do cultivo.....	54
Figura 29 - Curva da concentração de biomassa seca do cultivo.	55
Figura 30 - Gráfico do fluxo mássico médio do permeado em relação à pressão transmembranar a 20 °C.	56
Figura 31 - Gráfico do fluxo mássico médio do permeado em relação à pressão transmembranar a 40 °C.	57
Figura 32 - Gráfico do fluxo mássico médio do permeado em relação à pressão transmembranar a 20 °C e a 40 °C.	58
Figura 33 - Gráfico do pH de cada triplicata após a adição do flocculante.	60
Figura 34 - Gráfico de comparação da porcentagem de remoção do clarificado	61
Figura 35 - Gráfico do potencial zeta em relação a temperatura.....	64
Figura 36 - Comparação dos valores de J/J_0 na filtração a 0,3 bar usando membrana de argila tratada.	66
Figura 37 - Comparação dos valores de J na filtração a 0,3 bar com membrana de argila tratada.....	67
Figura 38 - Comparação dos valores de J/J_0 na filtração a 0,3 bar usando membrana de argila natural com aditivo de dióxido de titânio.....	69
Figura 39 - Comparação dos valores de J na filtração a 0,3 bar com membrana de argila natural com aditivo de dióxido de titânio.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do Meio CHU.....	34
Tabela 2 - Mudança da estabilidade de uma suspensão e o valor do potencial zeta.....	46
Tabela 3 - Dados do cultivo de microalgas no 14º dia de cultivo	56
Tabela 4 - Permeabilidade hidráulica obtida para as 3 membranas com água deionizada.	57
Tabela 5 - Dados da absorbância média do clarificado e do pH em relação a temperatura de floculação.	59
Tabela 6 - Dados da porcentagem de remoção do clarificado	61
Tabela 7 - Custos dos diferentes flocculantes em dólar.....	63
Tabela 8 - Dados do potencial zeta em relação a temperatura.	63
Tabela 9 - Fluxo mássico médio de permeado para a membrana de argila tratada.	68
Tabela 10 - Fluxo mássico médio de permeado para a membrana de argila natural com aditivo de dióxido de titânio.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

Abs	- Absorbância
ANP	- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

LISTA DE SÍMBOLOS

®	- Marca registrada
A_m	- Área da membrana (m^2)
C_{bs}	- Concentração de biomassa seca ($g.L^{-1}$)
C_{cel}	- Concentração celular (10^4 células. mL^{-1})
D_p	- diâmetro da partícula (m)
g	- Aceleração da gravidade ($m.s^{-2}$)
J	- Fluxo mássico de permeado ($kg.m^{-2}.h^{-1}$)
L_p	- Permeabilidade hidráulica ($kg.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$)
m_p	- Massa do permeado (kg)
pH	- Potencial hidrogeniônico
T	- Temperatura ($^{\circ}C$)
t	- Tempo (h ou min)
t_{cul}	- Tempo de cultivo (dias)
US\$	- Dólar americano
v_t	- Velocidade terminal ($m.s^{-1}$)

Símbolos Gregos

μ	- Viscosidade do fluido (Pa.s)
ΔP	- Pressão transmembranar (bar)
ζ	- Potencial zeta (mV)
ρ	- Densidade do fluido (kg.m ⁻³)
ρ_p	- Densidade da partícula (kg.m ⁻³)

Subscritos

0	- Inicial
clar	- Clarificado
cul	- Cultivo
med	- Valor médio

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
1.1.	APLICAÇÕES DE MICROALGAS	16
1.1.1.	Tratamento de Emissões Gasosas.....	16
1.1.2.	Tratamento De Efluentes.....	17
1.1.3.	Compostos da Química Fina, Alimentação e Fármacos.....	17
1.1.4.	Bioplásticos	19
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1.	PRODUÇÃO DE BIOMASSA DE MICROALGAS EM ESCALA DE ENGENHARIA.....	22
2.2.	SEPARAÇÃO DA BIOMASSA.....	23
2.2.1.	Sedimentação.....	24
2.2.2.	Flotação.....	24
2.2.3.	Centrifugação	25
2.2.4.	Floculação	26
2.2.5.	Filtração.....	27
2.2.6.	Comparativo das Operações de Separação.....	30
2.3.	DESAFIOS DO PROJETO	30
3.	JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS	32
3.1.	OBJETIVO GERAL.....	32
3.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
4.	MATERIAL E MÉTODOS.....	33
4.1.	MATERIAL.....	33
4.1.1.	Cultivo de Microalgas	33
4.1.2.	Sistema de Filtração Tangencial.....	35
4.2.	MÉTODOS	38

4.2.1.	Cultivo de Microalgas	38
4.2.2.	Produção de Membranas de Cerâmica	40
4.2.3.	Avaliação e Acompanhamento do pH.....	43
4.2.4.	Avaliação do Potencial Zeta	44
4.2.5.	Concentração Celular	46
4.2.6.	Determinação da Absorbância	47
4.2.7.	Concentração de Biomassa Seca.....	48
4.2.8.	Ensaio de Floculação.....	48
4.2.9.	Permeabilidade Hidráulica.....	50
4.2.10.	Ensaio de Floculação e Filtração Tangencial	51
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1.	CULTIVO DE MICROALGAS	53
5.2.	PERMEABILIDADE HIDRÁULICA.....	56
5.3.	FLOCULAÇÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS	59
5.4.	POTENCIAL ZETA	63
5.5.	FILTRAÇÃO TANGENCIAL EM DIFERENTES TEMPERATURAS	65
5.5.1.	Membrana de Argila Tratada	65
5.5.2.	Membrana de Argila Natural com Aditivo de Dióxido de Titânio.....	68
5.5.3.	Membrana de Argila Natural com Aditivo de Cloreto Férrico.....	71
6.	CONCLUSÃO	72
7.	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	74
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
	ANEXOS	79
A -	Dados do cultivo de microalgas	80
B -	Dados da permeabilidade hidráulica.....	81
C -	Dados dos ensaios de floculação	87
D -	Dados do Potencial Zeta	88

E - Dados da filtração tangencial.....	91
--	----

1. INTRODUÇÃO

No Brasil cerca de 18% dos combustíveis consumidos já são renováveis enquanto no mundo essa porcentagem cai para 14% (ANP, 2019). As crescentes preocupações com o meio ambiente vêm dando espaço para pesquisas voltadas para alternativas de se produzir combustíveis de fontes renováveis. Porém, os atuais processos de produção de biocombustíveis partem de matérias-primas que competem por espaço na produção agrícola com os alimentos, como a soja e o milho. Nesse contexto, o interesse nas microalgas para biocombustíveis surge do fato que a produção de microalgas pode ser feita em áreas compactas, como por exemplo em fotobiorreatores verticais.

Segundo pesquisas da EXXONMOBIL (2018), é possível produzir até 5 vezes mais biocombustíveis por área de cultivo se comparado com a cana-de-açúcar e milho em um mesmo período. Aliado a esse rendimento está a velocidade de crescimento das microalgas, que pode facilmente dobrar em 24 horas, mas na fase de crescimento exponencial, esse tempo chega a cair para 3,5 horas, o que não é observado em nenhum outro tipo de plantação para produção de óleo combustível. Além disso existe uma vasta área de aplicações das microalgas que envolvem a indústria alimentícia, farmacêutica, cosméticos e de pigmentos.

Contudo o grande gargalo da produção de biocombustíveis via microalgas está nos processos de separação até se obter a biomassa com menor quantidade de água possível, uma vez que o cultivo é feito de forma bastante diluída, cerca de 0,02 a 0,06% de sólidos totais (UDUMAN, 2010). Os processos atuais demandam grande quantidade de energia, tornando o processo pouco atrativo economicamente para ser aplicado em escala industrial.

O desafio da separação da biomassa de microalgas está em desenvolver um sistema de operações unitárias que tenha baixo consumo de energia, alta eficiência e que não comprometa a estrutura celular desses microrganismos. Existem muitas dificuldades nesse aspecto devido às condições do cultivo, que é bastante diluído, e às próprias características da microalga, que possui um tamanho entre 5 e 50 μm (TENNEY, 1969), uma densidade muito próxima à da

água e sua superfície possui carga negativa, causando repulsão entre as células (UDUMAN, 2010).

O grande interesse de se desenvolver novas tecnologias que possam reduzir os custos, em especial, na separação da biomassa de microalgas, também está atrelado ao grande número de aplicações dessa biomassa nos mais diversos tipos de indústrias e processos.

1.1. APLICAÇÕES DE MICROALGAS

Além do forte investimento na área de biocombustíveis, as microalgas podem ser utilizadas em diversas aplicações, como no tratamento de emissões gasosas (CO₂), tratamento de efluentes com compostos orgânicos com nitrogênio e fósforo, produção de compostos da química fina, como pigmentos, antioxidantes e carotenos, aplicações farmacêuticas e na alimentação humana e animal (MATA, 2010).

1.1.1. Tratamento de Emissões Gasosas

Para que a microalga possa realizar a fotossíntese, é necessário que ela possa absorver gás carbônico do ar atmosférico. Com isso, abre-se a possibilidade de utilizar as microalgas para tratar emissões decorrentes da queima de combustíveis para ajudar no crescimento do microrganismo e incrementar sua biomassa.

Um estudo de CORRÊA (2017) mostrou que ao utilizar um cultivo de microalgas da espécie *Acutodesmus obliquus* (também conhecida como *Tetradescmus obliquus* ou ainda *Scenedesmus obliquus*) para tratar as emissões gasosas, como CO₂, NO_x e SO_x, de um moto-gerador a diesel, promoveu um aumento na produção de biomassa de até 2,8 vezes se comparado com um cultivo em que foi utilizado o ar atmosférico. Além das microalgas fixarem o gás carbônico, o mesmo estudo mostrou que há absorção de compostos nitrogenados (NO_x) e produção de oxigênio. Dessa forma, é possível tratar gases

de combustão de grandes indústrias com esse sistema e ao mesmo tempo, aumentar a produção de microalgas.

1.1.2. Tratamento De Efluentes

As microalgas possuem um grande potencial para tratar efluentes, uma vez que consomem nutrientes que normalmente são encontrados em águas residuais, como compostos de nitrogênio, fósforo e carbono orgânico.

MARTÍNEZ et al. (2000) utilizou a mesma microalga e obteve resultados de remoção de fósforo de 98% em pouco menos de 4 dias. A remoção de amônia atingiu 100% em menos de 8 dias. Além disso, notou-se que houve um aumento na quantidade de ácidos graxos poliinsaturados, como o ácido linoleico que é utilizado com suplementação alimentar tanto para humanos como para animais.

No NPDEAS (Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável), os fotobiorreatores com cultivo de *Tetrademus obliquus* são alimentados com dejetos suíno biodigeridos, que são consumidos pelas microalgas e acabam tratando esse dejetos sem a necessidade de um tratamento mais elaborado, como ocorre em processos de tratamento de efluentes. Além disso, o dejetos suíno acaba sendo um substituto para os meios de cultivo sintéticos, por se tratar de uma fonte de nutrientes muito barata e de fácil acesso.

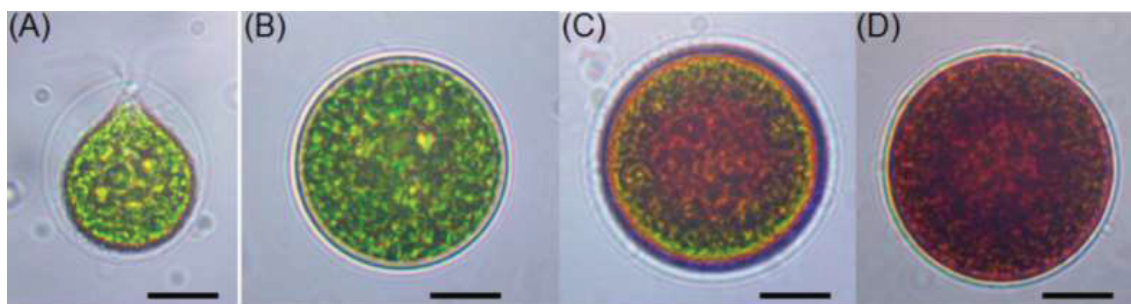
1.1.3. Compostos da Química Fina, Alimentação e Fármacos

A biomassa de microalgas pode dar origem a diversos compostos encontrados na química fina, que são compostos que requerem alta pureza, comumente utilizados em indústrias farmacêuticas e de suplementação alimentar.

Dentre os diversos compostos que podem ser encontrados nas microalgas está a astaxantina, produzida pela espécie *Haematococcus pluvialis* sob condições de estresse, que pode ser utilizada para deixar a carne de

salmões criados em cativeiro com a coloração avermelhada típica dos salmões selvagens (TRIPATHI, 1999). Além disso, a astaxantina também é utilizada como suplementação alimentar devido à sua propriedade antioxidante (CYSEWSKI, 2004). A seguir a Figura 1 mostra a evolução da quantidade de astaxantina no interior de células de *Haematococcus pluvialis* (SHAH et al., 2016).

Figura 1 - A evolução das células de *H. pluvialis* com o acúmulo de astaxantina na célula.



(A) Célula vegetativa móvel (biflagelada ou macrozóide). (B) Célula palmelar (célula perde flagela e torna-se imóvel). (C) Transição da célula palmelar para aplanósporo. (D) Aplanósporo com acúmulo de astaxantina. Fonte: SHAH et al. 2016.

Espécies como *Spirulina platensis*, *Spirulina máxima* e *Chlorella vulgaris* são mais comumente encontradas em suplementos alimentares. As espécies de *Spirulina* podem ajudar a fortalecer o sistema imunológico contra infecções virais e até prevenir câncer e foram utilizadas como alimento na civilização azteca. Além disso, a *Chlorella* pode aumentar a concentração de hemoglobina e diminuir a quantidade de açúcar no sangue (BARROW & SHAHIDI, 2008).

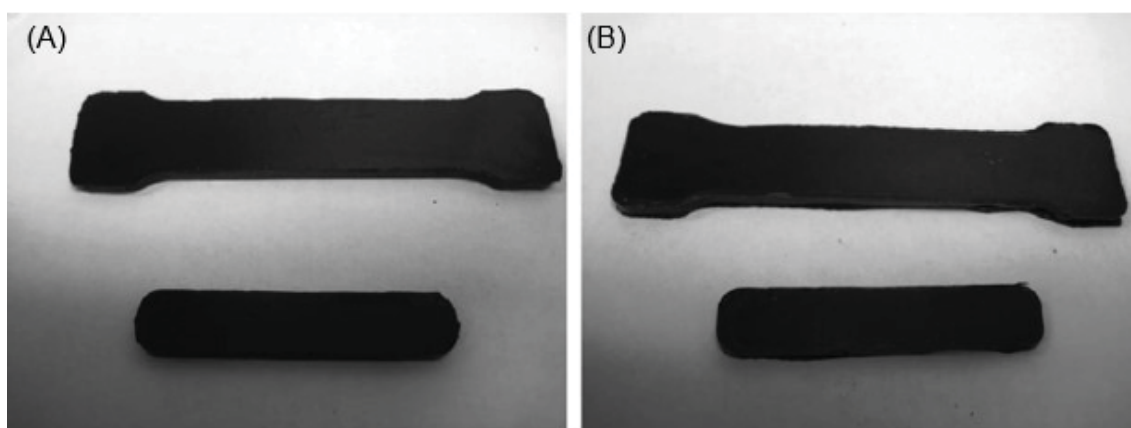
Também podem ser encontrados compostos como ácidos graxos poliinsaturados, como ácido linoléico e o ácido docosahexanóico (DHA), popularmente conhecidos como gorduras da família do ômega-3. Outros corantes que podem ser encontrados são os carotenos e betacarotenos, que podem ser usados na suplementação alimentar como antioxidantes (DERNER et al., 2006).

1.1.4. Bioplásticos

Os bioplásticos são polímeros cuja matéria-prima se origina de fontes renováveis, geralmente de óleo vegetais e de polímeros naturais, como a celulose e o amido, por exemplo.

Aproveitando-se da quantidade de proteína encontrada nas microalgas, ZELLER et al. (2013) produziram bioplásticos utilizando espécies como a *Chlorella vulgaris* e *Spirulina platensis* (Figura 2). A biomassa dessas microalgas foi utilizada como substitutas dos compostos da indústria petrolífera como o estireno, etileno e butadieno, e misturadas com glicerol para dar origem ao bioplástico. Diferentemente dos bioplásticos mais comuns derivados do etanol, por exemplo, a produção da matéria-prima não compete com a indústria alimentícia, o que pode se tornar um fator determinante economicamente. O mesmo estudo mostrou que diferentes espécies e diferentes plastificantes formam bioplásticos com diferentes propriedades, dando origem a uma boa variedade de materiais.

Figura 2 - Amostras de bioplásticos de *Spirulina* (A) e *Chlorella* (B).



Fonte: ZELLER et al. (2013).

Além da aplicação direta da biomassa de microalgas para produção de bioplásticos com a adição de um plastificante, é possível modificar geneticamente as microalgas e utilizá-las com biorreatores para produzir um composto de interesse a partir de um determinado substrato. HEMPEL et al.

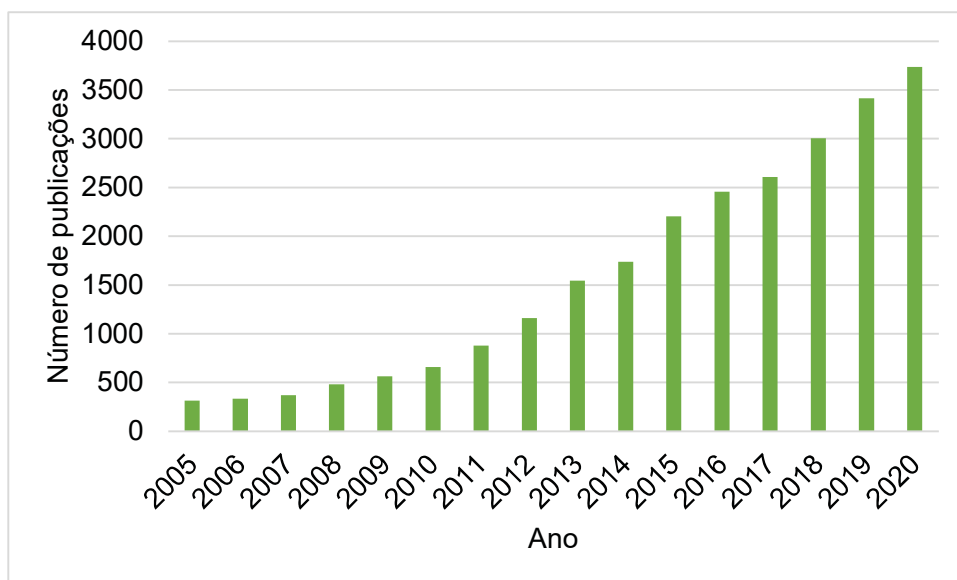
(2011) utilizou a espécie de diatomácea *Phaeodactylum tricornutum* geneticamente modificada para produzir polihidroxibutirato (PHB), um termoplástico biodegradável. Os experimentos resultaram em uma biomassa seca com 10,6% massa de PHB em sua composição. Esse estudo também abre a possibilidade de utilizar genes para produzir os mais diversos compostos utilizados na indústria de polímeros e de biocombustíveis.

Todas as aplicações apresentadas demonstram a versatilidade das microalgas nos mais diversos segmentos da indústria e a importância de se buscar por novas técnicas de separação da biomassa, reduzindo os custos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

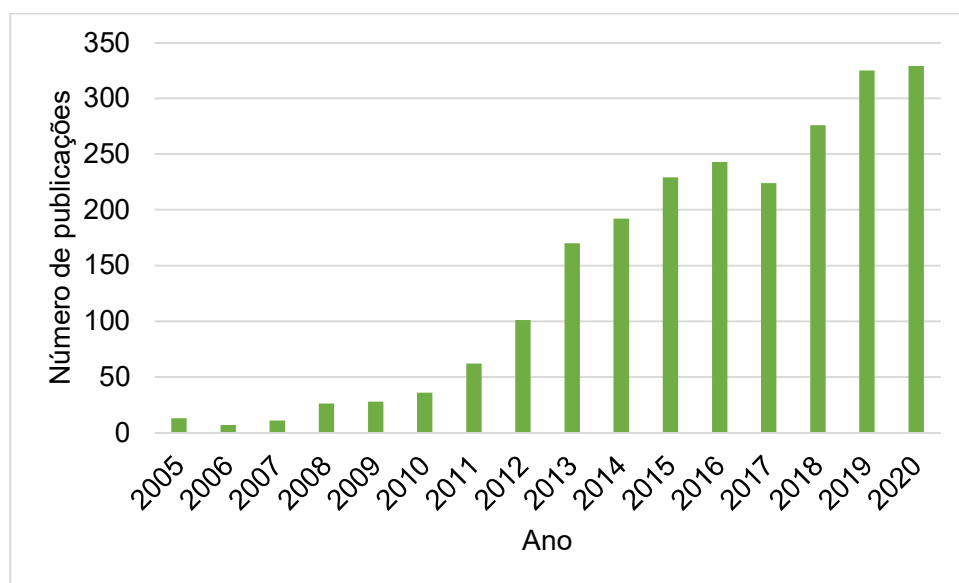
Na base de artigos Web of Science, observa-se um crescimento de publicações relacionadas a microalgas, principalmente a partir de 2007, ano em que o artigo “Biodiesel from microalgae” de Chisti foi publicado, criando o grande interesse no desenvolvimento de tecnologias de biocombustíveis a partir de microalgas (Figura 3). Com isso, houve uma grande crescente no número de publicações relacionadas à separação das microalgas, reconhecido como uma das partes mais problemáticas, economicamente, do processo (Figura 4).

Figura 3 - Gráfico do número de publicações com o tema "microalgae" no Web of Science.



Fonte: Adaptado de Web of Science.

Figura 4 - Gráfico do número de publicações com o tema "microalgae harvesting" no Web of Science.



Fonte: Adaptado de Web of Science.

2.1.PRODUÇÃO DE BIOMASSA DE MICROALGAS EM ESCALA DE ENGENHARIA

Nos cultivos em fotobiorreatores podem ser utilizados os mais diferentes tipos de arranjo, desde reatores tubulares fechados a grandes piscinas abertas, com diferentes meios de cultivo e diferentes condições e cada combinação entre esses fatores irá produzir microalgas com diferentes características, porém todos com o mesmo objetivo de produzir biomassa.

As principais diferenças ocorrem com relação às condições de cultivo que, basicamente, são de 4 maneiras, sendo: autotrófico, heterotrófico, fotoheterotrófico e mixotrófico.

O cultivo autotrófico ocorre quando a microalga utiliza apenas a luz solar e o dióxido de carbono para produzir sua fonte de energia química com carbono orgânico (BURKHOLDER et al., 2008).

No cultivo heterotrófico as microalgas utilizam uma fonte de carbono orgânico do meio, assim não é necessário utilizar a fotossíntese. O cultivo mixotrófico é a combinação entre o autotrófico e o heterotrófico, com a microalga

utilizando a fotossíntese e a fonte de carbono orgânico externa para conseguir energia (CHEN & JOHNS, 1996).

E por último, o fotoheterotrófico utiliza a luz para poder utilizar uma fonte de carbono orgânico externa (CHEN, 2010). No NPDEAS (Figura 5) os cultivos em escala de engenharia são feitos de forma mixotrófica, utilizando dejetos da suinocultura como fonte de carbono externa, sendo possível fazê-lo de forma autotrófica quando necessário.

Figura 5 - Fotobiorreatores tubulares compactos do NPDEAS.



Fonte: NPDEAS.

2.2. SEPARAÇÃO DA BIOMASSA

Após obtida a produção de biomassa nas melhores condições operacionais, o próximo desafio é a separação da biomassa do meio de cultivo, que resumidamente é uma operação de separação sólido-líquido. Por ser o grande gargalo que acaba inviabilizando economicamente a produção de alguns produtos como biocombustíveis, há um grande interesse nessa área para propor um sistema que seja eficiente e ao mesmo tempo barato. A seguir serão listadas

algumas das operações unitárias estudadas, bem como seu funcionamento, vantagens e desvantagens.

2.2.1. Sedimentação

A sedimentação é realizada em tanques com grande área transversal, onde se observa que a biomassa de microalga lentamente vai se acumulando no fundo do tanque. Porém, apesar de ser um processo bastante simples e de baixo custo operacional, esse processo costuma levar muito tempo, pois a microalga possui um tamanho muito pequeno e sua densidade é muito próxima à da água, fazendo com que a velocidade de sedimentação seja extremamente baixa.

Apesar de não ser um processo recomendável pelos motivos listados anteriormente, é uma boa alternativa para um pré-processamento, uma vez que é possível eliminar boa parte da água, aumentando a concentração de microalga de 0,02 a 0,06% até 1,5%, aproximadamente (UDUMAN, 2010). Dessa forma, o volume de cultivo para ser processado é menor e, com isso, o tamanho dos equipamentos das operações seguintes pode ser menor. Porém, é preciso ressaltar que dependendo da microalga, a sedimentação pode ter uma eficiência muito baixa, caso o tamanho das células seja muito pequeno, uma vez que a velocidade de sedimentação é dependente do tamanho das células, conforme a lei de Stokes. Por isso, recomenda-se aplicar a sedimentação com microalgas com maior tamanho de célula, como a *Spirulina*, por exemplo (MUÑOZ & GUIEYSSE, 2006).

2.2.2. Flotação

A flotação é uma separação que também depende da diferença de densidade, assim como na sedimentação, porém as partículas ficam suspensas ou na superfície do líquido. Esse processo é induzido pela aeração do líquido, que pode ser feito por agitação mecânica ou pela dispersão de ar (COULSON, 2005), assim as bolhas de ar ficam aderidas às células, aumentando a força de

empuxo e trazendo-as para a superfície. Em comparação com a sedimentação, esse processo apresenta melhor performance segundo CHUNG (2000).

Ao contrário da sedimentação, a eficiência da flotação é maior com células pequenas, pois são carregadas com maior facilidade pelas bolhas, podendo alcançar valores de até 90% de remoção. Porém, a diminuição do tamanho das partículas também diminui a probabilidade de colisão entre a partícula, no caso a microalga, e as bolhas de ar (UDUMAN, 2010). Apesar de ter um grande potencial, há muita dificuldade em controlar a operação, pois há muitas variáveis que influenciam o processo, tais como: a vazão de ar, tamanho das bolhas, pH e até a composição da microalga, o que dificulta o controle da operação. Além disso, não há muitas evidências da viabilidade técnica e econômica da flotação (BRENNAN & OWENDE, 2010).

2.2.3. Centrifugação

A operação de centrifugação é a melhor escolha em relação à sedimentação quando as partículas possuem um tamanho menor que 150 μm (COULSON, 2005), porém há outros fatores que devem ser levados em consideração. Essa operação envolve um custo elevado de operação e para melhorar a eficiência é necessário aumentar a rotação da centrífuga, submetendo a célula a acelerações centrípetas na ordem de 100 a 15000 vezes a aceleração da gravidade, o que acaba danificando a estrutura celular (UDUMAN, 2010). Além do custo de operação, há o custo de manutenção das centrífugas, devido ao número de peças móveis envolvidas que exigem manutenção mais frequente.

Esse método pode alcançar uma grande porcentagem de remoção. É possível encontrar na literatura valores acima de 95% de remoção (UDUMAN, 2010), porém é importante ressaltar que são experimentos feitos em escala laboratorial. O baixo volume de cultivo que é processado nesses estudos dá a falsa impressão de ser uma operação fácil de ser escalonada para a indústria, mas os custos de operação serão muito maiores, o que pode inviabilizar economicamente o processo. A alternativa para reduzir o custo seria diminuir a

velocidade de rotação da centrífuga, mas isso diminui a eficiência da separação, o que demandaria maior tempo de operação ou diminuição do volume processado.

2.2.4. Flocculação

Devido ao tamanho das microalgas, várias operações são dificultadas, como a sedimentação e a filtração. A alternativa para melhorar esse cenário é a flocculação, que se trata de um processo que envolve a adição de um composto químico que interage com a superfície das partículas induzindo sua aglomeração e formação de partículas maiores. A superfície da célula da microalga apresenta carga negativa, fazendo com que ocorra repulsão entre as células (VANDAMME, 2013). O floculante pode ser um composto orgânico (como a quitosana ou polímeros) ou inorgânico, como o cloreto férrico. A adição de uma pequena quantidade de floculante já é suficiente para neutralizar a carga das células e provocar a flocculação. Porém, a adição desses compostos pode provocar a contaminação da biomassa e atrapalhar futuras operações no downstream do processo.

Ao testar um floculante, é importante refletir sobre os impactos que a adição de um novo composto pode resultar na biomassa. Um estudo de LEMOS et al. (2018), por exemplo, utilizou dois floculantes diferentes para a flocculação de cultivo de *Acutodesmus obliquus* (*Tetradismus obliquus*): o cloreto férrico e hidróxido de sódio. Ambos apresentaram uma boa eficiência de remoção, porém, a biomassa recuperada da flocculação com hidróxido de sódio apresentou um teor de lipídeos 19,7% menor em relação à biomassa com uso de cloreto férrico. Ainda segundo os autores, essa redução deve ter sido causada pela ruptura celular, fazendo com que o conteúdo das células se misture com o clarificado da solução, que é descartada.

2.2.5. Filtração

A filtração para separar microalga pode ser realizada se levado em consideração o tamanho do sólido contido na suspensão. No caso de microalgas, é indicado utilizar membranas de microfiltração como sugerido por DREXLER (2014), mas dependendo da espécie de microalga pode-se utilizar até a macrofiltração. Ainda segundo DREXLER (2014), a escolha da membrana depende de diversos fatores, como a concentração de microalgas, características da espécie e a vazão de cultivo. Entre os materiais utilizados encontram-se membranas de poliacrilonitrila (PAN), acetato de celulose, acrilonitrila butadieno estireno (ABS) entre outros.

Além dos materiais poliméricos, há opção das membranas cerâmicas de argila com aditivos que modificam a resistência mecânica, tamanho de poros e alteram a afinidade da membrana com certos materiais. As membranas cerâmicas possuem como vantagem, em relação às membranas poliméricas, a maior porosidade, maior permeabilidade e resistência mecânica. Porém a fabricação das cerâmicas pode envolver materiais mais refinados e, conseqüentemente, mais caros (XAVIER et al., 2019).

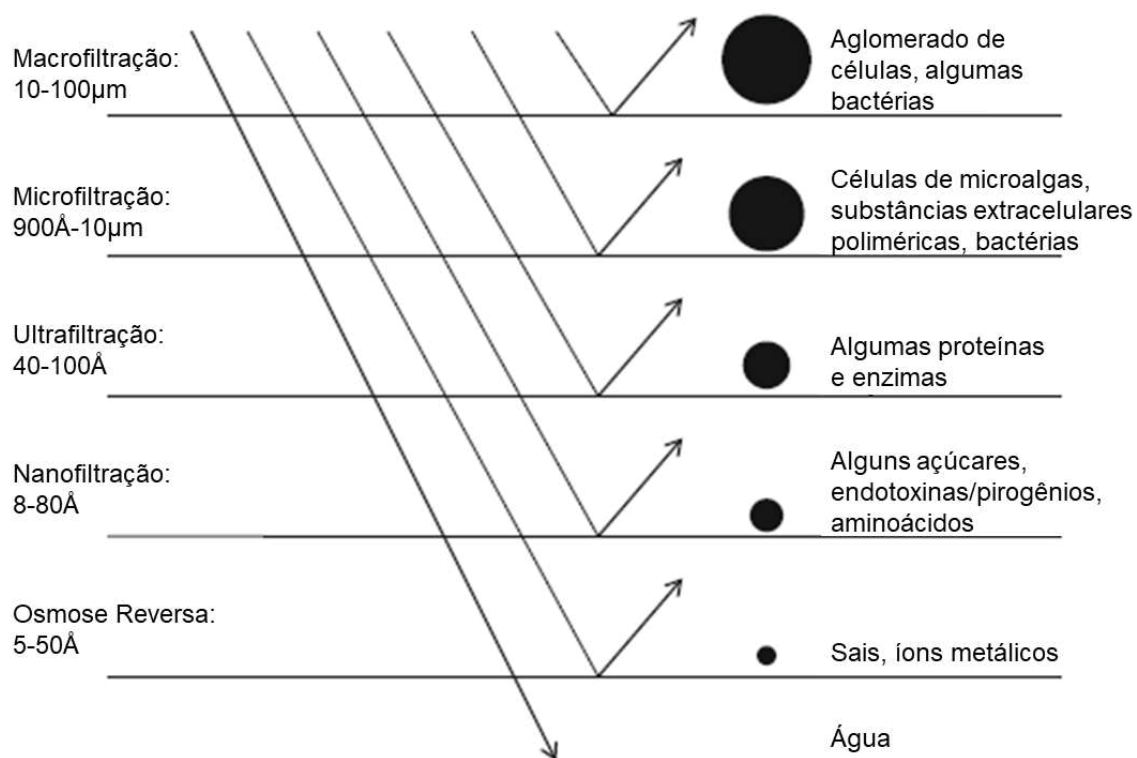
HENRIQUES et al. (2019) utilizou amido de mandioca catiônica para a formação de poros na membrana em diferentes concentrações e temperaturas de sinterização para avaliar a resistência mecânica e o fluxo de permeado. Esse estudo apontou que a utilização do amido de mandioca melhorou o fluxo de permeado, enquanto a maior temperatura de sinterização promoveu o aumento da resistência mecânica da membrana.

As grandes vantagens da filtração estão no baixo custo, fácil operação, fácil manutenção (pela ausência de partes móveis), alta eficiência e baixo gasto energético (CHEN et al., 2011). Porém a grande desvantagem está na incrustação e entupimento das membranas, reduzindo muito a vazão de permeado. Dessa forma, são necessários vários ciclos de limpeza intercalados com a filtração, diminuindo o tempo de operação.

A Figura 6 mostra os espectros da filtração conforme o tamanho da partícula que se deseja separar. No caso da filtração de microalgas, podem ser

utilizadas a macrofiltração ou a microfiltração, dependendo da espécie ou da formação de aglomerados.

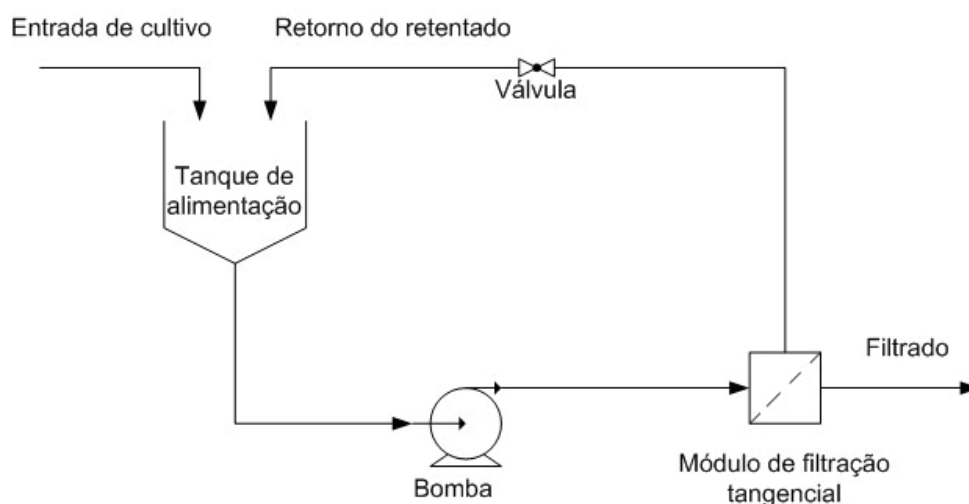
Figura 6 - Espectro de filtração para microalgas e outras substâncias relacionadas baseado no tamanho do poro da membrana



Fonte: Adaptado de DREXLER & YEH, 2014.

Uma alternativa ainda englobada na operação de filtração é a filtração tangencial (ou fluxo cruzado) que consiste na operação de filtração, porém com uma corrente de retentado que volta para a corrente de entrada, conforme demonstrado na Figura 7. As vantagens desse método é a minimização do entupimento da membrana (UDUMAN, 2010) e não causa danos na estrutura da célula das microalgas (PETRUSEVSKI, 1995).

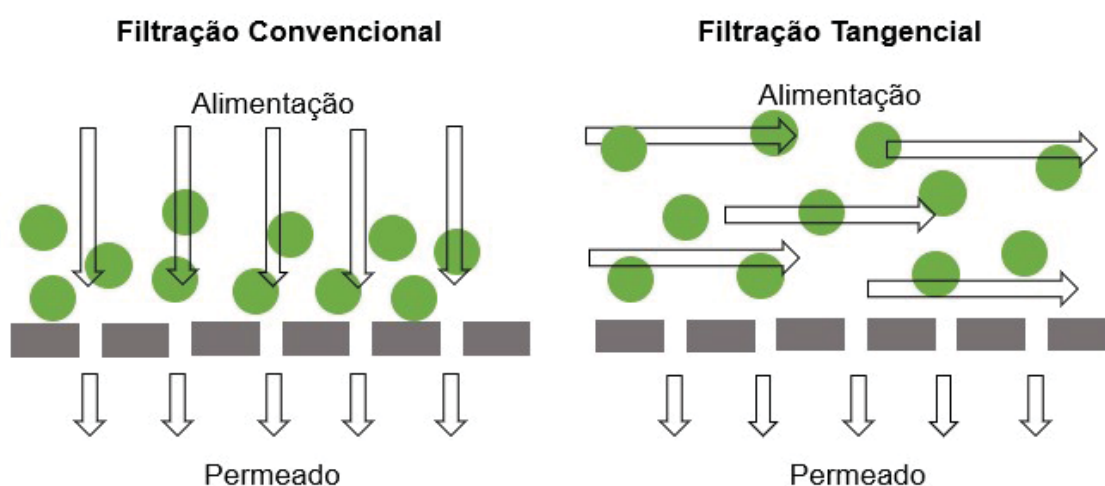
Figura 7 - Esquema do sistema de filtração tangencial.



Fonte: Adaptado de UDUMAN (2010)

A principal diferença da filtração tangencial para a filtração convencional está na direção do fluxo da solução. Enquanto a filtração convencional o fluxo é frontal, ou seja, perpendicular à superfície da membrana, na filtração tangencial o fluxo é paralelo à superfície da membrana, como exemplificado na Figura 8. É essa característica que dificulta o entupimento da membrana.

Figura 8 - Diagrama demonstrando a diferença do fluxo de alimentação entre a filtração convencional e a tangencial.



Fonte: O autor.

2.2.6. Comparativo das Operações de Separação

A seguir, no Quadro 1, estão listados os pontos positivos e negativos de cada operação de separação citada anteriormente.

Quadro 1: Quadro comparativo entre as vantagens e desvantagens das operações de separação mais utilizadas com microalgas.

Operação	Pontos Positivos	Pontos Negativos
Sedimentação	- Baixo custo de projeto e operação	- Operação lenta - Baixa eficiência
Flotação	- Baixo custo de operação	- Controle da operação é difícil
Centrifugação	- Operação rápida	- Alta demanda energética - Ruptura das células
Floculação	- Baixo custo de operação	- Interação do agente floculante com a biomassa pode gerar problemas nas operações seguintes
Filtração	- Facilidade de recuperar a biomassa - Variedade do tipo de membranas e de baixo custo	- Entupimento da membrana dificulta a continuidade da operação - Tamanho das células não é o mais adequado para a filtração
Filtração Tangencial	- Facilidade de recuperar a biomassa - Minimiza os problemas de entupimento da membrana	- Fluxo de permeado passa a ser constante após um determinado tempo.

Fonte: UDUMAN (2010), MUÑOZ & GUIEYSSE (2006), COULSON (2005), CHUNG (2000), BRENNAN & OWENDE (2010), VANDAMME (2013), DREXLER (2014), CHEN et al. (2011), PETRUSEVSKI (1995).

2.3. DESAFIOS DO PROJETO

Como já descrito nos artigos revisados a separação da biomassa é o grande gargalo que inviabiliza economicamente os processos que usam a microalga como matéria-prima. Existem uma grande gama de possibilidades de arranjos de separação envolvendo diferentes operações unitárias que acabam melhorando a eficiência desses processos.

Muitos artigos focam nas operações em regime de batelada e escala laboratorial. O grande desafio desse projeto foi desenvolver um processo de separação em regime permanente e escala piloto que pode ser ampliado para a escala de engenharia. A proposta desse trabalho foi a combinação das

operações de floculação e de filtração tangencial. Na literatura se encontra alguns poucos artigos (SUSANTO et al., 2017; JANA et al., 2018) que fazem a combinação das duas operações, mas nenhuma estuda a influência da temperatura em ambos os processos.

Outro desafio é analisar todas as variáveis importantes do processo, como a temperatura, pressão, pH, quantidade do floculante, material e porosidade da membrana, razão de retorno do retentado, concentração celular e vazão de entrada.

3. JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

Como já dito anteriormente, o processo de separação de microalga é um dos grandes problemas quanto à viabilidade econômica de processos que usam essa matéria-prima. Os processos tradicionais utilizados mostram desvantagens em relação à eficiência e ao custo operacional. Grande parte dos estudos focam em utilizar uma operação unitária para realizar esse processo, porém poucos estudam

3.1. OBJETIVO GERAL

Estudar as interações da biomassa com a membrana da filtração tangencial alterando parâmetros como a temperatura da corrente de entrada, tipo de floculante e concentração utilizada e tipo de membrana. Com os dados obtidos espera-se encontrar o melhor arranjo e condições de operação que aumentem a eficiência da separação.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

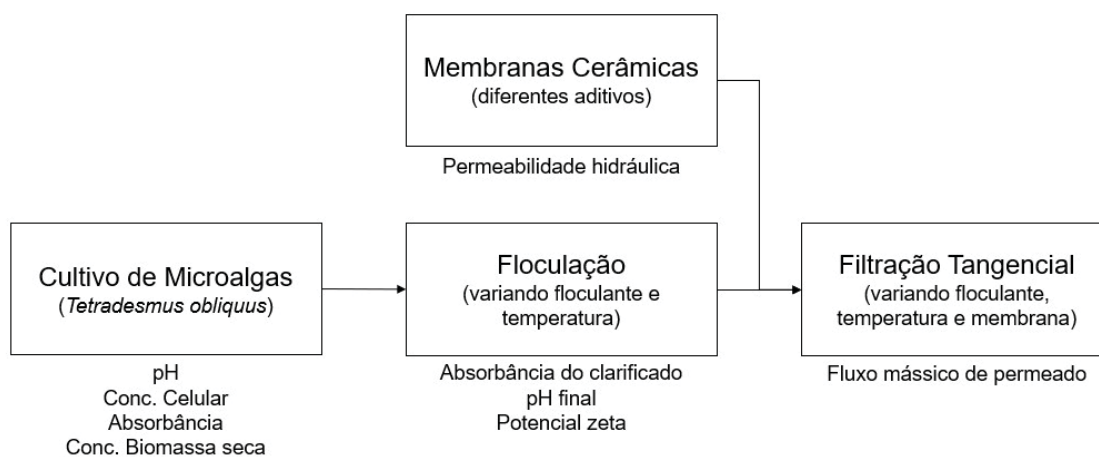
Para atingir o objetivo geral serão necessários atingir os seguintes objetivos específicos:

- a. Cultivar microalgas em meio sintético;
- b. Testar floculantes que aumentem a eficiência da filtração sem interagir com a membrana;
- c. Testar diferentes membranas;
- d. Determinar a eficiência de cada experimento com base em concentração de sólidos, absorbância e quantidade de líquido retirado.

4. MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho será dividido em, basicamente, 4 etapas: cultivo de microalgas, produção de membranas cerâmicas, ensaios de floculação e ensaios de filtração tangencial, conforme exemplificado no fluxograma da Figura 9. Cada uma dessas etapas será descrita nos tópicos a seguir.

Figura 9 - Fluxograma do projeto de mestrado.



Fonte: o autor.

4.1. MATERIAL

4.1.1. Cultivo de Microalgas

O cultivo de microalgas foi realizado na estrutura do NPDEAS (Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável) localizado no campus Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná. A estrutura conta com 5 fotobiorreatores tubulares compactos de 12 m³ de capacidade, 6 fotobiorreatores do tipo airlift de 11 L, um minifotobiorreator de 100 L e uma sala de cultivo de microalgas para escala laboratorial. A microalga utilizada no experimento é a *Tetrademus obliquus* (Figura 10) cultivada no meio desenvolvido por CHU (1942), que é um meio sintético que contém sais orgânicos e inorgânicos listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição do Meio CHU.

Componente	Fórmula	Concentração final (g.L ⁻¹)
Nitrato de sódio	NaNO ₃	0,25
Cloreto de cálcio di-hidratado	CaCl ₂ .2H ₂ O	0,025
Sulfato de magnésio hepta-hidratado	MgSO ₄ .7H ₂ O	0,075
Fosfato de potássio dibásico	KH ₂ PO ₄	0,075
Fosfato de potássio monobásico	K ₂ HPO ₄	0,175
Cloreto de sódio	NaCl	0,025
EDTA (Ácido etilenodiamino tetra-acético)	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	0,05
Hidróxido de sódio	KOH	0,031
Sulfato ferroso hepta-hidratado	FeSO ₄ .7H ₂ O	0,005
Ácido bórico	H ₃ BO ₃	0,01142
Sulfato de zinco hepta-hidratado	ZnSO ₄ .7H ₂ O	8,82×10 ⁻⁵
Cloreto de manganês tetra-hidratado	MnCl ₂ .4H ₂ O	1,44×10 ⁻⁵
Molibdato de sódio di-hidratado	NaMoO ₄ .2H ₂ O	7,1×10 ⁻⁶
Sulfato de cobre penta-hidratado	CuSO ₄ .5H ₂ O	1,57×10 ⁻⁵
Nitrato de cobalto hexa-hidratado	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	4,9×10 ⁻⁶

Fonte: CHU, 1942

Figura 10 - Cultivo de *Tetrademus obliquus* em câmara de Neubauer visualizada no microscópio óptico com lente objetiva de 40x.

Fonte: o autor.

4.1.2. Sistema de Filtração Tangencial

Um sistema de filtração tangencial foi montado para realizar os ensaios de filtração. Nesse sistema também foi acoplado um tanque de armazenamento para realizar a adição de floculantes e fazer o controle da temperatura de entrada na filtração.

A seguir estão os parâmetros relevantes que foram acompanhados no processo de filtração tangencial:

- a. Parâmetros de entrada: temperatura do cultivo durante a filtração, pH, agente floculante e pressão do sistema.
- b. Parâmetro de saída: vazão de permeado ao longo do experimento.

O sistema de filtração tangencial utilizado encontra-se no Laboratório de Cerâmicas na Usina Piloto A no Centro Politécnico da UFPR. O sistema apresentou como parte integrante da unidade uma bomba de diafragma da SEAFLO (Figura 11), modelo SFDP1-014-100-22 (vazão volumétrica máxima de $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e pressão máxima de 6,9 bar), ligada a uma fonte ICEL Manaus (Figura 12), modelo PS-6000 (tensão máxima de 32 V e corrente máxima de 6 A), manômetro com glicerina da Wika (Figura 13), modelo EM 837-1 (de 0 a 2,0 bar) e um módulo de filtração para membranas circulares (Figura 14). O módulo possui uma abertura de 35 mm de diâmetro, o que resulta em uma área de filtração aproximada de $9,62 \text{ cm}^2$.

Figura 11 - Bomba de diafragma SEAFLO.



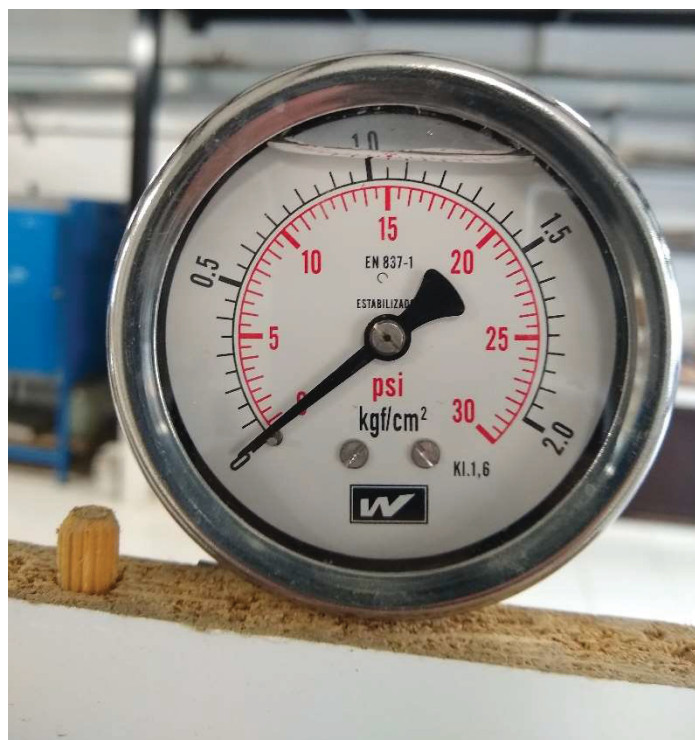
Fonte: o autor.

Figura 12 - Fonte ICEL Manaus.



Fonte: o autor.

Figura 13 - Manômetro com glicerina da Wika.



Fonte: o autor.

Figura 14 - Módulo de filtração.



Fonte: o autor.

Acoplado a esse sistema de filtração foi colocado um agitador magnético com aquecimento e controle de temperatura digital da marca ION, modelo HJ-4 (30 a 2400 rpm e 4 L), no qual foi posicionado um béquer de 1000 mL como reservatório do cultivo a ser filtrado, conforme mostrado na Figura 15.

Figura 15 - Agitador magnético com o reservatório de cultivo.



Fonte: o autor.

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Cultivo de Microalgas

O cultivo de microalgas foi produzido, inicialmente em escala laboratorial, com erlenmeyers de 2 litros com aeração constante e luz artificial 24 horas por dia.

Vale salientar que o início do cultivo exigiu uma série de cuidados para evitar contaminações por outros microrganismos que pudessem comprometer o crescimento da microalga de interesse, no caso, a *Tetradismus obliquus*. Os erlenmeyers de 2 litros de capacidade foram devidamente limpos para eliminar incrustações de cultivos anteriores. Na sequência foi preparado o meio Chu a partir de soluções estoque previamente preparadas até atingir a concentração descrita na Tabela 1, considerando um cultivo com volume total de 1,6 litro. Os erlenmeyers foram equipados com uma rolha com dois orifícios, uma para adicionar uma pipeta, por onde foi realizada a aeração do cultivo, e outra para

que o ar e os gases gerados pelo metabolismo da microalga fossem eliminados do sistema. Em seguida, a parte superior do erlenmeyer foi envelopada com papel kraft para evitar outras contaminações durante o manuseio do erlenmeyer. Os meios de cultivos passaram por esterilização utilizando uma autoclave a 1,5 bar por aproximadamente 20 minutos. Após o resfriamento do meio de cultivo até a temperatura ambiente, utilizou-se 200 mL de cultivo-mãe que foi adicionado ao meio. Essa operação foi feita em capela de fluxo laminar previamente esterilizada com álcool etílico a 70%, hipoclorito de sódio e radiação UV por 15 minutos.

A sala de cultivo empregada para o desenvolvimento dos experimentos de cultivo é localizada no NPDEAS e conta com um sistema de aeração com ar atmosférico, temperatura controlada e luz artificial 24 horas por dia. A aeração foi controlada por rotâmetro e mantida a 1,6 litro de ar por minuto e temperatura mantida a 22 °C, conforme Figura 16.

Figura 16 - Cultivo de microalgas na sala de cultivo do NPDEAS



Fonte: o autor.

4.2.2. Produção de Membranas de Cerâmica

As membranas utilizadas nesse estudo serão feitas de material cerâmico, produzidas no Laboratório de Cerâmicas na Usina Piloto A do Centro Politécnico (UFPR) em formato de placa circular (Figura 17). O processo pode variar conforme o aditivo ou procedimento utilizado, mas todos se iniciam a partir da argila natural. Os procedimentos adotados para a produção das membranas fazem parte de um outro projeto de mestrado, da aluna Giuliana Varela Lesak, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, que já foram previamente testados. A seguir serão descritos os procedimentos, separadamente, para produzir as membranas utilizadas nesse projeto.

A quantidade de aditivo presente na argila, tanto com dióxido de titânio como com cloreto férrico, faz parte de um estudo do Laboratório de Cerâmicas que ainda está em andamento, por isso a quantidade de aditivo utilizada nesse trabalho não é necessariamente a quantidade ótima para produção de membranas cerâmicas, necessitando ainda de estudos mais detalhados com diferentes métodos de produção (temperatura e tempo de queima) e diferentes concentrações.

Figura 17 - Membranas de cerâmica de argila tratada com aditivo de óxido de titânio.



Fonte: o autor.

i) Argila Tratada

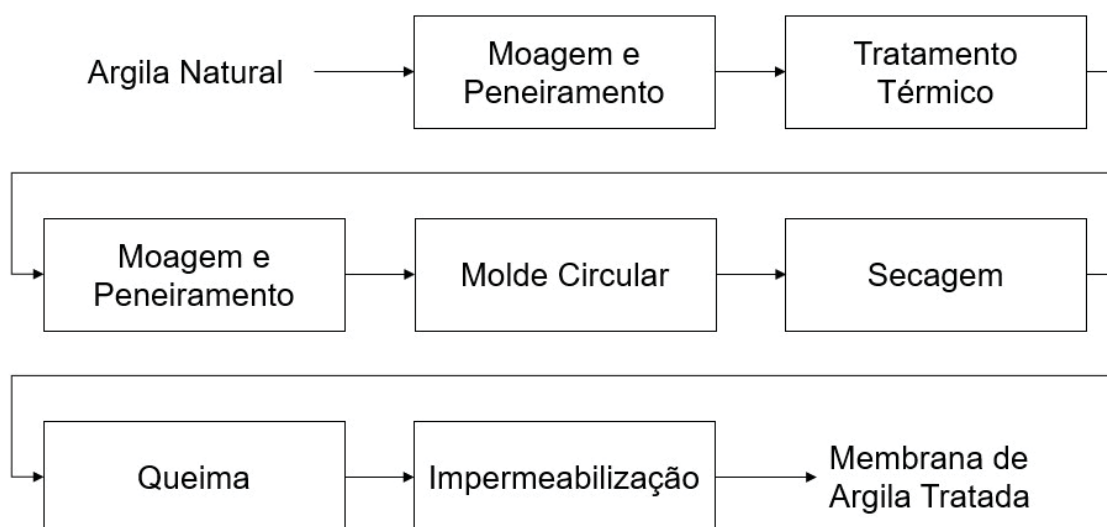
A argila tratada foi feita a partir da argila natural que foi moída manualmente, com graal e pistilo. O material moído passou por peneira Mesh 60 (abertura de 0,250 mm), em seguida foi colocado no forno para ser tratada termicamente a 500 °C por 24 horas com uma rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ e resfriado lentamente.

O material foi moído novamente, com graal e pistilo, e passou por uma peneira de Mesh 60, então foi adicionado água deionizada, na proporção de 18% m/m. Essa mistura foi colocada no molde para formar as membranas circulares e o material foi colocado em uma prensa hidráulica com 2,5 toneladas de pressão por cerca de 2 minutos e colocada na estufa por 24 horas para retirar a umidade da água adicionada anteriormente e depois colocada no forno para ser queimada a 1100 °C por 30 minutos com uma rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ e depois resfriado lentamente.

Por fim, as áreas que não foram utilizadas na filtração, propriamente ditas, foram impermeabilizadas com uma resina epóxi, para evitar possíveis vazamentos durante a filtração.

O procedimento está ilustrado no diagrama da Figura 18.

Figura 18 - Diagrama de blocos do procedimento de confecção das membranas de argila tratada.



Fonte: o autor.

ii) Argila Natural com Aditivo de Dióxido de Titânio

A argila natural foi seca e moída manualmente, com graal e pistilo. O material moído passou por peneira Mesh 60 (abertura de 0,250 mm) para ser misturado com o aditivo de dióxido de titânio (TiO_2). Essa mistura foi feita na proporção de 90% m/m de argila natural e 10% m/m de dióxido de titânio. A essa mistura foi adicionada água deionizada em uma proporção aproximada de 5 mL para cada 1 grama da mistura de argila e aditivo. Essa proporção foi utilizada para suspender os sólidos. Então, essa mistura foi agitada por cerca de 30 minutos em um agitador mecânico a 1000 rpm. Essa mistura foi transferida para um cadinho e colocada em uma estufa, até que o material estivesse seco mantendo o peso constante. O tempo dessa secagem variou de acordo com a quantidade de material e a quantidade de água adicionada.

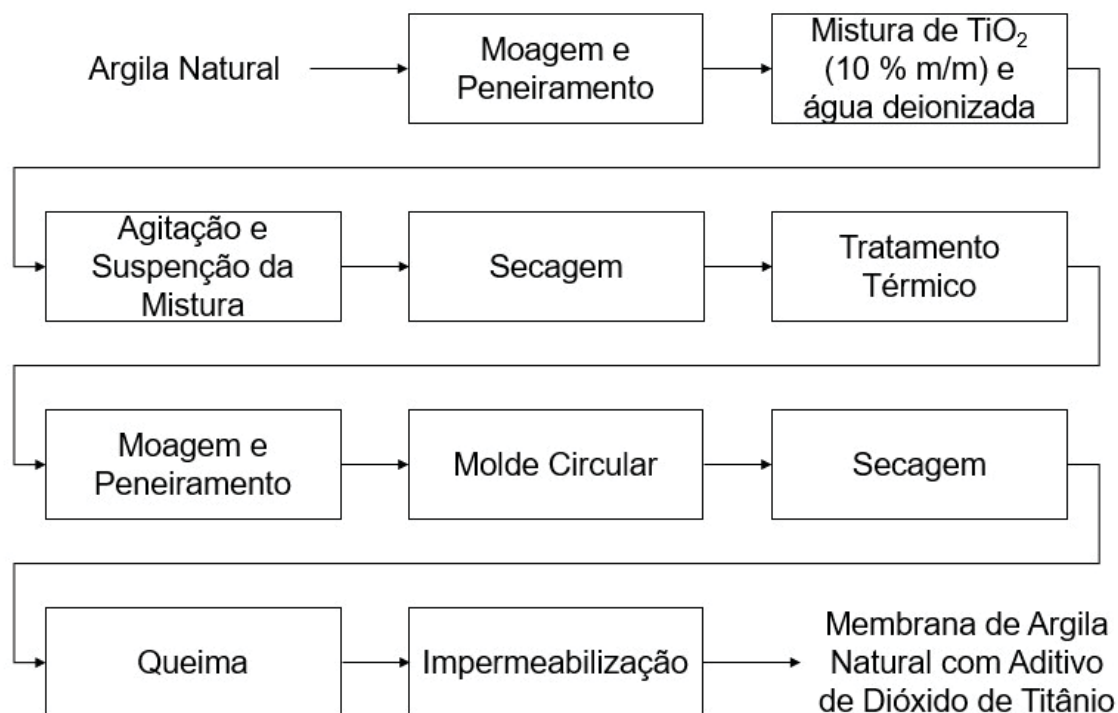
Após seco, o material foi colocado no forno para ser tratado termicamente. Nesse tratamento, o material foi submetido a uma rampa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até atingir $500\text{ }^\circ\text{C}$. Essa temperatura foi mantida por 24 horas e então o forno foi desligado e o material foi resfriado lentamente. O material foi, então, moído novamente com graal e pistilo e passa pela peneira Mesh 60. Para que esse material pudesse ser colocado no molde para formar a membrana, adicionou-se água deionizada na proporção de 18% em massa de água para 82% de argila com dióxido de titânio.

A argila foi colocada no molde circular e colocada em uma prensa hidráulica com uma pressão de 2,5 toneladas por cerca de 2 minutos. A membrana foi colocada na estufa por cerca de 24 horas, sendo o tempo suficiente para que a água adicionada anteriormente evaporasse. Na sequência a membrana foi novamente colocada no forno para realizar a queima, com uma rampa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos e resfriado lentamente.

Vale ressaltar, que para que membrana pudesse ser utilizada no módulo de filtração foi preciso impermeabilizar com resina epóxi a área da membrana que não foi utilizada na filtração.

O processo está ilustrado no diagrama da Figura 19.

Figura 19 - Diagrama de blocos do procedimento de confecção das membranas de argila natural com aditivo de dióxido de titânio.



Fonte: o autor.

iii) Argila Natural com Aditivo de Cloreto Férrico

O procedimento foi o mesmo com a membrana de argila natural com aditivo de dióxido de titânio, com a diferença do aditivo empregado foi o cloreto férrico e na mesma proporção de 10% em massa.

4.2.3. Avaliação e Acompanhamento do pH

O pH é um importante parâmetro na floculação, principalmente por conta das cargas elétricas presentes nas superfícies das partículas, que podem causar atração ou repulsão entre as partículas. As leituras de pH são realizadas no pHmetro da Gehaka, modelo PG1800 com eletrodo de Ag/AgCl₂ (Figura 20). No caso do cultivo de microalgas, o pH foi acompanhado durante o crescimento celular. Enquanto isso, no ensaio de floculação, o pH foi avaliado antes e após a floculação.

Figura 20 - pHmetro Gehaka PG1800.



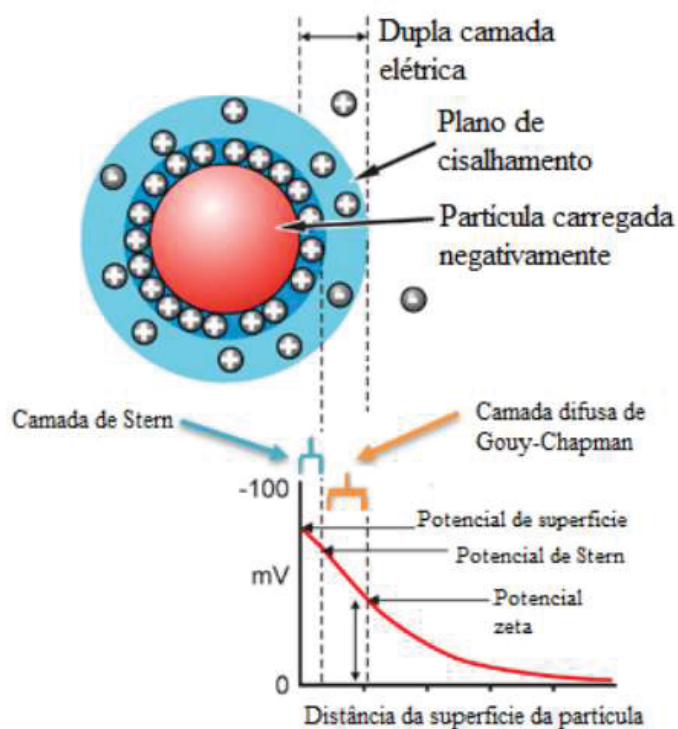
Fonte: o autor.

4.2.4. Avaliação do Potencial Zeta

As medidas de potencial zeta são de extrema importância quando se estuda os fenômenos de superfície entre um sólido e um líquido, no caso a floculação. As análises de potencial zeta foram realizadas no C-LABMU (Complexo de Laboratórios Multiusuários) da UEPG, utilizando o equipamento da marca Malvern modelo Zetasizer Nano ZS90.

O potencial zeta (ζ) é o potencial eletrocinético no plano de cisalhamento, que compreende a fronteira entre a camada compacta (Stern) e a camada difusa, na interface entre um sólido e um líquido, onde a velocidade do líquido é nula, conforme é exemplificado na Figura 21. É um parâmetro-chave para compreender fenômenos como corrosão, adsorção, cristalização e suspensões coloidais (LI, 2004).

Figura 21 - Diagrama da dupla camada elétrica na superfície de uma partícula em solução.



Fonte: MAIA, 2014.

No processo de floculação, o potencial zeta pode ajudar a entender o fenômeno do ponto de vista da neutralização das cargas elétricas presentes nas partículas antes e após a adição de um floculante, diminuindo as forças de repulsão e aumentando as forças de atração. Apesar de o potencial zeta não estar diretamente direcionado à estabilidade de uma suspensão coloidal, é possível observar uma relação entre a estabilidade da suspensão e o potencial zeta, conforme a Tabela 2 (RIDDICK, 1967; SALOPEK, 1992).

Tabela 2 - Mudança da estabilidade de uma suspensão e o valor do potencial zeta.

Avaliação da estabilidade	Potencial zeta (mV)	
Máxima aglomeração e precipitação	0	+5
Região de forte aglomeração e precipitação	+5	-5
Começo da aglomeração	-10	-15
Começo da dispersão	-16	-30
Estabilidade média	-31	-40
Estabilidade boa	-41	-60
Estabilidade muito boa	-61	-80
Estabilidade extremamente boa	-81	-100

Fonte: RIDDICK, 1967.

4.2.5. Concentração Celular

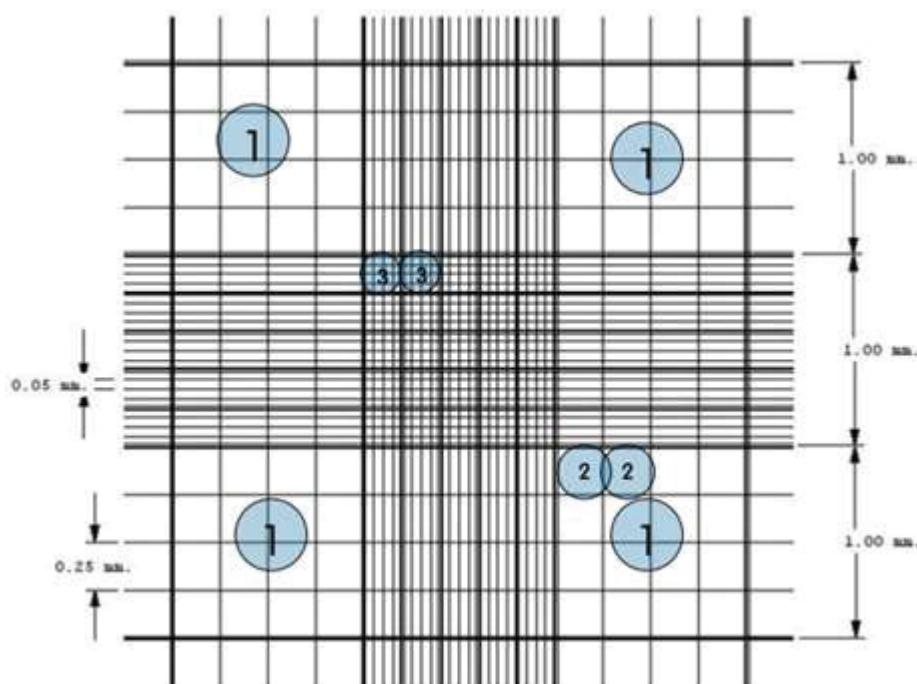
A concentração celular, ou contagem celular, determina a quantidade de células por volume de cultivo. A contagem foi feita com a utilização de um microscópio óptico e uma câmara de Neubauer (Figura 22). A contagem foi realizada de forma manual, determinando a quantidade de células contidas na malha mostrada na Figura 23.

Figura 22 - Câmara de Neubauer para determinar a concentração celular.



Fonte: o autor.

Figura 23 - Desenho esquemático da câmara de Neubauer.



Fonte: CÂMARA, 2015.

4.2.6. Determinação da Absorbância

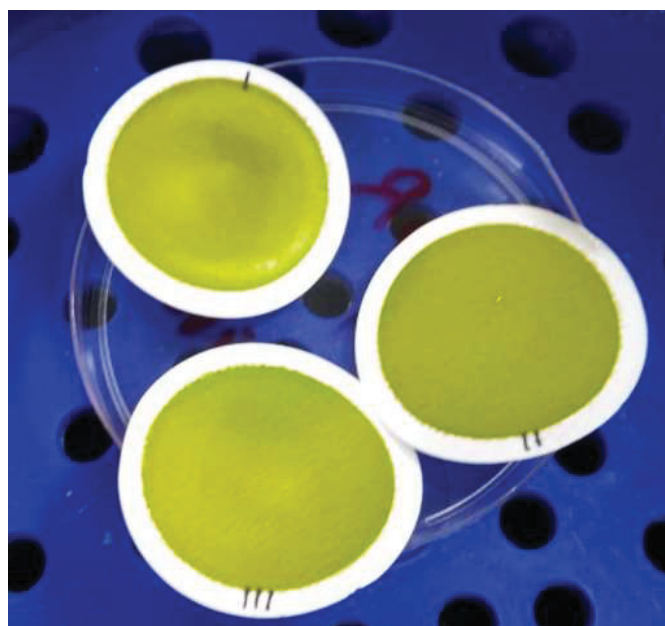
A absorbância é uma técnica que avalia quantitativamente a capacidade da amostra absorver luz. Utilizou-se um espectrofotômetro para realizar essa medida e, assim, poder avaliar o crescimento celular, uma vez que se supõe que quanto a maior a concentração celular, maior será a absorbância da amostra, conforme é demonstrado pela lei de Lambert-Beer.

O espectrofotômetro, Perkin Elmer, modelo Lambda 25, foi configurado para usar o comprimento de onda de 540 nm, padrão para determinação em microrganismos. Antes de realizar a leitura das amostras, o equipamento foi calibrado com uma amostra de água deionizada utilizada como o “branco” ou zero das amostras. As amostras que apresentaram absorbância superior a 1 foram diluídas em proporção adequada para que o valor da absorbância fosse menor que 1, garantindo a validade da lei de Lambert-Beer.

4.2.7. Concentração de Biomassa Seca

A biomassa seca é um método para quantificar a concentração de biomassa da amostra. Para isso, utilizou-se membranas de fibra de vidro, previamente secas em estufa por 24 horas a 60 °C e com massa aferida. Em seguida 10 mL de amostra foram filtradas com as membranas. Essas membranas com a biomassa foram secas novamente e estufa nas mesmas condições e teve massa aferida novamente (Figura 24). A diferença entre as massas foi a quantidade de biomassa em 10 mL de cultivo, obteve-se assim a concentração em gramas por litro de biomassa. O sistema de filtração foi composto por um kitassato acoplado ao kit de filtração a vácuo.

Figura 24 - Membranas após a filtração a vácuo do cultivo de microalgas.



Fonte: o autor.

4.2.8. Ensaio de Flocculação

O ensaio de flocculação serviu para compreender como as variáveis que afetam a flocculação, tais como: concentração de agente floculante e pH vão interferir na eficiência do processo. Para isso foi montado um sistema com o agitador magnético com aquecimento e controle de temperatura digital da marca

ION, modelo HJ-4 (30 a 2400 rpm e 4 L), empregando béquer com capacidade de 600 mL usado para como banho termostático para manter a temperatura e um béquer de 50 mL de capacidade onde ocorreu a floculação, conforme mostra a Figura 25. A amostra de cultivo no béquer de 50 mL foi mantida no banho termostático por cerca de 5 minutos até atingir a temperatura desejada. Em seguida o agente floculante foi adicionado e a mistura foi agitada por 10 segundos, seguido por 10 minutos de repouso para que a biomassa possa decantar. A porção superior, o clarificado, foi recolhido para realizar análises de biomassa seca, pH e absorbância para fazer a comparação com o cultivo antes da floculação.

Figura 25 - Sistema montado para os ensaios de floculação.



Fonte: o autor.

Para quantificar a eficiência de cada floculação, foi determinada a porcentagem de remoção conforme a Equação 1:

$$Remoção(\%) = \frac{Abs_{cul} - Abs_{clar}}{Abs_{cul}} \cdot 100 \quad (1)$$

sendo Abs_{cul} a absorbância do cultivo in natura e Abs_{clar} a absorbância do clarificado após a floculação.

Dessa forma, quando maior for a absorbância do clarificado, maior é a quantidade de biomassa ainda em suspensão, ou seja, que não foi floculada.

4.2.9. Permeabilidade Hidráulica

A permeabilidade hidráulica, ou condutividade hidráulica, avalia a resistência de um material poroso a passagem de um fluido. Essa resistência, L_p , pode ser obtida do seguinte modo na Equação (1) (HENRIQUES, 2019):

$$J = L_p \cdot \Delta P \quad (2)$$

sendo J o fluxo mássico de permeado ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), L_p a permeabilidade hidráulica ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$) e ΔP a pressão transmembranar (bar).

O fluxo mássico de permeado foi determinado conforme a Equação (3)

$$J = \frac{m_p}{A_m \cdot t} \quad (3)$$

no qual m_p representa a massa do permeado (kg), A_m a área da membrana (m^2) e t o tempo (h).

Ao calcular o valor de J em um determinado intervalo de tempo em diferentes valores de ΔP , é possível determinar o valor de L_p por regressão linear da reta obtida a partir dos pontos gerados. Com essa propriedade foi possível

avaliar, por exemplo, o grau de entupimento da membrana e avaliar a eficiência da limpeza da membrana.

Para poder determinar a permeabilidade hidráulica, é preciso medir o fluxo de permeado em várias pressões diferentes. Porém, é preciso fazer a compactação da membrana. A compactação foi feita para que a estrutura da membrana sofresse deformação devido à pressão do sistema antes da filtração, pois essa compactação acaba aumentando a resistência ao fluxo, o que acaba influenciando os dados da filtração. Isso foi feito utilizando a membrana no sistema de filtração, porém com a circulação de água deionizada. O sistema foi ligado e a válvula foi ajustada para uma pressão maior que a utilizada no experimento. O sistema fica ligado até que a vazão de permeado atingisse um valor constante. Nesse projeto, a pressão de compactação foi fixada em 0,5 bar, devido a resistência da membrana conforme testes preliminares.

Após a compactação, a pressão foi ajustada a uma pressão constante de 0,1 bar e a massa de permeado foi aferida por um período de 5 minutos, com medições a cada minuto. Em seguida, a pressão foi aumentada em 0,1 bar até atingir a pressão em que foi feita a compactação, pois a partir dessa pressão, a membrana passa a sofrer uma nova compactação, o que diminui a confiabilidade desses dados para a permeabilidade hidráulica.

4.2.10. Ensaios de Floculação e Filtração Tangencial

Os experimentos de floculação e filtração tangencial são realizados no sistema descrito no item 4.1.2. Antes da filtração, propriamente dita, foi preciso realizar a compactação da membrana.

Após a compactação, o sistema foi drenado e o cultivo de microalgas foi adicionado. A bomba foi ligada utilizando sempre a mesma corrente e tensão. A pressão foi lentamente ajustada até a pressão de operação para que a membrana não fosse danificada por um aumento repentino na pressão. Assim que a pressão desejada era atingida, uma balança digital foi posicionada com um recipiente para coletar o permeado. A massa de permeado foi aferida em vários intervalos de tempo para determinar a vazão, iniciando com intervalo de

1 minuto, devido à grande variação no início do experimento, e terminou com intervalos maiores conforme a variação reduzia no final do experimento. O experimento terminou quando a vazão de permeado atingiu um valor constante.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CULTIVO DE MICROALGAS

O cultivo de microalgas foi acompanhado por 14 dias, com análise diária do pH (Figura 26), contagem de células (Figura 27) e absorvância (Figura 28). Enquanto isso, biomassa seca foi aferida em dias alternados (Figura 29). Os dados na íntegra estão presentes no Anexo A.

Figura 26 - Curva de pH do cultivo.

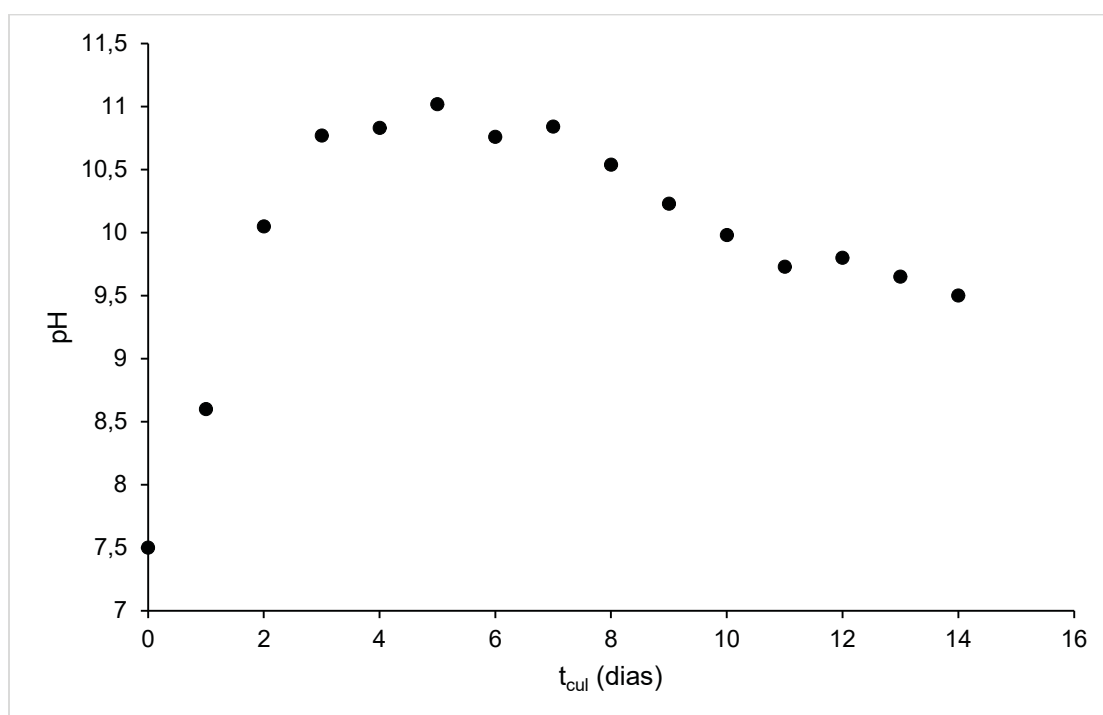


Figura 27 - Curva da concentração celular do cultivo.

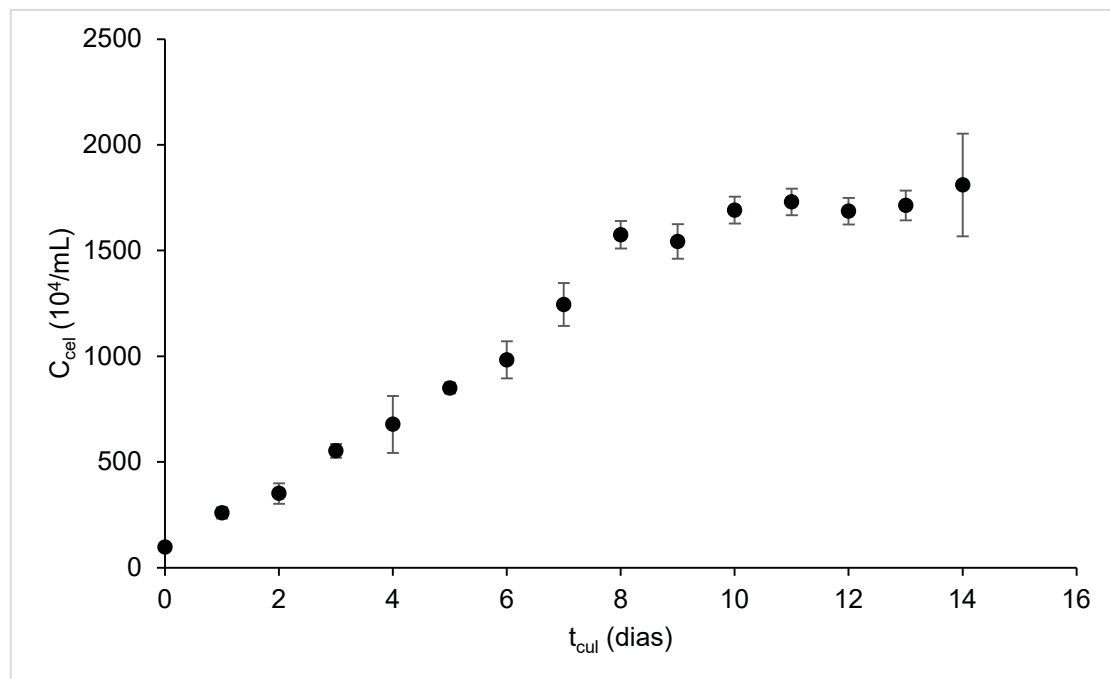


Figura 28 - Curva da absorbância do cultivo.

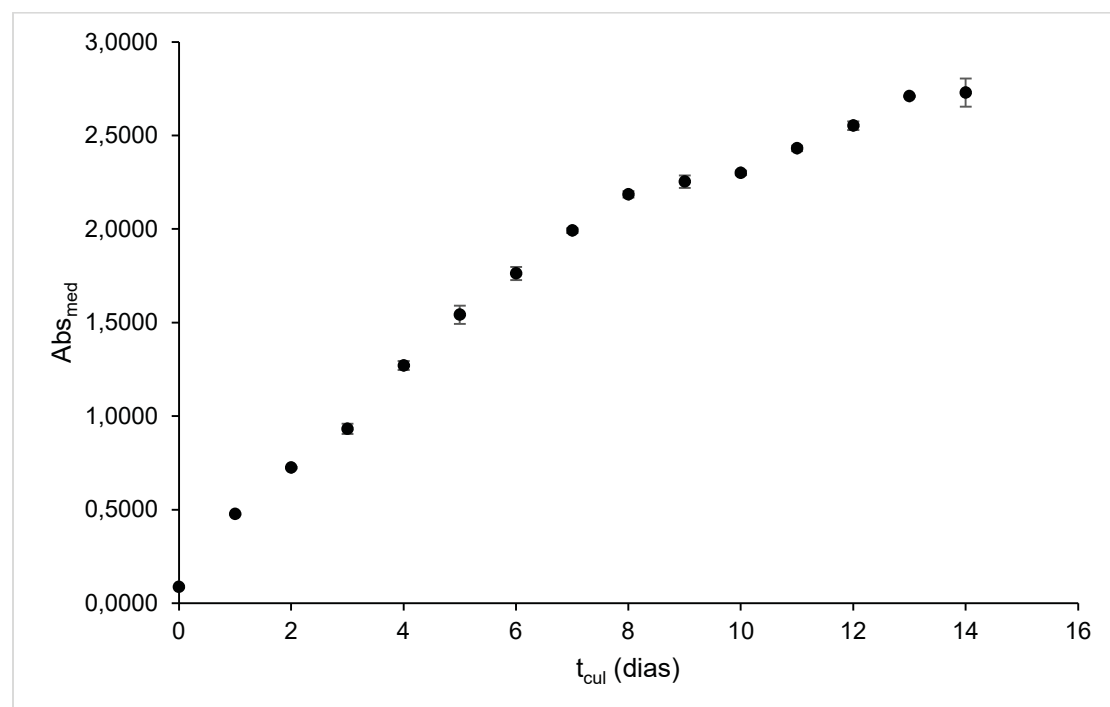
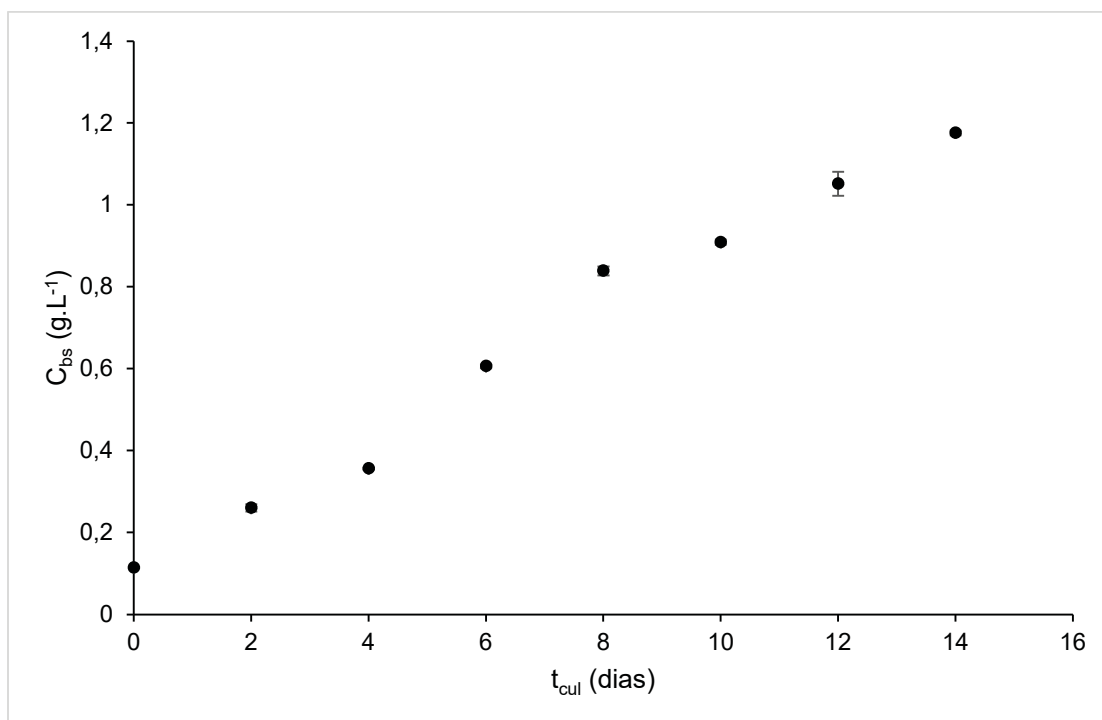


Figura 29 - Curva da concentração de biomassa seca do cultivo.



Observa-se que o pH atingiu o pico no dia 5, o que indica uma grande atividade metabólica do cultivo, provavelmente relacionado à multiplicação celular. A contagem de células teve um rápido crescimento entre os dias 6 e 8, a fase log, e começa a diminuir nos dias seguintes atingindo um platô de estabilidade, a fase estacionária. Por outro lado, a absorbância e a biomassa seca, não apresentaram essa fase de estabilidade, o que indica que embora as células não se multipliquem no mesmo ritmo dos dias 6 a 8, elas continuam crescendo e acumulando lipídios, proteínas e carboidratos em sua estrutura.

Ao atingir a fase estacionária, o cultivo está pronto para ser processado, pois apesar de a biomassa seca e absorbância continuarem em crescimento, essa taxa diminui, o que, economicamente, passa a não ser viável aguardar mais tempo para processar a biomassa.

Os parâmetros do cultivo no último dia estão apresentados na Tabela 4.

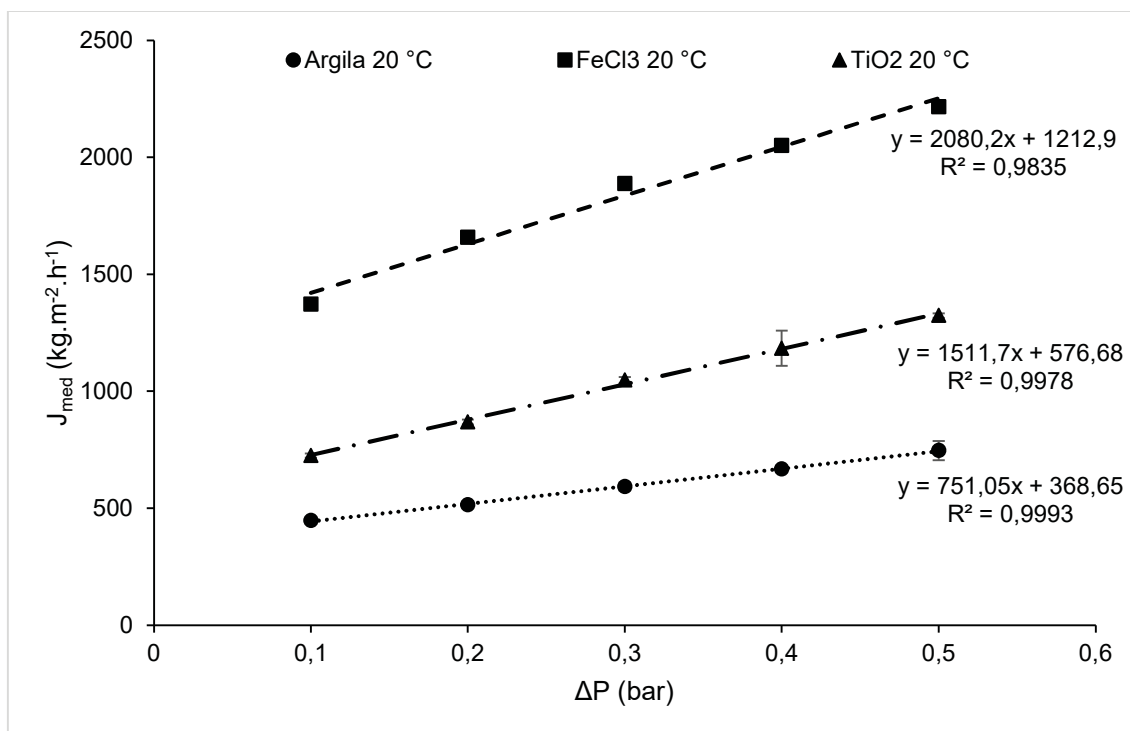
Tabela 3 - Dados do cultivo de microalgas no 14º dia de cultivo

Dados do Cultivo				Média
C_{cel} (10^4 células.mL $^{-1}$)	1740	2080	1610	1810 ± 200
Abs	2,800	2,740	2,650	$2,730 \pm 0,080$
C_{bs} (g.L $^{-1}$)	1,171	1,174	1,182	$1,176 \pm 0,006$
pH	9,50			

5.2. PERMEABILIDADE HIDRÁULICA

Os dados do fluxo de permeado em função da pressão estão apresentados a seguir, na Figura 30, para a membrana de argila tratada, com aditivo de cloreto férrico e com aditivo de titânio. Os dados completos estão no Anexo B. Conforme a Equação (2), no item 4.2.9, a permeabilidade hidráulica pode ser obtida através do coeficiente angular da reta obtida por regressão linear dos pontos de fluxo de permeado pela pressão transmembrana. O valor de permeabilidade hidráulica de cada membrana está listado a seguir na Tabela 4.

Figura 30 - Gráfico do fluxo mássico médio do permeado em relação à pressão transmembrana a 20 °C.



O mesmo experimento foi repetido com a água destilada a 40 °C, com o auxílio do agitador magnético com aquecimento. Os gráficos gerados estão a seguir na Figura 31, para argila tratada, com aditivo de cloreto férrico e com aditivo de dióxido de titânio, respectivamente.

Figura 31 - Gráfico do fluxo mássico médio do permeado em relação à pressão transmembranar a 40 °C.

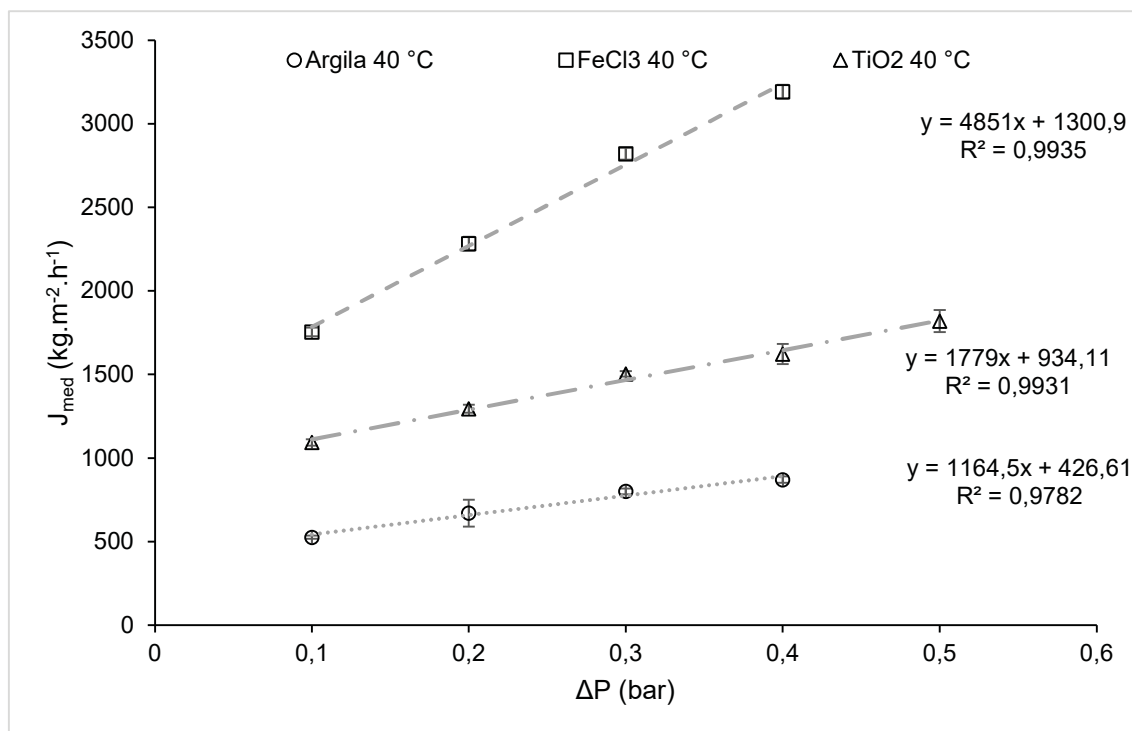


Tabela 4 - Permeabilidade hidráulica obtida para as 3 membranas com água deionizada.

Membrana	Permeabilidade hidráulica (kg.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)	Permeabilidade hidráulica a 40 °C (kg.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)
Argila tratada	751,05	1164,5
Com aditivo de cloreto férrico	2080,2	4851,0
Com aditivo de dióxido de titânio	1511,7	1779,0

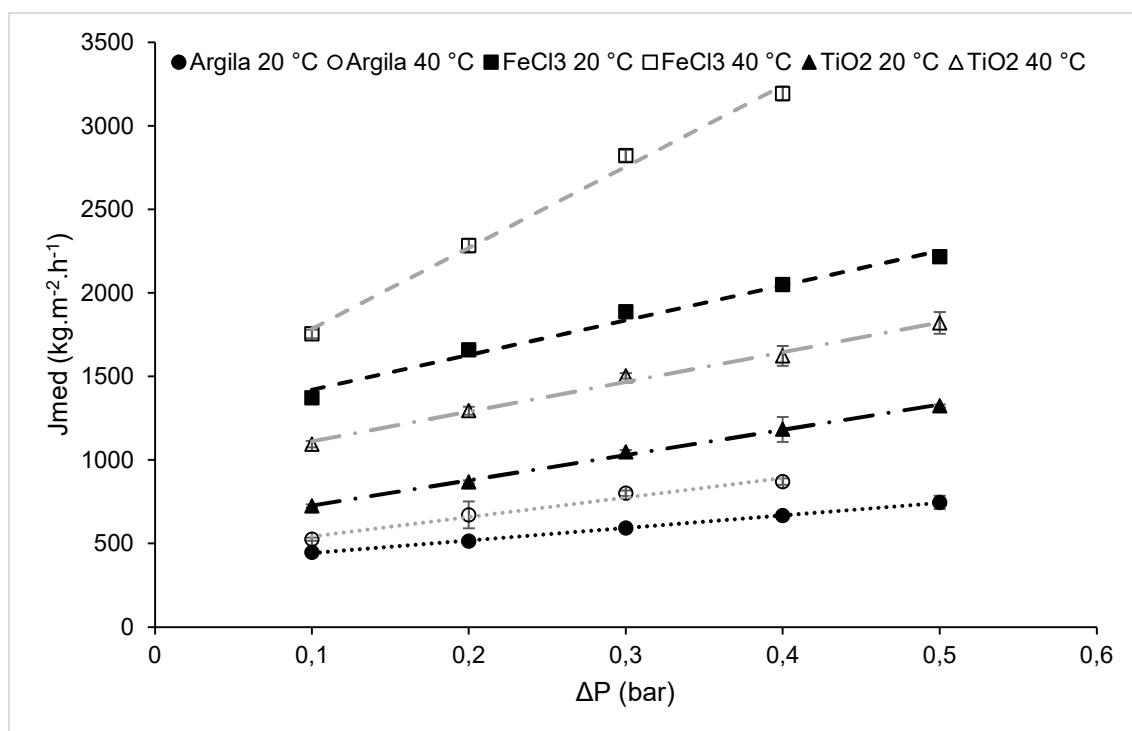
Ao analisar o gráfico da Figura 30, observa-se que a permeabilidade hidráulica da membrana com aditivo de cloreto férrico apresenta o maior valor entre as membranas testadas, com um valor 177% (de 751,05 kg.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹ para 2080,2 kg.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹) maior, comparado com a membrana de argila

tratada. Em seguida, a membrana com aditivo de dióxido de titânio, com um valor 101% (de $751,05 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ para $1511,7 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$) maior que a membrana de argila tratada.

Na Figura 31, observa-se o mesmo comportamento, com a membrana com aditivo de cloreto férrico apresentando a maior permeabilidade hidráulica, 317% (de $1164,5 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ para $4851,0 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$) maior que a membrana de argila tratada. Depois vem a membrana com aditivo de dióxido de titânio foi 53% (de $1164,5 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ para $1779,0 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$) maior que a membrana de argila tratada.

A Figura 32 apresenta a comparação das 3 membranas a 20°C e a 40°C .

Figura 32 - Gráfico do fluxo mássico médio do permeado em relação à pressão transmembranar a 20°C e a 40°C .



Nessa análise em relação a Figura 32 observa-se a tendência de a permeabilidade hidráulica aumentar com o aumento da temperatura, independentemente do tipo das membranas testadas. Isso pode ser explicado

devido à relação da viscosidade com a temperatura, que é inversamente proporcional. Assim, com a viscosidade menor, há menor resistência à passagem de fluido pela membrana.

Apesar de obter os melhores valores de permeabilidade hidráulica, a membrana com aditivo de cloreto férrico apresentou problemas de resistência mecânica nos experimentos. Nos testes realizados antes dos experimentos, foi a membrana que apresentava trincas quando submetida a uma pressão maior que 0,6 bar, enquanto as demais chegavam até a 1,0 bar. Por esse motivo a compactação foi fixada em 0,5 bar para todas as membranas para que a comparação seja igual.

5.3. FLOCULAÇÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS

Os ensaios de floculação foram feitos utilizando 3 temperaturas diferentes (20, 40 e 60 °C) e usando cloreto férrico, nas concentrações de 231 mg.L⁻¹ e 50 mg.L⁻¹, quitosana, na concentração de 20 mg.L⁻¹, e Tanfloc, na concentração de 200 mg.L⁻¹. O cultivo de microalgas utilizado no experimento está descrito no item 5.1. Os dados estão presentes, na íntegra no Anexo C.

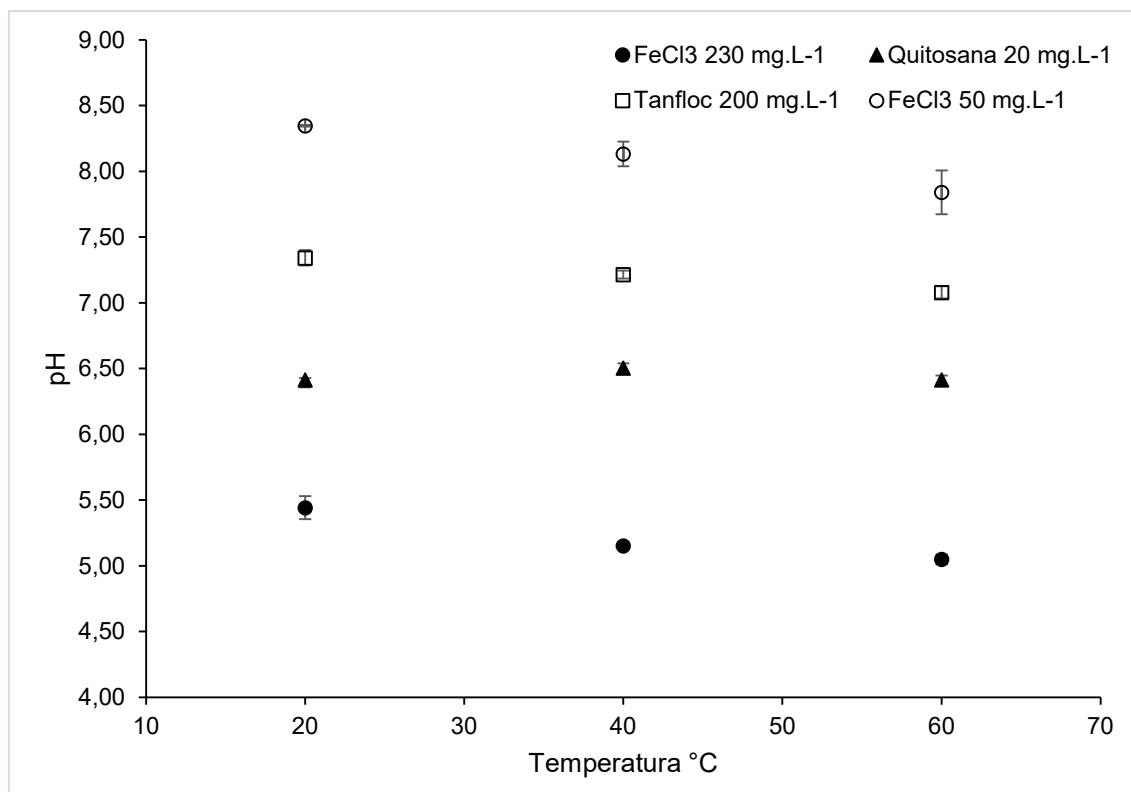
A seguir, na Tabela 5, estão resumidos os dados da absorbância média de cada triplicata

Tabela 5 - Dados da absorbância média do clarificado e do pH em relação a temperatura de floculação.

T (°C)	FeCl ₃ 230 mg.L ⁻¹		FeCl ₃ 50 mg.L ⁻¹	
	Abs _{clar}	pH	Abs _{clar}	pH
20	0,0532 ± 0,008	5,44 ± 0,09	2,5497 ± 0,05	8,35 ± 0,01
40	0,0412 ± 0,002	5,15 ± 0,01	2,4350 ± 0,05	8,13 ± 0,09
60	0,0326 ± 0,004	5,05 ± 0,04	2,0887 ± 0,1	7,84 ± 0,2
T (°C)	Quitosana 20 mg.L ⁻¹		Tanfloc 200 mg.L ⁻¹	
	Abs _{clar}	pH	Abs _{clar}	pH
20	0,4430 ± 0,09	6,42 ± 0,01	0,0407 ± 0,001	7,34 ± 0,06
40	0,4798 ± 0,05	6,51 ± 0,04	0,0326 ± 0,002	7,22 ± 0,03
60	0,7710 ± 0,1	6,42 ± 0,03	0,0267 ± 0,001	7,08 ± 0,05

Os dados do pH médio de cada triplicata estão dispostos no gráfico da Figura 33.

Figura 33 - Gráfico do pH de cada triplicata após a adição do floculante.



Com relação ao pH (Figura 33) é possível observar que com o aumento da temperatura, houve redução do pH para as triplicatas com cloreto férrico como floculante, enquanto na triplicata com quitosana, não houve uma variação como ocorreu com cloreto férrico e com o Tanfloc. Isso ocorre pelo fato de o cloreto férrico ser um ácido de Lewis forte, com o íon Fe^{3+} quebrando a ligação O-H da água e liberando íon H^+ (MAGRO, 2015).

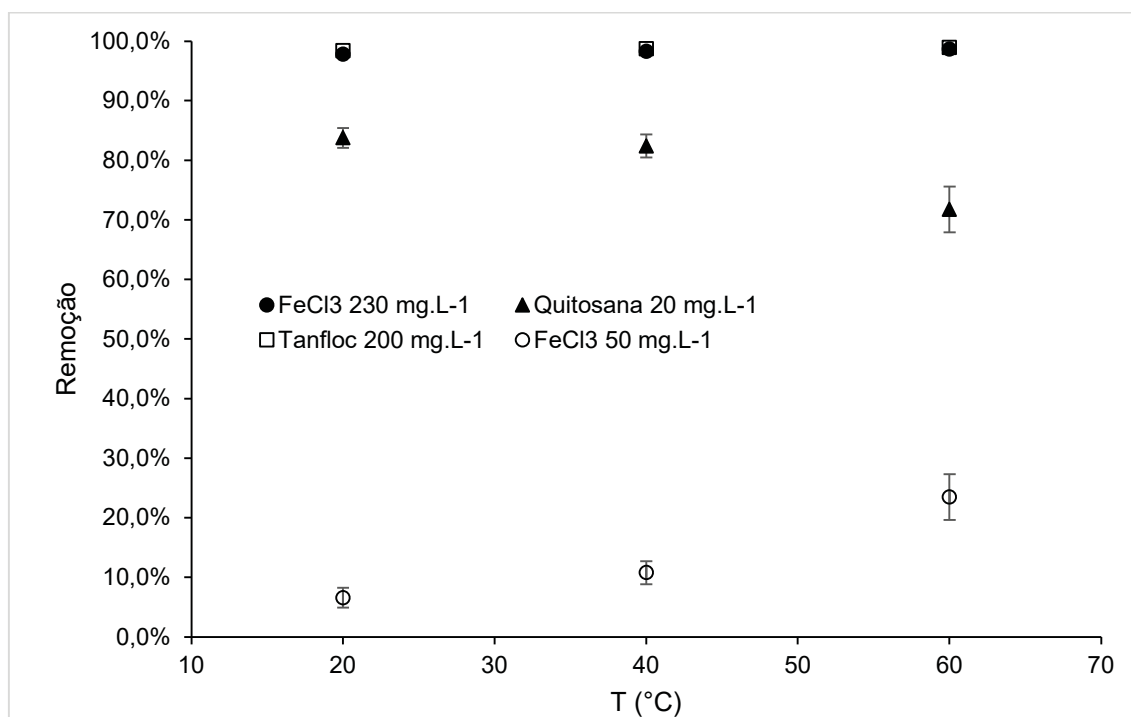
Com base na absorbância do clarificado, foram calculadas as porcentagens de remoção, conforme a Equação (1) no item 4.2.8 e os resultados estão listados na Tabela 6 a seguir.

Tabela 6 - Dados da porcentagem de remoção do clarificado

T °C	FeCl ₃ 231 mg.L ⁻¹	FeCl ₃ 50 mg.L ⁻¹	Quitosana 20 mg.L ⁻¹	Tanfloc 200 mg.L ⁻¹
20	97,8% ± 0,3%	6,61% ± 2%	83,8% ± 3%	98,4% ± 0,06%
40	98,3% ± 0,07%	10,8% ± 2%	82,4% ± 2%	98,7% ± 0,08%
60	98,6% ± 0,2%	23,5% ± 4%	71,8% ± 5%	99,0% ± 0,05%

Os dados da Tabela 6 também estão dispostos no gráfico da Figura 34.

Figura 34 - Gráfico de comparação da porcentagem de remoção do clarificado



Nos experimentos com o cloreto férrico, observou-se que o aumento da temperatura houve um aumento da remoção de microalga. Isso pode ser explicado observando dois fenômenos: a dependência da viscosidade do meio com a temperatura e a dependência do pH com a temperatura.

Ao aumentar a temperatura, a viscosidade do meio diminui, o que favorece a sedimentação dos flocos, pois há menor resistência e aumenta a velocidade terminal, conforme a lei de Stokes (Equação 4). Com o aumento da velocidade terminal, a sedimentação ocorre com maior facilidade e, consequentemente, a separação é mais eficiente.

$$v_t = \frac{g \cdot D_p^2 (\rho_p - \rho)}{18\mu} \quad (4)$$

sendo v_t a velocidade terminal da partícula, g a aceleração da gravidade, D_p o diâmetro da partícula, ρ_p a densidade da partícula, ρ a densidade do fluido e μ a viscosidade do fluido.

A diminuição do pH sugere que houve um aumento de íons H^+ na solução, o que favoreceu a neutralização das cargas da superfície da microalga, que é negativa. Por isso, nos experimentos com cloreto férrico, as amostras com menor pH foram as que tiveram a maior remoção. A dependência do pH com a temperatura pode ser explicado pelo princípio de Le Châtelier. O aumento da temperatura favorece as reações endotérmicas e no caso da ionização da água ($H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$), a reação endotérmica é a reação de ionização, favorecendo os íons H^+ (CASTELLS et al., 2003).

Contudo, o mesmo não foi observado com a quitosana, pois o aumento da temperatura diminuiu a porcentagem de remoção. Um estudo de YANG et al. (2011) mostrou que o aumento da temperatura reduz a quantidade de quitosana necessária para a floculação de sólidos no tratamento de água e, portanto, aumenta a eficiência da floculação. Com isso, outro fenômeno deve estar relacionado com os resultados obtidos.

Além dos resultados para a eficiência de cada tipo de agente floculante, é de grande importância levar em conta o custo envolvido para cada um dos experimentos. É possível obter o valor gasto de floculante para cada kg de biomassa obtido a partir dos valores de remoção e do preço aproximado de cada floculante. Os resultados estão listados na Tabela 7.

Tabela 7 - Custos dos diferentes floculantes em dólar.

	Custo do floculante (US\$/kg)	Concentração de floculante (kg/m ³)	% Remoção	US\$/kg biomassa
FeCl ₃	0,448 ^a	0,230	98,29%	0,089
Quitosana	14,911 ^a	0,020	82,43%	0,308
Tanfloc	0,900 ^b	0,200	98,73%	0,155

Nota: (a) JIN, 2017; (b) NASCIMENTO, 2021.

Levando em consideração os custos por kg de biomassa obtida na Tabela 7, observa-se que a quitosana possui um custo muito elevado, apesar de necessitar de uma concentração menor em relação aos outros floculantes. Dessa forma seria o Tanfloc e o cloreto férricos se tornam mais atrativos economicamente.

É importante ressaltar que a escolha do floculante não vai depender apenas do custo, pois deve-se estudar a influência que cada tipo de floculante possa ter sobre a biomassa e nas possíveis operações que serão realizadas a seguir, dependendo da aplicação da biomassa.

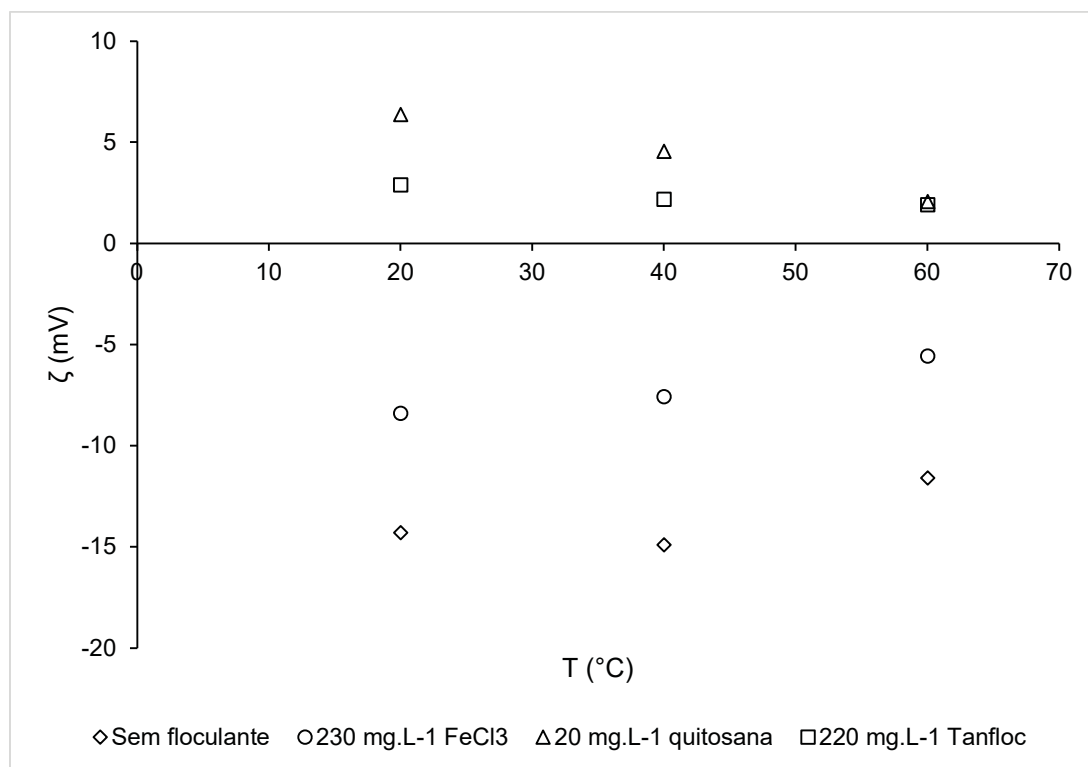
5.4.POTENCIAL ZETA

A Tabela 8 mostra os resultados das análises de potencial zeta para 4 amostras diferentes: sem floculante, com 230 mg.L⁻¹ de cloreto férrico, 20 mg.L⁻¹ de quitosana e 200 mg.L⁻¹ de Tanfloc. Cada amostra foi submetida a 3 temperaturas diferentes, de 20 °C, 40 °C e 60 °C. Os mesmos dados estão dispostos no gráfico da Figura 35.

Tabela 8 - Dados do potencial zeta em relação a temperatura.

T (°C)	Sem floculante	230 mg.L ⁻¹ FeCl ₃	20 mg.L ⁻¹ quitosana	220 mg.L ⁻¹ Tanfloc
20	-14,3	-8,4	6,36	2,88
40	-14,9	-7,58	4,55	2,18
60	-11,6	-5,58	2,06	1,9

Figura 35 - Gráfico do potencial zeta em relação a temperatura.



O potencial zeta do cultivo sem floculante apresenta um valor de -14,3 mV a 20 °C, o que confirma que a *Tetrademus obliquus*, assim como outras espécies de microalgas, apresenta uma superfície com carga negativa (UDUMAN, 2010).

Para as amostras sem floculante e com cloreto férrico o potencial zeta apresenta valores negativos, enquanto com a quitosana e o Tanfloc, apresenta valores positivos, uma vez que os dois últimos são polímeros orgânicos catiônicos.

Nas 4 amostras foi possível observar uma tendência de diminuição do valor em módulo do potencial zeta com o aumento da temperatura. Quanto mais próximo de zero o potencial zeta, menor são as forças repulsivas entre as partículas, o que facilita o processo de aglomeração das partículas (SALOPEK, 1992). Esse resultado explica a tendência observada nos experimentos de floculação no item 5.3.

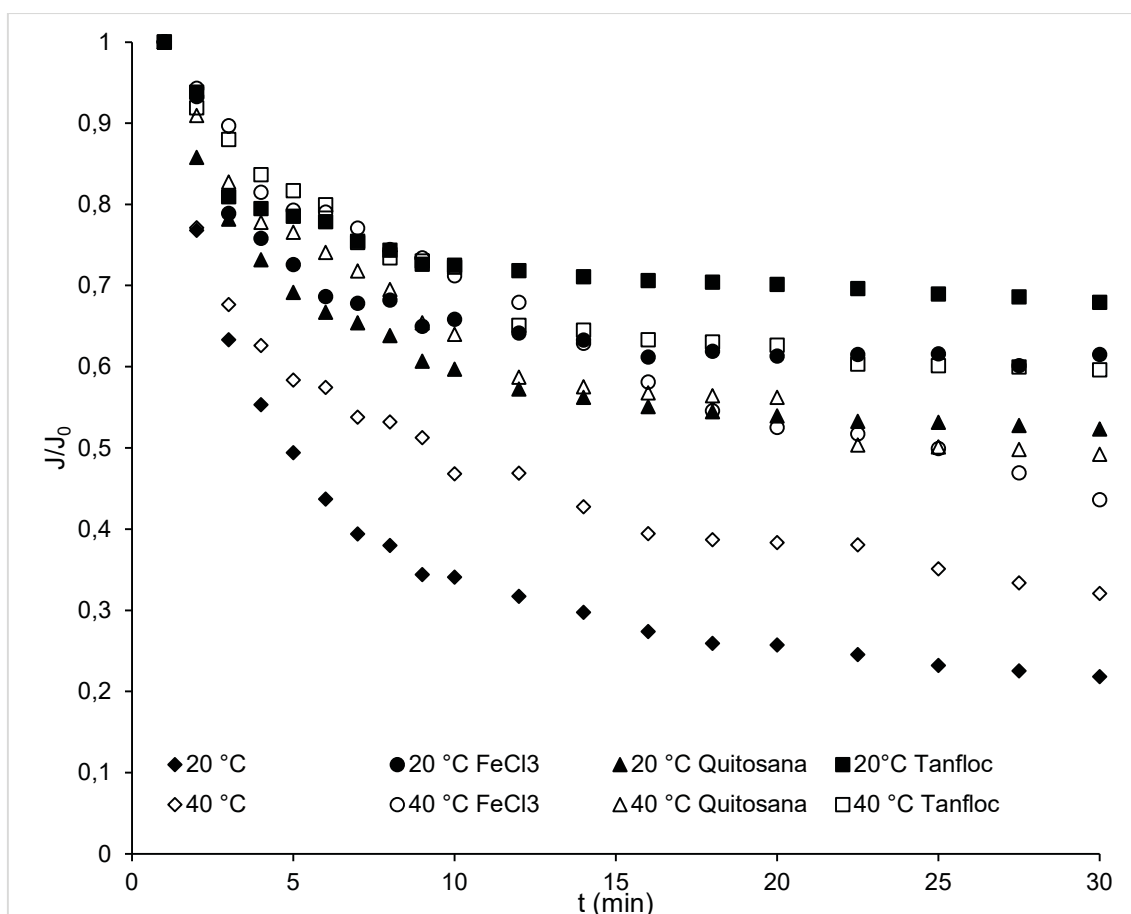
Contudo, os resultados da amostra com quitosana contrariam o que foi observado na floculação, pois apesar do valor do potencial zeta se aproximar de zero, a floculação não foi mais eficiente com a maior temperatura.

5.5. FILTRAÇÃO TANGENCIAL EM DIFERENTES TEMPERATURAS

5.5.1. Membrana de Argila Tratada

A seguir, na Figura 36, estão apresentadas as curvas do fluxo normalizado de permeado (J/J_0) pelo tempo de filtração para a membrana de argila tratada. As curvas foram obtidas a pressão transmembranar constante de 0,3 bar. Foram testadas duas temperaturas (20 °C e 40 °C) e com ou sem adição de floculante, na concentração de 230 mg.L⁻¹ de cloreto férrico, 20 mg.L⁻¹ de quitosana e 200 mg.L⁻¹ de Tanfloc.

Figura 36 - Comparação dos valores de J/J_0 na filtração a 0,3 bar usando membrana de argila tratada.

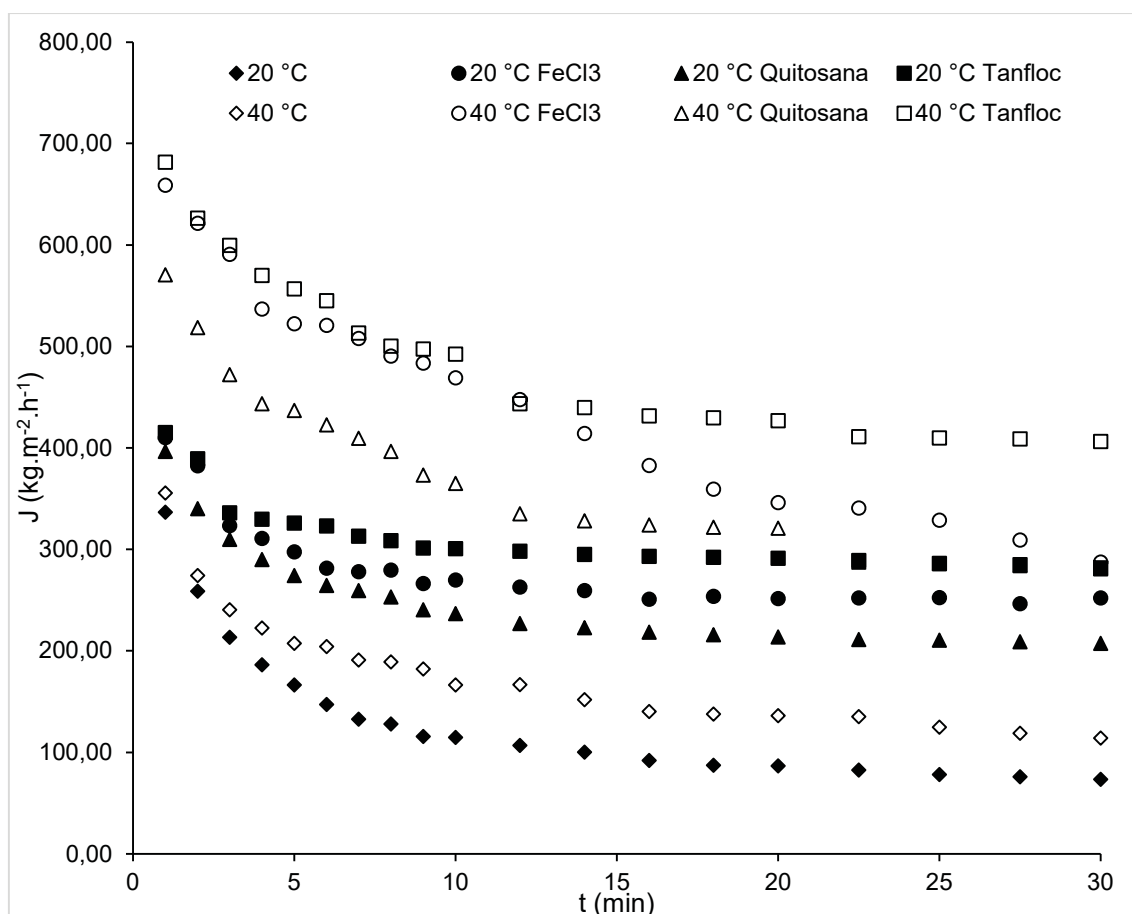


Ao analisar a Figura 36 é possível observar que a adição de flocoante favoreceu a filtração em ambas as temperaturas avaliadas. Isso pode ser explicado pelo aumento das partículas a serem filtradas, uma vez que partículas menores estão mais propensas a causarem o entupimento dos poros da membrana.

Ao utilizar o cloreto férrico a 40 °C, o aumento da temperatura favoreceu a filtração na primeira metade do experimento, depois passou a diminuir o fluxo de permeado. Esse comportamento pode indicar que a temperatura deve interferir na estabilidade dos aglomerados de microalgas com o tempo, que passam a se desfazer, diminuindo o tamanho da partícula, causando o entupimento dos poros da membrana.

A seguir, na Figura 37, estão as curvas do fluxo de permeado (J) do mesmo experimento da Figura 36.

Figura 37 - Comparação dos valores de J na filtração a 0,3 bar com membrana de argila tratada.



Na Figura 37 é possível constatar que além de melhorar o fluxo normalizado de permeado (J/J_0), o aumento da temperatura também favoreceu o fluxo, propriamente dito. Assim, é possível retirar maior quantidade de líquido em menor tempo. Como o aumento da temperatura diminui a viscosidade do meio, a filtração foi favorecida pela menor resistência ao escoamento do permeado através da membrana.

Para quantificar a melhora da filtração com o aumento da temperatura, foi calculado o fluxo mássico médio de permeado em cada um dos experimentos, fazendo-se a média dos 3 últimos pontos de cada curva. Os valores encontrados estão na Tabela 9.

Tabela 9 - Fluxo mássico médio de permeado para a membrana de argila tratada.

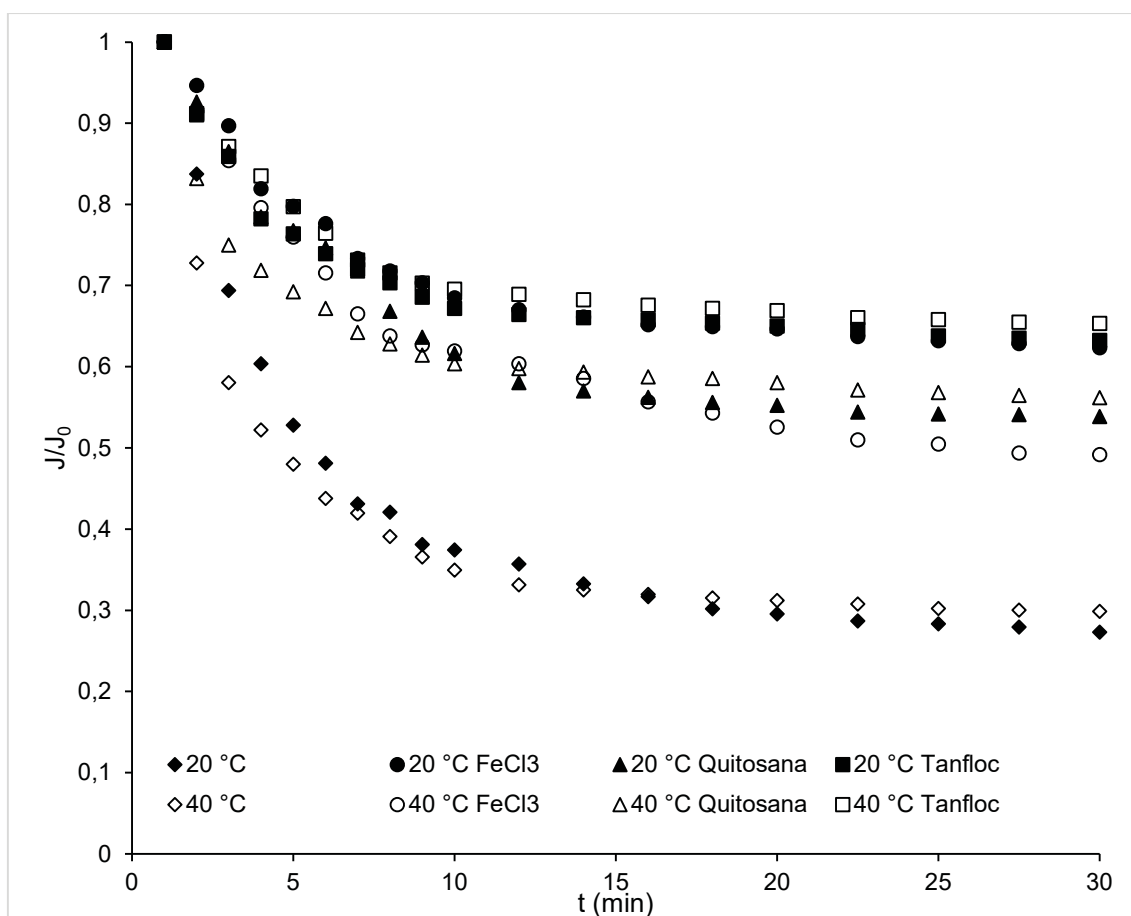
J_{med} (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	Sem Floculante	FeCl ₃	Quitosana	Tanfloc
20 °C	77,54 ± 2	250,81 ± 3	209,58 ± 2	285,47 ± 2
40 °C	123,20 ± 5	316,56 ± 20	284,54 ± 3	408,99 ± 2
Diferença	37%	21%	26%	30%

Em todos os casos o aumento da temperatura em 20 °C aumentou o fluxo de permeado em 29%, na média.

5.5.2. Membrana de Argila Natural com Aditivo de Dióxido de Titânio

Os mesmos experimentos realizados com a membrana de argila tratada foram repetidos com a membrana de argila natural com aditivo de dióxido de titânio. As curvas de fluxo normalizado de permeado estão no gráfico da Figura 38.

Figura 38 - Comparação dos valores de J/J_0 na filtração a 0,3 bar usando membrana de argila natural com aditivo de dióxido de titânio.

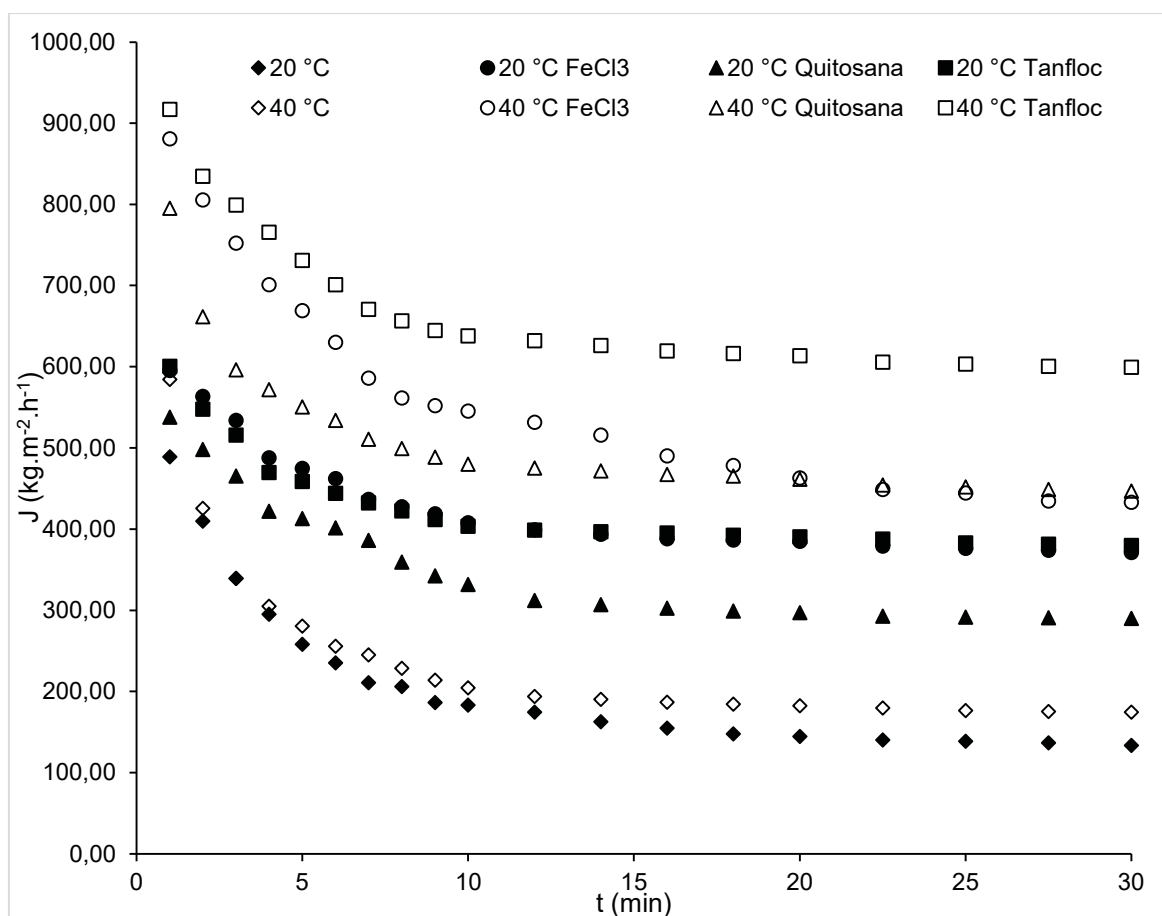


Ao analisar a Figura 38 verifica-se que assim como foi observado com a membrana de argila tratada, o aumento da temperatura favoreceu a filtração na maioria dos casos (exceto com o FeCl_3). Porém, o impacto da temperatura foi menor nesse experimento em relação aos valores de J/J_0 , pois as curvas de mesmo flocoante (ou sem flocoante) em diferentes temperaturas está muito mais próxima uma das outras.

Utilizando o cloreto férrico o aumento da temperatura acabou diminuindo o fluxo normalizado, conforme foi observado com a membrana de argila tratada no item 5.5.1, ressaltando a possibilidade de a temperatura influenciar negativamente na estabilidade dos flocos ao decorrer do tempo de filtração.

A seguir, na Figura 39, são apresentadas as curvas do fluxo mássico de permeado com a argila natural com dióxido de titânio.

Figura 39 - Comparação dos valores de J na filtração a 0,3 bar com membrana de argila natural com aditivo de dióxido de titânio.



Na Figura 39 observa-se as mesmas tendências observadas na Figura 37, com o aumento da temperatura há o aumento dos valores de fluxo de permeado. Também se observa a tendência de queda do valor de J para o experimento com cloreto férrico a 40 °C, sugerindo que há uma relação da temperatura com a estabilidade dos flocos ao longo do tempo.

Na Tabela 10 estão os valores médios de J dos 3 últimos pontos de cada curva para comparação.

Tabela 10 - Fluxo mássico médio de permeado para a membrana de argila natural com aditivo de dióxido de titânio.

J_{med} (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	Sem Floculante	FeCl ₃	Quitosana	Tanfloc
20 °C	137,26 ± 3	375,15 ± 3	291,25 ± 1	383,02 ± 2
40 °C	176,61 ± 1	440,35 ± 6	450,44 ± 3	602,14 ± 2
Diferença	22%	15%	35%	36%

Apesar do impacto da temperatura ter sido menor, em média foi 27% maior, os valores de fluxo de permeado são expressivamente maiores quando comparado aos valores encontrados para a membrana de argila tratada. Na média, houve um incremento de 33% dos valores de fluxo de permeado ao utilizar a membrana com aditivo de dióxido de titânio, o que torna a filtração mais rápida com essa membrana se comparada com a membrana de argila tratada.

5.5.3. Membrana de Argila Natural com Aditivo de Cloreto Férrico

Os experimentos com a argila com aditivo de cloreto férrico apresentaram problemas com relação à resistência da membrana, que apresentou trincas e rachaduras nas mesmas condições dos experimentos anteriores, principalmente na temperatura de 40 °C. As trincas eram identificadas durante o experimento quando o fluxo de permeado aumentava subitamente e a pressão transmembranar diminuía e eram confirmadas ao abrir o módulo de filtração.

Apesar disso, há uma boa perspectiva com relação a essa membrana, pois os valores de permeabilidade hidráulica foram superiores às outras membranas. Como sugestão para próximos trabalhos com essa membrana, pode-se tentar adaptar uma estrutura de sustentação da membrana dentro do módulo de filtração ou utilizar um outro método de confecção para aumentar sua resistência sem afetar a sua permeabilidade hidráulica.

Há ainda a possibilidade de as trincas serem devido a defeitos gerados durante a confecção das membranas, seja na hora de moldar as membranas ou durante a queima no forno, o que pode ser resolvido alterando os protocolos para a confecção dessas membranas, como o tempo e a temperatura da queima.

6. CONCLUSÃO

As microalgas foram cultivadas seguindo os padrões e expertise acumulados pelo NPDEAS ao longo dos 13 anos de existência do grupo e com a infraestrutura do local, que permitiu o cultivo em escala laboratorial necessário para o trabalho.

Com relação às membranas cerâmicas em formato de placas circulares produzidas no Laboratório de Cerâmicas, as membranas com aditivo de cloreto férrico e dióxido de titânio obtiveram uma permeabilidade hidráulica superior à membrana somente de argila tratada ($751,05 \text{ kg.m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ a 20°C e $1164,5 \text{ kg.m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ a 40°C), sendo a membrana com aditivo férrico com uma permeabilidade bem superior ($2080,2 \text{ kg.m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ a 20°C e $4851,0 \text{ kg.m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ a 40°C). Contudo, nos experimentos foi a membrana que apresentou mais problemas de resistência durante a aplicação de pressão no sistema de filtração.

Com relação à floculação, notou-se que o aumento da temperatura favoreceu a remoção de microalga com utilização do cloreto férrico e do Tanfloc. Contudo, observa-se o efeito oposto ao utilizar quitosana como floculante, apesar da literatura apontar que o aumento da temperatura favoreceria a floculação com quitosana. Vale ressaltar que o experimento foi repetido nas mesmas condições com triplicata e, mesmo assim, o mesmo comportamento foi observado.

Ao analisar o potencial zeta, foi possível confirmar que a superfície da *Tetrademus obliquus* possui carga negativa e o aumento da temperatura fez o potencial zeta se aproximar de zero, o que indica a melhor neutralização de cargas entre as partículas e, conseqüentemente, melhor aglomeração.

Na filtração tangencial, observou-se que a utilização de floculante melhora o desempenho da membrana, com valores de J/J_0 (fluxo normalizado) mais elevados. Isso pode ser explicado pelo tamanho dos flocos que diminui o entupimento dos poros da membrana. Por outro lado, o aumento da temperatura também favoreceu para o aumento do fluxo de permeado, o que torna o processo de filtração mais rápido.

Concluindo, a melhor escolha de floculante para o processo foi o Tanfloc, pois apresentou os melhores valores de remoção nos ensaios de floculação. Além disso, como se trata de um produto largamente utilizado em tratamento de água e o fato de ser biodegradável, as consequências para as operações a seguir (secagem, extração, moagem etc.) serão menores. Em relação às membranas, a melhor membrana foi a de argila natural com aditivo de dióxido de titânio, pois apresenta a melhor permeabilidade hidráulica em comparação com a membrana de argila tratada, o que traduz em maior rapidez para a remoção de água. Apesar de a membrana de argila natural com aditivo de cloreto férrico possuir uma permeabilidade maior ainda, a resistência mecânica se tornou um fator determinante, uma vez que o processo fica comprometido com uma possível quebra da membrana.

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, testar outros flocculantes como a poliacrilamida, sulfato de alumínio e a variação do pH (autofloculação) e verificar sua dependência com a temperatura.

Avaliar se o rendimento das operações futuras, como a extração de óleo, por exemplo, apresenta alguma variação, decorrente da aplicação de diferentes flocculantes em diferentes temperaturas.

Realizar o processo avaliado em uma escala piloto ou industrial na estrutura do NPDEAS, com a utilização do calor gerado pelo incinerador de lixo ou o calor residual proveniente da turbina para geração de energia, presente no NPDEAS.

Testar outros aditivos que possam melhorar o desempenho da filtração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Biocombustíveis**. [S. l.]. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis>. Acesso em: 17 jun. 2019.

BARROW, C., SHAHIDI, F. **Marine nutraceuticals and functional foods**. 1 ed. Boca Raton, USA: CRC Press, 2007.

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

BURKHOLDER, J. M., GLIBERT, P.M., SKELTON, H.M. **Mixotrophy, a major mode of nutrition for harmful algal species in eutrophic waters**. Harmful Algae, v. 8, p. 77-93, 2008.

CÂMARA, B. **Conhecendo a câmara de Neubauer**. Biomedicina Padrão, 2015. Disponível em: <<https://www.biomedicinapadiao.com.br/2013/10/conhecendo-camara-de-neubauer.html>>. Acesso em: 01 mar 2021.

CASTELLS, C. B., RÀFOLS, C., ROSÉS, M., BOSCH, E. **Effect of temperature on pH measurements and acid-base equilibria in methanol-water mixtures**. Journal of Chromatography A, v. 1002, n. 1-2, p. 41-53, 2003.

CHEN, C.Y., YEH, K.L., AISYAH, R., LEE, D.J., CHANG, J.S. **Cultivation, photobiorreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review**. Bioresource Technology, p. 71-81, 31 julho de 2011.

CHEN, F., JOHNS, M.R. **Heterotrophic growth of Chlamydomonas reinhardtii on acetate in chemostat culture**. Process Biochemistry, v. 31, p. 602-604, 1996.

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

CHUNG, Y., CHOI, Y.C., CHOI, Y.H., HYUNG, S.K. **A demonstration of scaling-up of the dissolved air flotation**. Water Research, v. 34, p. 817-824, 2000.

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

CORRÊA, D.O., SANTOS, B., DIAS, F.G., VARGAS, J.V.C., MARIANO, A.B., BALMANT, W., ROSA, M.P., SAVI, D.C., KAVA, V., GLIENKE, C., ORDONEZ, J.C. **Enhanced biohydrogen production from microalgae by diesel engine hazardous emissions fixation**. International Journal of Hydrogen Energy, n. 42, p. 21463-21475, 2017.

COULSON, J.M., RICHARDSON, J.F. **Chemical Engineering Design**. 4 ed. Oxford, UK: Elsevier, v. 6, p 407. 2005.

CYSEWSKI, G.R., LORENZ, R.T. **Industrial production of microalgal cell-mass and secondary products – species of high potential: Haematococcus**. Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology, p. 281-288, 2004.

DERNER, R.B., OHSE, S., VILLELA, M., CARVALHO, S.M., FETT, R. **Microalgae, products and other applications**. Ciência Rural, v. 36, n. 6, p. 1959-1967, 2006.

DREXLER, I.L.C., YEH, D.H. **Membrane applications for microalgae cultivation and harvesting: a review**. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, v. 13, p. 487-504, 2014.

EXXONMOBIL. **Advanced biofuels and algae research: targeting the technical capability to produce 10,000 barrels per day by 2025**. [S. l.], 2017. Disponível em: <https://corporate.exxonmobil.com/en/research-and-innovation/advanced-biofuels/advanced-biofuels-and-algae-research#algaeForBiofuelsProduction>. Acesso em: 17 jun. 2019.

HEMPEL, F., BOZARTH, A.S., LINDENKAMP, N., KLINGL, A., ZAUNER, S., LINNE, U., STEINBÜCHEL, A., MAIER, U.G. **Microalgae as bioreactors for bioplastic production**. Microbial Cell Factories, v. 10, n. 81, 2011.

HENRIQUES, J.D. de O., PEDRASSANI, M.W., KLITZKE, W., OLIVEIRA, T.V. de, VIEIRA, P.A., MARIANO, A.B., VIEIRA, R.B. **Fabrication and characterization of low cost ceramic membranes for microfiltration of *Acutodesmus obliquus* using modified clays**. Matéria (Rio J.), v. 24, n. 4, 2019.

JANA, A., GHOSH, S., MAJUMDAR, S. **Energy efficiency 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 and Biotechnology, v. 93, n. 4, p. 1085-1096, 2018.

JIN, Y., PEI, H., Hu, W., ZHU, Y., Xu, H., MA, C., SUN, J., LI, H. **A promising application of chitosan quaternary ammonium salt to removal of *Microcystis aeruginosa* cells from drinking water**. Science of the Total Environment, v. 583, p. 496-504, 2017.

LEMOES, J.S., VARGAS, J.V.C., MARIANO, A.B., KAVA, V.M., ORDONEZ, J.C., KLEIN JR, J.O. **The harvesting of high lipid content microalgae biomass through a flocculation strategy**. Thermal Engineering, v. 17, n. 2, p. 41-47, 2018.

LI, D. **Eletrokinetics in microfluids. Chapter 10: Microfluids methods for measuring zeta potential**. Interface Science and Technology, v. 2, p. 617-640, 2004.

MAGRO, M. **Re: Why is the aqueous solution of Iron (III) Chloride much acidic than than Copper (II) Chloride?**. Disponível em <https://www.researchgate.net/post/Why_is_the_aqueous_solution_of_Iron_III_Chloride_much_acidic_than_than_Copper_II_Chloride/551fe42cd4c1184b3a8b45e8/citation/download>. 2015. Acesso em: 26 nov 2021.

MAIA, W.J. **Caracterização de nanopartículas blenda de biopolímeros (PHBV, PCL E PLLA) contendo progesterona**. Trabalho de conclusão de curso (Curso Superior de Tecnologia em Alimentos) – UTFPR, Campo Mourão, 2014.

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

MARTÍNEZ, M.E., SÁNCHEZ, S., JIMÉNEZ, J.M., EL YOUSFI, F., MUÑOZ, L. **Nitrogen and phosphorus removal from urban wastewater by microalga *Scenedesmus obliquus***. Bioresource Technology, v. 73, p. 263-272. 2000.

MICROMERITICS. **Mercury Intrusion Porosimetry Theory**. Disponível em <https://www.micromeritics.com/Repository/Files/Mercury_Porosity_Theory_poster_.pdf>. Acesso em 02 jul 2019.

MUÑOZ, R., GUIEYSSE, B. **Algal-bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: A review**. Water Research, v. 40, n. 15, p. 2799-2815, 2006.

NASCIMENTO, C.de O.C., VEIT, M.T., PALÁCIO, S.M., GONÇALVES, G.da C. **Use of natural coagulants in the removal of color and turbidity from laundry wastewater**. Water, Air & Soil Pollution, v. 232, n. 300, 2021.

NPDEAS (NÚCLEO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO DE ENERGIA AUTOSSUSTENTÁVEL). **Os fotobiorreatores do NPDEAS**. Disponível em <<http://npdeas.blogspot.com/2011/06/os-fotobiorreatores-do-npdeas.html>>. Acesso em 01 mar 2020.

PETRUSEVSKI, B., BOLIER, G., VAN BREEMEN, A.N., ALAERTS, G.J. **Tangential flow filtration: a method to concentrate freshwater algae**. Water Research, v. 25, p. 1419-1424, 1995.

RIDDICK, T.M. **Control of colloid stability through zeta potential**. Zeta-Meter Inc, Staunton, VA, EUA, 1967.

SALOPEK, B., KRASIC, D., FILIPOVIC, S. **Measurement and application of zeta potential**. Mining-geological-petroleum engineering Bulletin, v. 4, n. 1, 1992.

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

SHAH, M.M.R., LIANG, Y., CHENG, J., DAROCH, M. **Astaxanthin-producing green microalgae *Haematococcus pluvialis*: From single cell to high value commercial products**. Frontiers in Plant Science, 2016.

SUSANTO, H., KURNIAWAN, M., RUSLI, L., WIDIASA, S. **Performance evaluation of flocculation and membrane filtration for microalgae harvesting.** *Pertanika Journal of Science and Technology*, v. 25, n. 4, p. 1159-1172, 2017.

TENNEY, M.W., ECHELBERGER, W.F. Jr, SCHUESSLER R.G., PAVONI J.L. **Algal flocculation with synthetic organic polyelectrolytes.** *Appl Microbiol*, v. 18, n. 6, p. 965-971, 1969.

TRIPATHI, U., SARADA, R., RAO, S.R., RAVISHANKAR, G.A. **Production of astaxanthin in Haematococcus pluvialis cultured in various media.** *Bioresource Technology*, v. 68, n. 2, p. 197-199, 1999.

UDUMAN, N., QI, Y., DANQUAH, M.K., FORDE, G.M., HOADLEY, A. **Dewatering of microalgal cultures: A major bottleneck to algae-based fuels.** *J. Renewable Sustainable Energy*, n. 2, 2010.

VANDAMME, D., FOUBERT, I., MUYLEAERT, K. **Flocculation as a low-cost method for harvesting microalgae for bulk biomass production.** *Trends in Biotechnology*, v. 31, n. 4, p. 233-239, 2013.

XAVIER, L.A., OLIVEIRA, T.V., KLITZKE, W., MARIANO, A.B., EIRAS, D., VIEIRA, R.B. **Influence of thermally modified clays and inexpensive pore-generating and strength improving agents on the properties of porous ceramic membrane.** *Applied Clay Science*, v. 168, p. 260-268, 2019.

YANG, Z., SHANG, Y., LU, Y., CHEN, Y., HUANG, X., CHEN, A., JIANG, Y., GU, W., QIAN, X., YANG, H., CHENG, R. **Flocculation properties of biodegradable amphoteric chitosan-based flocculants.** *Chemical Engineering Journal*, v. 172, p. 287-295, 2011.

ZELLER, M. A., HUNT, R., JONES, A., SHARMA, S. **Bioplastics and their thermoplastics blends from Spirulina and Chlorella microalgae.** *Journal of Applied Polymer Science*, n. 130, p. 3263-3275, 2013.

ANEXOS

A - Dados do cultivo de microalgas

Dia	pH	Contagem			Média	Absorbância			Média	Massa membrana			Massa membrana+filtro			Biomassa Seca			Média
0	7,5	110	95	90	98	0,0798	0,0894	0,0945	0,0879	0,08779	0,08858	0,09187	0,08893	0,08973	0,09300	0,00114	0,00115	0,00113	0,00114
1	8,6	250	240	290	260	0,4733	0,4783	0,4796	0,4771										
2	10,05	405	310	340	352	0,7277	0,7205	0,7278	0,7253	0,09388	0,09200	0,09070	0,09645	0,09453	0,09340	0,00257	0,00253	0,00270	0,00260
3	10,77	520	585	555	553	0,9638	0,9162	0,9176	0,9325										
4	10,83	545	815	675	678	1,2532	1,2979	1,2611	1,2707	0,08932	0,08750	0,08712	0,09289	0,09103	0,09069	0,00357	0,00353	0,00357	0,00356
5	11,02	880	835	835	850	1,4924	1,5906	1,5450	1,5427										
6	10,76	1080	960	910	983	1,7244	1,7899	1,7747	1,7630	0,09161	0,08779	0,09023	0,09762	0,09385	0,09633	0,00601	0,00606	0,00610	0,00606
7	10,84	1265	1135	1335	1245	2,0010	1,9777	1,9980	1,9922										
8	10,54	1640	1510	1575	1575	2,2010	2,1669	2,1897	2,1859	0,08511	0,08991	0,09010	0,09338	0,09831	0,09859	0,00827	0,00840	0,00849	0,00839
9	10,23	1580	1450	1600	1543	2,2457	2,2901	2,2258	2,2539										
10	9,98	1680	1635	1760	1692	2,2993	2,2889	2,3131	2,3004	0,08846	0,08941	0,09027	0,09756	0,09843	0,09941	0,00910	0,00902	0,00914	0,00909
11	9,73	1670	1795	1725	1730	2,4247	2,4227	2,4489	2,4321										
12	9,8	1745	1620	1695	1687	2,5472	2,5789	2,5344	2,5535	0,08789	0,08958	0,09045	0,09846	0,09978	0,10123	0,01057	0,01020	0,01078	0,01052
13	9,65	1785	1645	1710	1713	2,7123	2,7089	2,71	2,7104										
14	9,5	1740	2080	1610	1810	2,8000	2,7400	2,6500	2,7300	0,09193	0,08716	0,08933	0,10364	0,09890	0,10115	0,01171	0,01174	0,01182	0,01176

B - Dados da permeabilidade hidráulica

Membrana de Argila Tratada a 20 °C

ΔP (bar)	t (min)	m (g)	m (kg)	J (kg.m ⁻² .h ⁻¹)
0,1	1	9,4	0,0094	448,81694
	2	9,47	0,00947	452,159193
	3	9,1	0,0091	434,492995
	4	9,26	0,00926	442,132432
	5	9,37	0,00937	447,384545
0,2	1	10,98	0,01098	524,256383
	2	11	0,011	525,211312
	3	10,79	0,01079	515,184551
	4	10,77	0,01077	514,229621
	5	10,73	0,01073	512,319762
0,3	1	13,15	0,01315	627,86625
	2	12,82	0,01282	612,109911
	3	12,42	0,01242	593,011318
	4	12,39	0,01239	591,578923
	5	12,25	0,01225	584,894416
0,4	1	14,07	0,01407	671,793015
	2	14,05	0,01405	670,838085
	3	13,98	0,01398	667,495831
	4	13,54	0,01354	646,487379
	5	13,53	0,01353	646,009914
0,5	1	15,64	0,01564	746,754993
	2	15,76	0,01576	752,484571
	3	16,76	0,01676	800,231054
	4	14,81	0,01481	707,125412
	5	14,64	0,01464	699,00851

Membrana de Argila Tratada a 40 °C

ΔP (bar)	t (min)	m (g)	m (kg)	J (kg.m ⁻² .h ⁻¹)
0,1	1	11,03	0,01103	526,643707
	2	10,95	0,01095	522,823988
	3	11,25	0,01125	537,147933
	4	11,4	0,0114	544,309905
	5	10,98	0,01098	524,256383
0,2	1	14,06	0,01406	671,31555
	2	14,02	0,01402	669,405691
	3	16,75	0,01675	799,753589
	4	12,01	0,01201	573,43526
	5	14,21	0,01421	678,477522
0,3	1	16,79	0,01679	801,663448
	2	17,54	0,01754	837,473311
	3	16,92	0,01692	807,870491
	4	16,69	0,01669	796,8888
	5	16,69	0,01669	796,8888
0,4	1	18,39	0,01839	878,057821
	2	18,17	0,01817	867,553595
	3	17,93	0,01793	856,094439
	4	18,25	0,01825	871,373313
	5	19,02	0,01902	908,138105
0,5	1	15,64	0,01564	746,754993
	2	15,76	0,01576	752,484571
	3	16,76	0,01676	800,231054
	4	14,81	0,01481	707,125412
	5	14,64	0,01464	699,00851

Membrana de Argila Natural com Aditivo de Cloreto Férrico a 20 °C

ΔP (bar)	t (min)	m (g)	m (kg)	J (kg.m ⁻² .h ⁻¹)
0,1	1,5	50,49	0,05049	1401,12395
	3	48,81	0,04881	1377,81351
	4,5	48,4	0,0484	1366,25079
	6	48,13	0,04813	1358,59627
0,2	1,5	60,36	0,06036	1675,02162
	3	59,35	0,05935	1661,0076
	4,5	59,28	0,05928	1655,68875
	6	58,79	0,05879	1649,62989
0,3	1,5	68,04	0,06804	1888,14564
	3	67,69	0,06769	1883,2893
	4,5	68,33	0,06833	1887,59063
	6	69,27	0,06927	1896,26267
0,4	1,5	74,52	0,07452	2067,96904
	3	73,26	0,07326	2050,48621
	4,5	72,16	0,07216	2034,4834
-				
0,5	1,5	80,29	0,08029	2228,08956
	3,05	84,19	0,08419	2244,78992
	4,5	73,79	0,07379	2204,03911
	6	77,53	0,07753	2190,90386

Membrana de Argila Natural com Aditivo de Cloreto Férrico a 40 °C

ΔP (bar)	t (min)	m (g)	m (kg)	J (kg.m ⁻² .h ⁻¹)
0,1	1	37,64	0,03764	1797,17762
	2	36,58	0,03658	1746,56635
	3	36,77	0,03677	1755,63818
	4	36,25	0,03625	1730,81001
	5	37,2	0,0372	1776,16916
0,2	1	46,5	0,0465	2220,21146
	2	46,95	0,04695	2241,69737
	3	47,83	0,04783	2283,71428
	4	48,48	0,04848	2314,74949
	5	48,28	0,04828	2305,2002
0,3	1	57,88	0,05788	2763,56643
	2	59,1	0,0591	2821,81714
	3	58,74	0,05874	2804,62841
	4	59,31	0,05931	2831,8439
	5	59,88	0,05988	2859,0594
0,4	1	66,16	0,06616	3158,90731
	2	65,68	0,06568	3135,989
	3	67,17	0,06717	3207,13126
	4	67,92	0,06792	3242,94112
	5	66,88	0,06688	3193,28478
0,5	1			
	2			
	3		Quebra	
	4			
	5			

Membrana de Argila Natural com Aditivo de Dióxido de Titânio a 20 °C

ΔP (bar)	t (min)	m (g)	m (kg)	J (kg.m ⁻² .h ⁻¹)
0,1	1	15,07	0,01507	719,539498
	2	15,56	0,01556	742,935274
	3	15,2	0,0152	725,74654
	4	15,22	0,01522	726,70147
	5	15,16	0,01516	723,836681
0,2	1	18,08	0,01808	863,256411
	2	18,6	0,0186	888,084582
	3	18,2	0,0182	868,985989
	4	18,14	0,01814	866,1212
	5	18,22	0,01822	869,940919
0,3	1	21,58	0,02158	1030,3691
	2	21,98	0,02198	1049,46769
	3	21,95	0,02195	1048,0353
	4	22,12	0,02212	1056,1522
	5	21,46	0,02146	1024,63952
0,4	1	25,28	0,02528	1207,03109
	2	24,75	0,02475	1181,72545
	3	27,89	0,02789	1331,64941
	4	24,8	0,0248	1184,11278
	5	23,69	0,02369	1131,11418
0,5	1	27,78	0,02778	1326,3973
	2	27,51	0,02751	1313,50575
	3	27,41	0,02741	1308,7311
	4	27,73	0,02773	1324,00997
	5	27,87	0,02787	1330,69448

Membrana de Argila Natural com Aditivo de Dióxido de Titânio a 40 °C

ΔP (bar)	t (min)	m (g)	m (kg)	J (kg.m ⁻² .h ⁻¹)
0,1	1	22,25	0,02225	1062,35925
	2	22,66	0,02266	1081,9353
	3	22,93	0,02293	1094,82685
	4	23,34	0,02334	1114,40291
	5	22,94	0,02294	1095,30432
0,2	1	27,13	0,02713	1295,36208
	2	27,93	0,02793	1333,55927
	3	26,6	0,0266	1270,05645
	4	27,58	0,02758	1316,848
	5	27,14	0,02714	1295,83955
0,3	1	31,38	0,03138	1498,28463
	2	31,41	0,03141	1499,71703
	3	31,78	0,03178	1517,38323
	4	31,51	0,03151	1504,49168
	5	32,22	0,03222	1538,39168
0,4	1	36,35	0,03635	1735,58465
	2	34,47	0,03447	1645,82127
	3	33	0,033	1575,63394
	4	33,84	0,03384	1615,74098
	5	34	0,034	1623,38042
0,5	1	35,63	0,03563	1701,20719
	2	38,13	0,03813	1820,57339
	3	37,23	0,03723	1777,60156
	4	38,74	0,03874	1849,69875
	5	39,02	0,03902	1863,06776

C - Dados dos ensaios de floculação

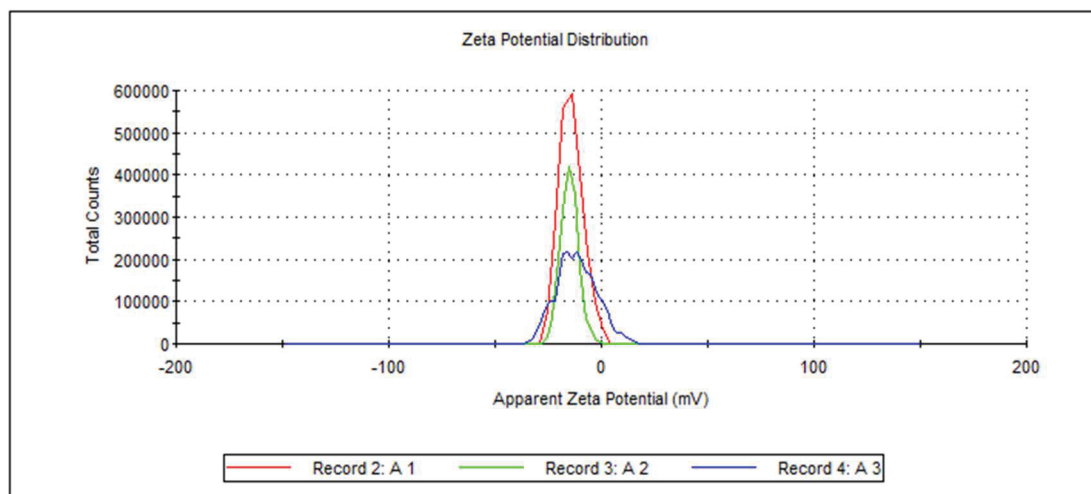
T (°C)	FeCl ₃ 230 mg.L ⁻¹		FeCl ₃ 50 mg.L ⁻¹		Quitosana 20 mg.L ⁻¹		Tanfloc 200 mg.L ⁻¹						
20		0,0611	0,0428	0,0512	2,5890	2,4750	2,4960	0,3730	0,3990	0,5580	0,0420	0,0395	0,0400
	Absorbância	0,0616	0,0438	0,0541	2,5830	2,5680	2,5530	0,3850	0,3920	0,5580	0,0425	0,0390	0,0405
		0,0654	0,0463	0,0522	2,6100	2,5620	2,5110	0,3710	0,3860	0,5650	0,0425	0,0385	0,0415
	Abs Média	0,0627	0,0443	0,0525	2,5940	2,5350	2,5200	0,3763	0,3923	0,5603	0,0423	0,0390	0,0407
	pH	5,54	5,42	5,37	8,35	8,34	8,35	6,43	6,41	6,41	7,41	7,30	7,32
40		0,0437	0,0409	0,0405	2,3970	2,4570	2,4960	0,5190	0,4110	0,5070	0,0345	0,0295	0,0320
	Absorbância	0,0430	0,0401	0,0394	2,3790	2,4600	2,4570	0,5190	0,4140	0,4990	0,0340	0,0300	0,0325
		0,0431	0,0395	0,0410	2,3340	2,4690	2,4660	0,5200	0,4170	0,5120	0,0355	0,0310	0,0340
	Abs Média	0,0433	0,0402	0,0403	2,3700	2,4620	2,4730	0,5193	0,4140	0,5060	0,0347	0,0302	0,0328
	pH	5,14	5,16	5,16	8,03	8,21	8,16	6,54	6,51	6,47	7,25	7,21	7,19
60		0,0352	0,0300	0,0352	2,1810	2,1750	1,9710	0,9330	0,8070	0,6030	0,0270	0,0250	0,0260
	Absorbância	0,0345	0,0237	0,0347	2,1570	2,1930	1,9710	0,9030	0,8550	0,5910	0,0285	0,0270	0,0260
		0,0341	0,0304	0,0358	2,0970	2,1270	1,9260	0,8640	0,8070	0,5760	0,0285	0,0265	0,0255
	Abs Média	0,0346	0,0280	0,0352	2,1450	2,1650	1,9560	0,9000	0,8230	0,5900	0,0280	0,0262	0,0258
	pH	5,04	5,02	5,09	7,65	7,91	7,96	6,41	6,45	6,39	7,12	7,03	7,09

D - Dados do Potencial Zeta

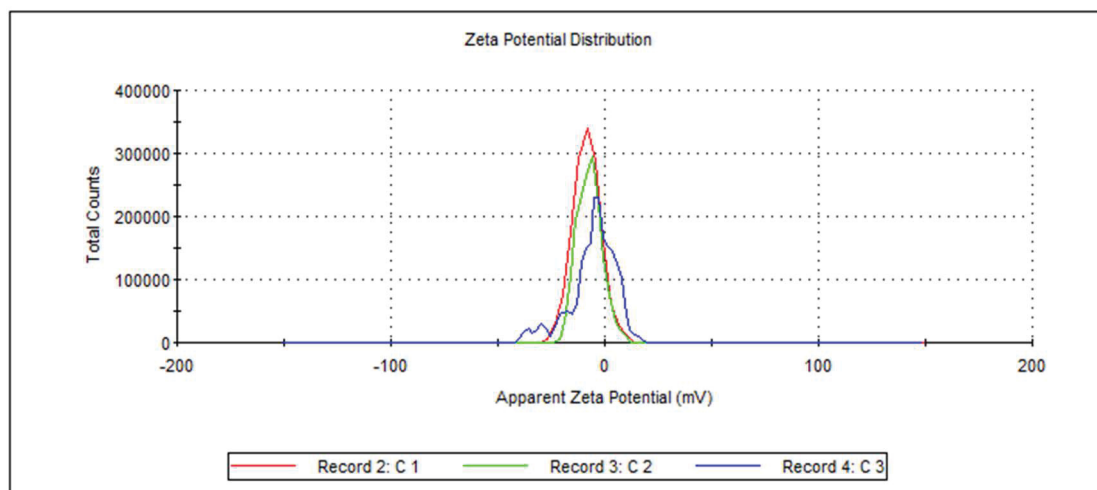
Medida do potencial zeta para as 4 amostras testadas

Amostra	Temperatura (°C)	Potencial Zeta (mV)
Sem Floculante	20	-14,3
	40	-14,9
	60	-11,6
230 mg.L ⁻¹ FeCl ₃	20	-8,4
	40	-7,58
	60	-5,58
20 mg.L ⁻¹ Quitosana	20	6,36
	40	4,55
	60	2,06
220 mg.L ⁻¹ Tanfloc	20	2,88
	40	2,18
	60	1,9

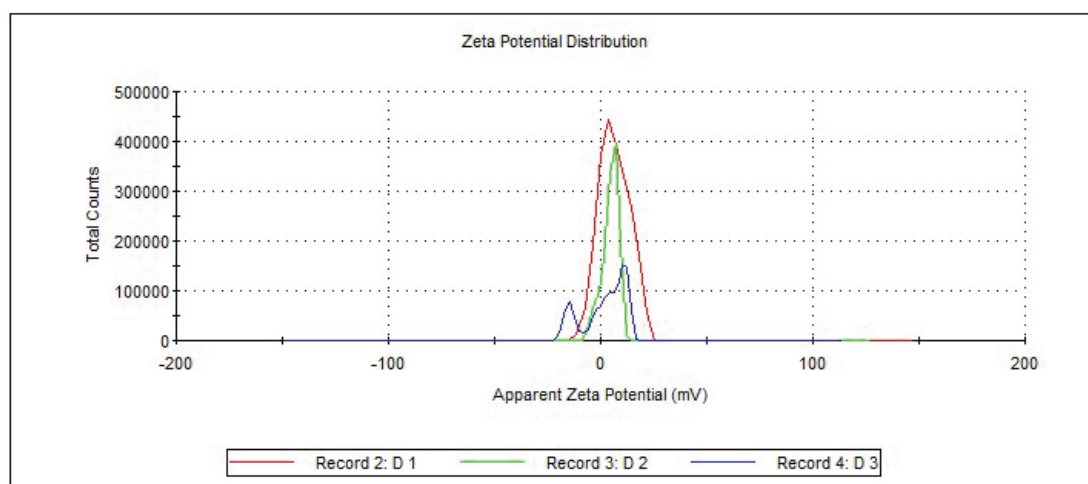
Sem floculante



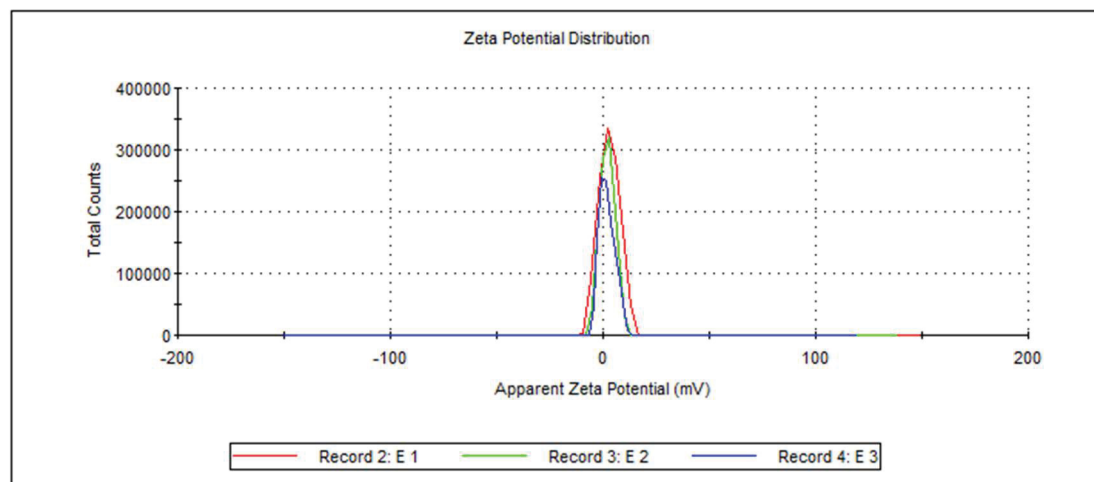
230 mg.L⁻¹ FeCl₃



20 mg.L⁻¹ Quitosana



220 mg.L-1 Tanfloc



E - Dados da filtração tangencial
 Filtração com Membrana de Argila Tratada a 20 °C

Sem floculante					FeCl ₃					Quitosana					Tanfloc				
t (min)	m _p (g)	J (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	J/J ₀	t (min)	m _p (g)	J (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	J/J ₀	t (min)	m _p (g)	J (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	J/J ₀	t (min)	m _p (g)	J (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	J/J ₀	t (min)	m _p (g)	J (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	J/J ₀
1	6,98	336,80	1,0000	1	7,11	409,95	1,0000	1	6,97	396,41	1,0000	1	7,45	415,06	1,0000				
2	5,36	258,63	0,7679	2	6,63	382,27	0,9325	2	5,98	340,11	0,8580	2	6,99	389,43	0,9383				
3	4,42	213,27	0,6332	3	5,61	323,46	0,7890	3	5,45	309,96	0,7819	3	6,03	335,95	0,8094				
4	3,86	186,25	0,5530	4	5,39	310,78	0,7581	4	5,1	290,06	0,7317	4	5,92	329,82	0,7946				
5	3,45	166,47	0,4943	5	5,16	297,51	0,7257	5	4,82	274,13	0,6915	5	5,85	325,92	0,7852				
6	3,05	147,17	0,4370	6	4,88	281,37	0,6864	6	4,65	264,46	0,6671	6	5,8	323,13	0,7785				
7	2,75	132,69	0,3940	7	4,82	277,91	0,6779	7	4,56	259,35	0,6542	7	5,62	313,11	0,7544				
8	2,65	127,87	0,3797	8	4,85	279,64	0,6821	8	4,45	253,09	0,6385	8	5,54	308,65	0,7436				
9	2,4	115,80	0,3438	9	4,62	266,38	0,6498	9	4,23	240,58	0,6069	9	5,41	301,41	0,7262				
10	2,38	114,84	0,3410	10	4,68	269,84	0,6582	10	4,16	236,60	0,5968	10	5,4	300,85	0,7248				
12	4,43	106,88	0,3173	12	9,12	262,92	0,6414	12	7,98	226,93	0,5725	12	10,7	298,06	0,7181				
14	4,15	100,12	0,2973	14	9	259,46	0,6329	14	7,84	222,95	0,5624	14	10,59	295,00	0,7107				
16	3,82	92,16	0,2736	16	8,7	250,81	0,6118	16	7,68	218,40	0,5509	16	10,52	293,05	0,7060				
18	3,62	87,34	0,2593	18	8,8	253,69	0,6188	18	7,59	215,84	0,5445	18	10,49	292,21	0,7040				
20	3,59	86,61	0,2572	20	8,72	251,39	0,6132	20	7,52	213,85	0,5395	20	10,45	291,10	0,7013				
22,5	4,28	82,61	0,2453	22,5	10,93	252,08	0,6149	22,5	9,28	211,12	0,5326	22,5	12,97	289,04	0,6964				
25	4,05	78,17	0,2321	25	10,95	252,54	0,6160	25	9,26	210,66	0,5314	25	12,84	286,14	0,6894				
27,5	3,93	75,85	0,2252	27,5	10,69	246,55	0,6014	27,5	9,19	209,07	0,5274	27,5	12,78	284,80	0,6862				
30	3,81	73,54	0,2183	30	10,93	252,08	0,6149	30	9,12	207,48	0,5234	30	12,65	281,91	0,6792				

Sem floculante				FeCl ₃				Quitosana				Tanfloc			
t (min)	m _p (g)	J (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	J/J ₀	t (min)	m _p (g)	J (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	J/J ₀	t (min)	m _p (g)	J (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	J/J ₀	t (min)	m _p (g)	J (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	J/J ₀
1	6,77	355,54	1,0000	1	11,73	658,84	1,0000	1	10,03	570,45	1,0000	1	12,23	681,37	1,0000
2	5,22	274,14	0,7710	2	11,06	621,20	0,9429	2	9,12	518,69	0,9093	2	11,24	626,21	0,9191
3	4,58	240,53	0,6765	3	10,52	590,87	0,8968	3	8,3	472,05	0,8275	3	10,76	599,47	0,8798
4	4,24	222,67	0,6263	4	9,56	536,95	0,8150	4	7,8	443,62	0,7777	4	10,23	569,94	0,8365
5	3,95	207,44	0,5835	5	9,3	522,35	0,7928	5	7,68	436,79	0,7657	5	9,99	556,57	0,8168
6	3,89	204,29	0,5746	6	9,27	520,67	0,7903	6	7,43	422,57	0,7408	6	9,78	544,87	0,7997
7	3,64	191,16	0,5377	7	9,04	507,75	0,7707	7	7,2	409,49	0,7178	7	9,21	513,11	0,7531
8	3,6	189,06	0,5318	8	8,73	490,34	0,7442	8	6,97	396,41	0,6949	8	8,98	500,30	0,7343
9	3,47	182,23	0,5126	9	8,61	483,60	0,7340	9	6,56	373,09	0,6540	9	8,93	497,51	0,7302
10	3,17	166,48	0,4682	10	8,35	468,99	0,7118	10	6,42	365,13	0,6401	10	8,84	492,50	0,7228
12	6,35	166,74	0,4690	12	15,94	447,65	0,6795	12	11,78	334,99	0,5872	12	15,92	443,47	0,6509
14	5,79	152,04	0,4276	14	14,75	414,23	0,6287	14	11,54	328,16	0,5753	14	15,78	439,57	0,6451
16	5,34	140,22	0,3944	16	13,63	382,78	0,5810	16	11,39	323,90	0,5678	16	15,49	431,49	0,6333
18	5,24	137,59	0,3870	18	12,8	359,47	0,5456	18	11,32	321,91	0,5643	18	15,42	429,54	0,6304
20	5,19	136,28	0,3833	20	12,32	345,99	0,5251	20	11,28	320,77	0,5623	20	15,32	426,76	0,6263
22,5	6,44	135,28	0,3805	22,5	15,17	340,82	0,5173	22,5	12,63	287,33	0,5037	22,5	18,45	411,16	0,6034
25	5,94	124,78	0,3510	25	14,64	328,91	0,4992	25	12,57	285,96	0,5013	25	18,39	409,82	0,6015
27,5	5,65	118,69	0,3338	27,5	13,76	309,14	0,4692	27,5	12,49	284,14	0,4981	27,5	18,34	408,71	0,5998
30	5,43	114,07	0,3208	30	12,79	287,35	0,4361	30	12,34	280,73	0,4921	30	18,23	406,26	0,5962

Filtração com Membrana de Argila Natural com Aditivo de Dióxido de Titânio a 20 °C

Sem flocculante					FeCl ₃					Quitosana					Tanfloc				
t (min)	m _p (g)	J (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	J/J ₀	t (min)	m _p (g)	J (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	J/J ₀	t (min)	m _p (g)	J (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	J/J ₀	t (min)	m _p (g)	J (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	J/J ₀	t (min)	m _p (g)	J (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	J/J ₀
1	8,98	489,14	1,0000	1	10,28	595,34	1,0000	1	9,46	538,03	1,0000	1	10,78	600,58	1,0000				
2	7,52	409,61	0,8374	2	9,73	563,49	0,9465	2	8,76	498,22	0,9260	2	9,83	547,66	0,9119				
3	6,23	339,35	0,6938	3	9,22	533,95	0,8969	3	8,18	465,23	0,8647	3	9,26	515,90	0,8590				
4	5,42	295,23	0,6036	4	8,42	487,62	0,8191	4	7,42	422,00	0,7844	4	8,43	469,66	0,7820				
5	4,74	258,19	0,5278	5	8,2	474,88	0,7977	5	7,26	412,90	0,7674	5	8,23	458,52	0,7635				
6	4,32	235,31	0,4811	6	7,98	462,14	0,7763	6	7,06	401,53	0,7463	6	7,97	444,03	0,7393				
7	3,87	210,80	0,4310	7	7,54	436,66	0,7335	7	6,79	386,17	0,7178	7	7,76	432,33	0,7199				
8	3,78	205,90	0,4209	8	7,38	427,39	0,7179	8	6,32	359,44	0,6681	8	7,58	422,30	0,7032				
9	3,42	186,29	0,3808	9	7,23	418,70	0,7033	9	6,02	342,38	0,6364	9	7,39	411,72	0,6855				
10	3,36	183,02	0,3742	10	7,04	407,70	0,6848	10	5,83	331,58	0,6163	10	7,24	403,36	0,6716				
12	6,41	174,58	0,3569	12	13,78	399,01	0,6702	12	10,98	312,24	0,5803	12	14,32	398,90	0,6642				
14	5,97	162,59	0,3324	14	13,59	393,51	0,6610	14	10,79	306,83	0,5703	14	14,24	396,67	0,6605				
16	5,69	154,97	0,3168	16	13,4	388,01	0,6518	16	10,64	302,57	0,5624	16	14,18	395,00	0,6577				
18	5,42	147,61	0,3018	18	13,35	386,56	0,6493	18	10,52	299,16	0,5560	18	14,09	392,50	0,6535				
20	5,31	144,62	0,2957	20	13,29	384,83	0,6464	20	10,45	297,17	0,5523	20	14,02	390,55	0,6503				
22,5	6,44	140,31	0,2869	22,5	16,37	379,21	0,6370	22,5	12,87	292,79	0,5442	22,5	17,4	387,76	0,6456				
25	6,36	138,57	0,2833	25	16,24	376,20	0,6319	25	12,81	291,42	0,5416	25	17,19	383,08	0,6378				
27,5	6,27	136,61	0,2793	27,5	16,15	374,11	0,6284	27,5	12,79	290,97	0,5408	27,5	17,12	381,52	0,6353				
30	6,13	133,56	0,2731	30	16,02	371,10	0,6233	30	12,74	289,83	0,5387	30	17,04	379,74	0,6323				

Filtração com Membrana de Argila Natural com Aditivo de Dióxido de Titânio a 40 °C

Sem floculante					FeCl3					Quitosana					Tanfloc				
t (min)	m _p (g)	J (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	J/J ₀	t (min)	m _p (g)	J (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	J/J ₀	t (min)	m _p (g)	J (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	J/J ₀	t (min)	m _p (g)	J (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	J/J ₀	t (min)	m _p (g)	J (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	J/J ₀
1	11,13	584,51	1,0000	1	15,68	880,70	1,0000	1	13,98	795,10	1,0000	1	16,46	917,03	1,0000				
2	8,1	425,39	0,7278	2	14,34	805,43	0,9145	2	11,63	661,44	0,8319	2	14,98	834,58	0,9101				
3	6,46	339,26	0,5804	3	13,39	752,07	0,8540	3	10,48	596,04	0,7496	3	14,34	798,92	0,8712				
4	5,81	305,12	0,5220	4	12,48	700,96	0,7959	4	10,05	571,58	0,7189	4	13,74	765,49	0,8348				
5	5,34	280,44	0,4798	5	11,91	668,95	0,7596	5	9,68	550,54	0,6924	5	13,12	730,95	0,7971				
6	4,87	255,76	0,4376	6	11,22	630,19	0,7156	6	9,39	534,05	0,6717	6	12,58	700,87	0,7643				
7	4,67	245,25	0,4196	7	10,43	585,82	0,6652	7	8,98	510,73	0,6423	7	12,04	670,78	0,7315				
8	4,35	228,45	0,3908	8	10	561,67	0,6378	8	8,78	499,35	0,6280	8	11,78	656,30	0,7157				
9	4,07	213,74	0,3657	9	9,83	552,12	0,6269	9	8,59	488,55	0,6144	9	11,57	644,60	0,7029				
10	3,89	204,29	0,3495	10	9,71	545,38	0,6193	10	8,44	480,02	0,6037	10	11,45	637,91	0,6956				
12	7,38	193,79	0,3315	12	18,93	531,62	0,6036	12	16,71	475,18	0,5976	12	22,69	632,06	0,6892				
14	7,24	190,11	0,3252	14	18,36	515,61	0,5855	14	16,59	471,77	0,5933	14	22,47	625,93	0,6826				
16	7,11	186,70	0,3194	16	17,46	490,34	0,5568	16	16,43	467,22	0,5876	16	22,24	619,52	0,6756				
18	7,02	184,33	0,3154	18	17,03	478,26	0,5430	18	16,37	465,51	0,5855	18	22,12	616,18	0,6719				
20	6,95	182,50	0,3122	20	16,48	462,81	0,5255	20	16,23	461,53	0,5805	20	22,03	613,68	0,6692				
22,5	8,56	179,82	0,3076	22,5	19,98	448,88	0,5097	22,5	19,97	454,31	0,5714	22,5	27,18	605,71	0,6605				
25	8,41	176,67	0,3022	25	19,79	444,62	0,5048	25	19,86	451,81	0,5682	25	27,07	603,26	0,6578				
27,5	8,35	175,41	0,3001	27,5	19,35	434,73	0,4936	27,5	19,73	448,85	0,5645	27,5	26,94	600,36	0,6547				
30	8,31	174,57	0,2987	30	19,28	433,16	0,4918	30	19,64	446,80	0,5619	30	26,89	599,25	0,6535				