



MODELAÇÃO MATEMÁTICA DA FLOCULAÇÃO COM BASE NO MODELO DE AGREGAÇÃO/RUPTURA E RUPTURA IRREVERSÍVEL

Alexandre Botari¹
Josy Krominski Graça²

[1] Professor Associado do Departamento de Tecnologia -DTC da Universidade Estadual de Maringá - UEM

[2] Mestre em Sustentabilidade pelo Programa Pós-Graduação em Sustentabilidade IFPR e UEM

Resumo

A modelação matemática é uma ferramenta importante para a otimização dos processos tornando-os mais eficientes, econômicos e sustentáveis. Este trabalho teve por objetivo aplicação de modelo matemático no processo de floculação para o tratamento de água. Os resultados foram obtidos pela aplicação do modelo de Argaman e Kaufman modificado para incluir um termo que contempla um suposto processo de irreversibilidade dos flocos (K_c) proposto por Marques e Ferreira Filho. A modelação matemática foi validada e comparada com dados experimentais e obtida com o uso de planilhas de Excel® utilizando a ferramenta solver® do mesmo aplicativo. Foi possível identificar que o modelo K_c apresentou um desvio da ordem de 19%, mostrando-se eficiente em descrever os dados experimentais ora utilizados.

Palavras-chave: Saneamento; Tratamento, Água para o Abastecimento.

1. Introdução

Nas Estações de Tratamento de Água (ETA) a floculação corresponde a uma etapa em que condições são atendidas para proporcionar o contato e agregação de partículas previamente coaguladas, facilitando sua remoção por sedimentação, flotação ou filtração rápida (Santos, et al., 2014; Bratby 2016; Lopes et al., 2020; Li, Chaoran et al., 2021). A eficiência da unidade de floculação depende do desempenho da unidade de mistura rápida, e é afetado pelos seguintes fatores: tipo de coagulante, pH do coagulante, temperatura da água, concentração, idade da solução coagulante, tempo de mistura rápida, taxa de mudança de cor, tipos de coagulante, forma de coagulante e qualidade da água bruta (Di Bernardo et al., 2017).

Argaman e Kaufman (1970), analisaram um modelo matemático que explica a cinética das colisões entre as partículas durante a floculação. Ele combina coeficientes de agregação e ruptura (K_A e K_B , respectivamente), cujos valores são determinados por meio de ensaios em reatores de escoamento contínuo em escala piloto. Os experimentos necessitam de equipamentos que pedem um alto investimento, assim, Bratby (1981), na busca por um experimento de



baixo custo, adaptou o método com o intuito de aprimorar os valores do gradiente de velocidade médio de floculação em unidades com escoamento contínuo baseado em ensaios realizados em reatores estáticos com longo tempo de sedimentação.

Ao propor um método alternativo de cinética de floculação desenvolvido por Argaman e Kaufman, Marques e Ferreira Filho (2016, 2022), incluíram um terceiro componente na modelagem resultando em três constantes cinéticas que são denominadas: K_A (constante de agregação), K_B (Constante de Ruptura) e K_C (Constante de ruptura permanente); esse novo termo exposto determinaria o que chamaram de “processo de quebra irreversível do flocos”.

No processo de floculação, a agregação e ruptura acontecem simultaneamente, sendo que esses efeitos são promovidos pela agitação. Assim, um aumento da agitação com o aumento do gradiente de velocidade médio com os flocos já formados ocorre em poucos segundos um aumento das forças de cisalhamento e sua diminuição parcial ou total, mas se voltar à etapa inicial de agitação, haverá a possibilidade de recrescimento dos flocos (Voltan e Di Bernardo, 2007). Segundo Santos et al. (2012), havendo recrescimento dos flocos, os mesmos têm crescimento limitado; já Marques e Ferreira Filho (2017) dizem que após a quebra do flocos há uma irreversibilidade; assim, esse trabalho tem como objetivo aplicar o modelo matemático concebido por Ferreira Filho (2017) a partir do modelo clássico de Argaman e Kaufman (1970).

2. Fundamentação teórica

O gradiente de velocidade é considerado de suma importância no projeto de unidades de floculação e está relacionado com a variação do perfil de velocidade no espaço, incluindo mecanismos de turbulência para transporte das partículas desestabilizadas. Os modelos propostos para o estudo da cinética do processo de floculação, em sua maioria, embasam-se em experimentos realizados em modo batelada, e após esses ensaios, os parâmetros obtidos são frequentemente extrapolados para os projetos de sistemas contínuos com quantidades de uma ou mais câmaras de floculação em série (Moruzzi e Oliveira, 2010) (Moruzzi et al. 2020).

A equação para descrever a cinética da floculação em reator estático é apresentada pela equação (1), (Bratby et al., 1977) (Di Bernardo et al., 2005).

$$\frac{dn^1}{dt} = -K_A n_t^1 G_f + K_B n_0^1 (G_f)^2 \quad (1)$$

Em que: $\frac{dn^1}{dt}$: Variação de partículas por unidade de volume em relação ao tempo ($1/\text{sm}^3$); n_t^1 : Número de partículas primárias por unidade de volume no tempo t ($1/\text{m}^3$); n_0^1 : Número de partículas primárias por unidade de volume no tempo $t = 0$ ($1/\text{m}^3$);

Integrando a equação (1) e rearranjando os termos, obtém-se a equação (2):



$$\frac{n_0^1}{n_{Tf}^1} = \left[\frac{K_B}{K_A} G_f + \left(1 - \frac{K_B}{K_A} G_f \right) e^{-K_A G_f T_f} \right]^{-1} \quad (2)$$

Onde n_{Tf}^1 representa o número de partículas primárias após o tempo de floculação T_f . Os coeficientes K_A e K_B , determinados pelo uso das equações (1) e (2), podem ser utilizados em um sistema de diversas câmaras de mistura completa em série, com valores de G_f menores que 100 s^{-1} .

O tempo de sedimentação utilizado no ensaio deveria ser relativamente longo, para que o sobrenadante apresentasse somente partículas primárias e, também, para que fosse possível utilizar os valores da turbidez remanescente para relacioná-los ao número de partículas primárias no sobrenadante (Bratby et al., 1977).

Ao questionar a validade dos dados encontrados, Pádua (1994), contestou esta metodologia, pois com um tempo de sedimentação longo, tem-se uma velocidade de sedimentação correspondente muito baixa, diferente do que realmente acontece nas estações de tratamento de água, nas quais se tem valores de velocidade de sedimentação nos decantadores da ordem de 1 a 5 cm/min.

Bratby et al. (1977), considerando que o número de partículas primárias é igual à turbidez remanescente, ao integrar a equação (1), resultaram na equação (3) abaixo:

$$\frac{N_0}{N_1} = \left[\frac{K_B}{K_A} G_f + \left(1 - \frac{K_B}{K_A} G_f \right) e^{-K_A G_f T_f} \right]^{-1} \quad (3)$$

Em que: N_0 : Turbidez inicial do sobrenadante (u_T) e N_1 : Turbidez final do sobrenadante após tempo de sedimentação longo (u_T).

2.1. Modelo de Agregação e Ruptura e Ruptura Irreversível (K_c)

Marques e Ferreira Filho (2016), apresentaram uma proposta ao modelo clássico de Argaman e Kaufman, incluindo um novo termo que contempla um suposto processo de irreversibilidade dos flocos. Essa inclusão resultaria no surgimento de partículas não passíveis de remoção por sedimentação e que não irão formar novamente floco. O modelo matemático proposto pelos autores é demonstrado pelas equações (4), (5) e (6):

$$N(t) = \frac{K_B}{K_A} \cdot G \cdot N_0 + \left(N_0 - \frac{K_B}{K_A} \cdot G \cdot N_0 \right) \cdot e^{-K_A G \cdot t} \quad (4)$$



$$F(t) = \frac{(K_A \cdot G \cdot N_0 - K_B \cdot G^2 \cdot N_0)}{(K_C \cdot G - K_A \cdot G)} \cdot (e^{-K_A \cdot G \cdot t} - e^{-K_C \cdot G \cdot t}) \quad (5)$$

$$T(t) = \left[\frac{K_C \cdot G^2 \cdot N_0 \cdot (K_A - K_B \cdot G)}{(K_C \cdot G - K_A \cdot G)} \right] \cdot \left[\frac{e^{-K_C \cdot G \cdot t}}{K_C \cdot G} - \frac{1}{K_C \cdot G} - \frac{e^{-K_A \cdot G \cdot t}}{K_A \cdot G} + \frac{1}{K_A \cdot G} \right] \quad (6)$$

Em que: $N(t)$ = turbidez resultante da presença de partículas primárias N no tempo t (uT); $F(t)$ = turbidez resultante da presença de partículas F no tempo t (uT); $T(t)$ = turbidez resultante da presença de partículas T no tempo t (uT); K_A = constante de agregação (s); K_B = constante de ruptura (s); K_C = constante de ruptura irreversível (s); G = gradiente médio de velocidade (s^{-1}); t = tempo (s); N_0 = turbidez inicial resultante da presença de partículas primárias (uT).

3. Metodologia

Marques e Ferreira Filho (2016), incluíram um novo termo que determina o processo de ruptura irreversível do flocos, resultando nas constantes cinéticas K_A , K_B e K_C . O método utilizado para a resolução deste modelo foi baseado na equação (5) e, ao integrar esta equação, obteve-se a equação (7):

$$\frac{N}{N_0} = \frac{(K_A \cdot G - K_B \cdot G^2)}{K_C \cdot G - K_A \cdot G} \cdot (e^{-K_A \cdot G \cdot t} - e^{-K_C \cdot G \cdot t}) \quad (7)$$

Em que: K_A e K_C diferentes de zero; e $K_A \neq K_C$.

Para a validação do modelo foram utilizados os dados de floculação obtidos em água de estudo obtidos por Voltan e Di Bernardo (2007), que estudou água com as seguintes características: pH em torno de 7,50; turbidez por volta de 100 uT; cor aparente em torno de 430 uC e alcalinidade em torno de 26,0 mg. L-1 de CaCO₃; condutividade de 46,5 μ S.cm⁻¹ e dureza em torno de 17 mg.L⁻¹ de CaCO₃. Para a determinação da eficiência do modelo foram utilizados os dados experimentais de Dantas et al. (2000), Voltan e Di Bernardo (2007), Constantino (2008) e Brito et al. (2016).

4. Resultados

Para o modelo K_C , foi aplicado função “Solver” (método de convergência “GRG Não Linear”) na célula controle (correspondente a diferença da eficiência experimental e teórica), selecionando-se a opção de minimizar o valor da célula em questão, variando-se os valores inicialmente arbitrados para as constantes K_A , K_B e K_C .



As Figuras 1(a) a 1(f) apresentam os resultados obtidos na validação do modelo com os valores obtidos por Voltan e Di Bernardo (2007) para flocação com Gradientes de 25; 30; 35; 40; 45 e 60s-1, respectivamente e velocidade de sedimentação de 1 cm.min-1.

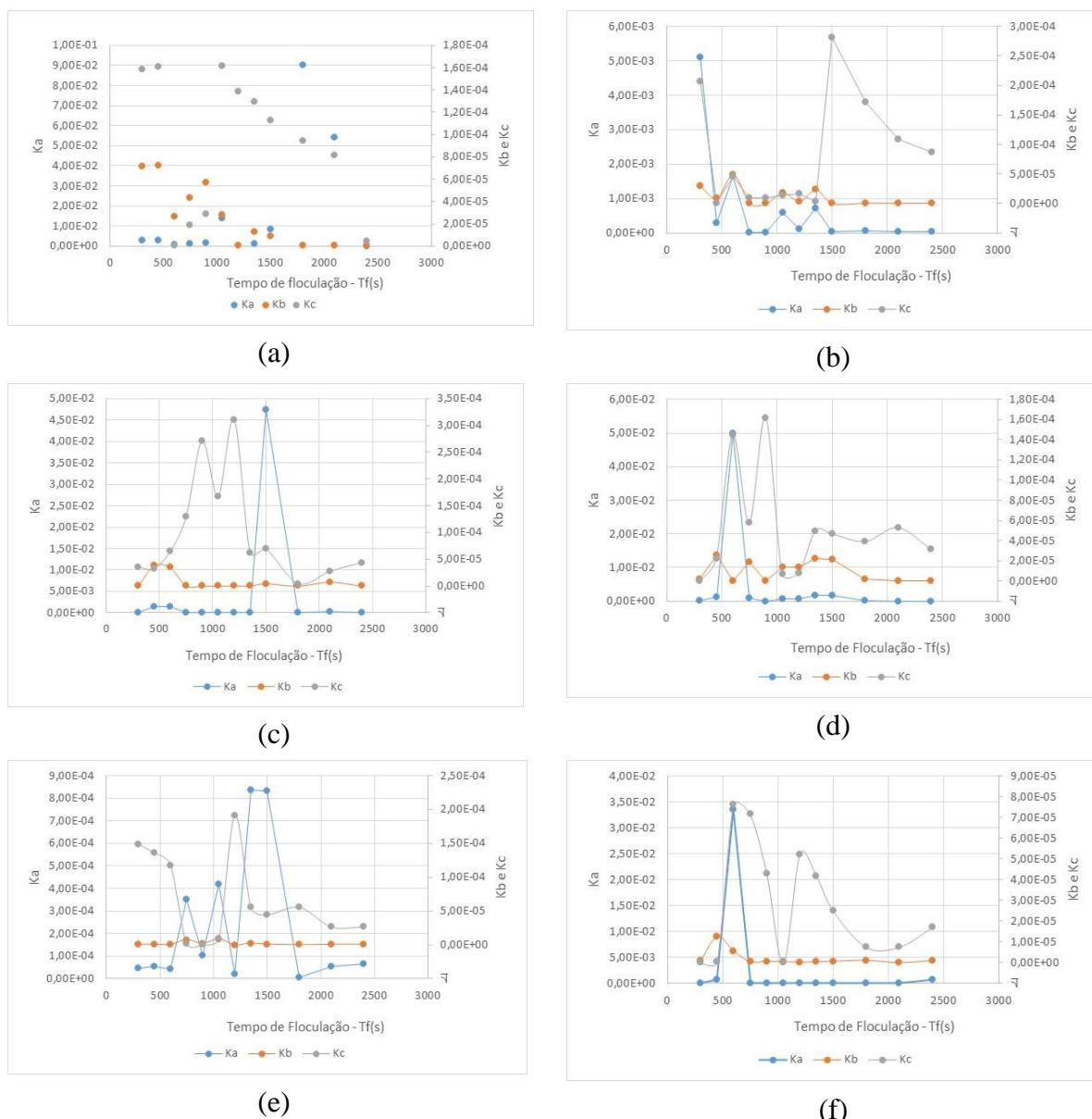
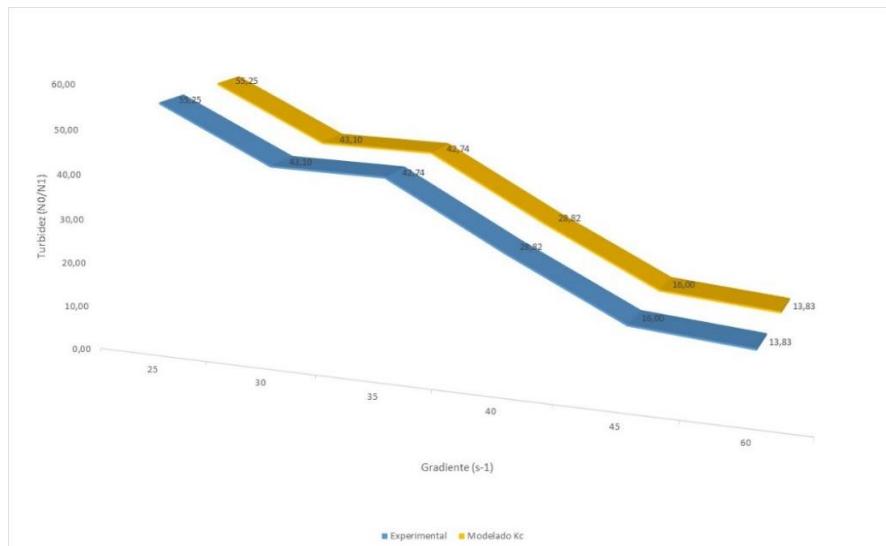


Figura 1: Gráficos da validação do modelo K_C na obtenção dos valores de K_A e K_B e K_C com os dados experimentais obtidos por Voltan e Di Bernardo (2007): (a) $G_f = 25\text{s}^{-1}$; (b) $G_f = 30\text{s}^{-1}$; (c) $G_f = 35\text{s}^{-1}$; (d) $G_f = 40\text{s}^{-1}$; (e) $G_f = 45\text{s}^{-1}$ e (f) $G_f = 60\text{s}^{-1}$.

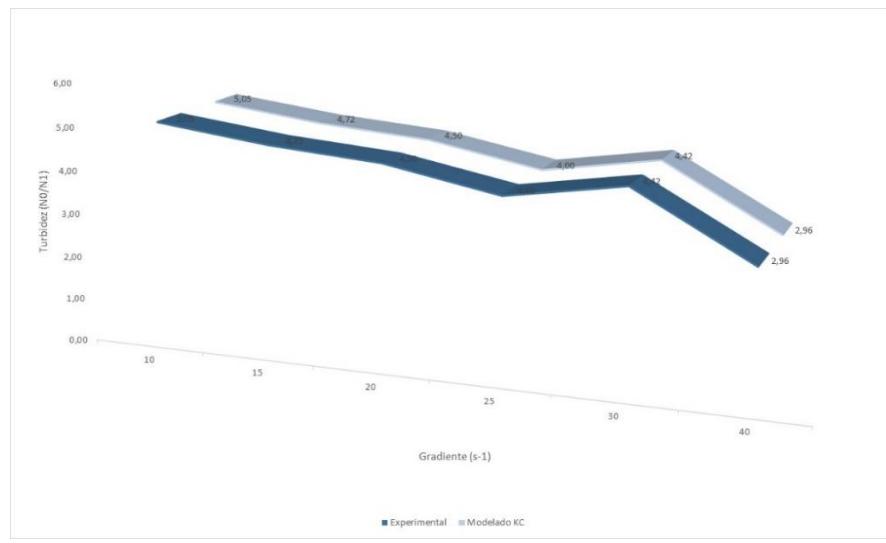


Diferentemente do observado no modelo tradicional de Argaman e Kaufman (1970), neste modelo K_C , na obtenção dos valores das constantes K_A , K_B e K_C , demonstra-se ausência de uma tendência definida, como a tendência exponencial verificada no modelo tradicional.

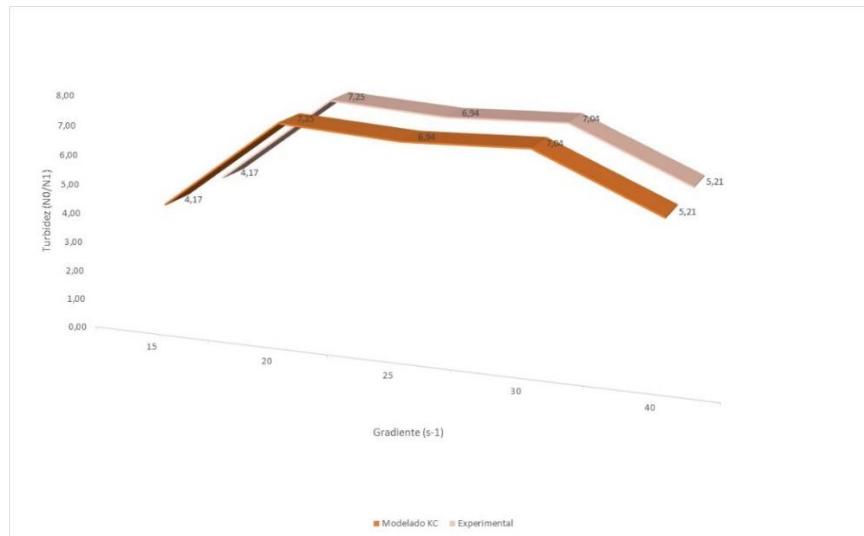
As Figuras 2(a) a 2(c) apresentam gráficos com alguns resultados obtidos na modelação pelo modelo K_C com os valores experimentais de: 2(a) Voltan e Di Bernardo (2007); 2(b) Constantino (2008) - com coagulante sulfato de alumínio e 2(c) Constantino (2008) – com coagulante cloreto férrego. Velocidade de sedimentação de 1cm.min⁻¹.



(a)



(b)



(c)

Figura 2: Gráficos dos resultados obtidos na modelação pelo modelo K_C com os valores experimentais de: 2(a) Voltan e Di Bernardo (2007); 2(b) Constantino (2008) - com coagulante sulfato de alumínio e 2(c) Constantino (2008) – com coagulante cloreto férrico. Velocidade de sedimentação de 1cm.min-1.

Em termos de restrições, foi atribuído uma condição de 10^{-10} , fazendo com que a diferença da eficiência experimental e teórica seja maior ou igual à condição em questão, e os valores de K_A , K_B e K_C restringidos a valores positivos. Atribuindo um valor inicial de K_A , K_B e K_C entre 10^{-1} e 10^{-20} , por meio da função solver, obtiveram-se os valores de K_A , K_B e K_C .

A tabela 1 apresenta o desempenho do modelo K_C em modelar os dados experimentais utilizados neste trabalho, com as respectivas velocidades de sedimentação e tipo de coagulante utilizado, conforme as referências apresentadas.

Na tabela 1, é possível verificar que a média de desvios obtidos pela aplicação do modelo K_C nas referências citadas é da ordem de 19%. Porém, ao analisar as diferentes velocidades de sedimentação, é possível verificar que há também desvios de erro elevados, como ocorre em Constantino (2008) com velocidade de sedimentação de 4,67 (utilizando sulfato de alumínio como coagulante) cujo desvio de erro foi de aproximadamente 56%. Em outra situação, analisando Brito et al. (2016) (que utilizou o coagulante PAC e com $V_s = 2,0$ cm min-1) o desvio de erro para o modelo K_C foi de aproximadamente 178%. Esta instabilidade em prover valores modelados ajustados aos valores experimentais é observada pelo elevado desvio padrão da ordem de cerca do dobro da média. O coeficiente de variação expressa esta dificultada do modelo em análise (cerca de 1,8).



Tabela 1: Desempenho do modelo K_C na modelação em relação aos dados experimentais das referências citadas – respectivas velocidades de sedimentação e tipo de coagulante utilizado.

Referência	Velocidade de Sedimentação (cm.min ⁻¹)	Valor experimental (uT)	Modelo K_C (N1/N0)	Desvio (% de erro)
Dantas et al. (2000) Sulfato de Alumínio	7,20	1,82	0,60	9,1%
	3,95	4,26	0,20	15,1%
	1,89	10,53	0,09	6,9%
Voltan e Di Bernardo (2007) Sulfato de Alumínio	7,00	3,60	0,29	4,3%
	3,30	25,25	0,04	2,0%
	2,07	29,76	0,03	9,2%
	1,45	41,15	0,03	5,8%
	0,90	54,05	0,02	7,0%
Constantino (2008) Cloreto férrico	4,67	5,38	0,18	5,4%
	2,20	8,20	0,14	18,0%
	1,38	7,35	0,13	7,4%
	0,97	8,47	0,12	0,0%
	0,60	9,09	0,12	12,7%
	0,42	8,20	0,12	0,0%
Constantino (2008) Sulfato de Alumínio	4,67	0,67	0,66	55,9%
	2,20	1,30	0,65	15,8%
	1,38	2,08	0,57	17,9%
	0,97	2,55	0,37	5,1%
	0,60	4,67	0,26	22,4%
	0,42	6,41	0,17	6,4%
Brito et al. (2016) PAC* DC: 50mg.L ⁻¹ **	1,00	19,4	0,05	0,2%
	1,50	14,44	0,07	7,1%
	2,00	14,29	0,19	178,3%
Brito et al. (2016) Sulfato de Alumínio	1,00	34,62	0,04	26,8%
	1,50	20,55	0,04	24,7%
	2,00	9,98	0,06	37,1%
Média geral de desvio \pm Desvio Padrão da Média (%)				18,5 \pm 35,3%
Coeficiente de variação				1,81

* Policloreto de Alumínio ** Dosagem do Coagulante



5. Conclusões

O modelo de agregação e ruptura com ruptura irreversível (K_C) conseguiu alcançar média de diferença entre o modelado e os dados experimentais em cerca de 19%, contudo, ensejam desvios (desvio padrão) que podem chegar a uma inconsistência alta, obtendo quase o dobro do valor da média.

Deve-se considerar que a premissa de que os flocos podem ser quebrados de forma “irreversível”, conforme designado pelos autores, pode-se confundir com partículas primárias que sequer foram desestabilizadas, entretanto, o modelo pode modelar de forma satisfatória os valores experimentais utilizados. Evidentemente, este trabalho não esgota as opções de estudos sobre este modelo, mas traz um reflexão sobre sua relevância, considerando-se as referências ora utilizadas.

6. Referências bibliográficas

- ARGAMAN, Y.; KAUFMAN, W.J. Turbulence and flocculation, **Journal of Sanitary Engineering Division**, n. 96, p. 223-241, 1970.
- BRATBY, J. R.; MILLER, M. W.; MARAIS, G. V. R. Design of Flocculation Systems from Batch Test Data. **Water S.A.** v. 3 n. 4. p. 173–178, 1977.
- BRATBY, J.R. Interpreting laboratory results for the design of rapid mixing and flocculation systems, **Journal of American Water Works Association**, n. 73, p.318-325, 1981.
- BRATBY, J. R. **Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment**, 3rd edn. IWA Publishing, London, UK. 2016. 538p.
- BRITO, I. P.; ANDRADE, E. L.; CAMPOS, V. Avaliação do desempenho de coagulantes a base de alumínio em processos de coagulação-flocação-sedimentação. XXVIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, Sorocaba, 2016.
- CONSTANTINO, L.T. **Ruptura e recrescimento de flocos em água com substâncias húmidas aquáticas coagulada com sulfato de alumínio e cloreto férrico**, 2008, 164f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- DI BERNARDO, L; DANTAS, A. D. B.; VOLTAN, P. E. N.. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 3^a Edição. São Carlos. LDBe, 2017. 1246p.
- DANTAS, A. D. B.; DI BERNARDO, A. S.; DI BERNARDO, L.; FROLLINI, E. **Influência do Tempo de Aplicação de Polímeros na Eficiência da Floculação/Sedimentação**. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre, 2000.



DI BERNARDO, L. D.; BOTARI, A.; PAZ, L. P. S. Uso de modelação matemática para projeto de câmaras mecanizadas de floculação em série em estações de tratamento de água. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 10, n. 1, p. 82-90, 2005.

LOPES, V. S.; SILVA, L. M. A.; MORUZZI, R. B.; OLIVEIRA, A. L. Estudo da coagulação/floculação de água com turbidez moderada na sedimentação e flotação por ar dissolvido. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 25, n. 4, p. 567-572, 2020.

MARQUES, R.O.; FERREIRA FILHO, S. S. Flocculation kinetics of low-turbidity raw water and the irreversible floc breakup process. **Environmental Technology**, v. 38, n. 7, p. 901-910, 2016.

MARQUES, R.O.; FERREIRA FILHO, S. S. **Modelagem matemática do processo de ruptura irreversível de flocos**. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. São Paulo, 2017.

MARQUES, R.O.; FERREIRA FILHO, S. S. Further investigation of the irreversible floc breakup in flocculation kinetics modelling. **Water Science & Technology Water Supply**, v. 22, n. 4, p. 3814-3823, 2022.

LI, CHAORAN.; BUSQUETS, R.; MORUZZI, R. B. CAMPOS, L. C. Preliminary study on low-density polystyrene microplastics bead removal from drinking water by coagulation-flocculation and sedimentation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 44, p. 102346, 2021.

MORUZZI, R. B.; OLIVEIRA, S. C. **Modelagem matemática e análise do processo de floculação em câmaras em série**. 9 Brazilian Conference on Dynamics, Control and their Applications. Serra Negra, 2010.

PÁDUA, V. L. **Metodologia para determinação dos gradientes de velocidade médios em unidades de floculação de mistura completa com câmaras em série e escoamento contínuo a partir de ensaios em reatores estáticos**. 1994. 74f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento). Escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994.

SANTOS, V. R. S.; BOTARI, J. C.; BOTARI, A. **Análise e modelação matemática do recrescimento de flocos em água com turbidez elevada**. XIV Safety, Health and Environment Word Congress, Cubatão, 2014.

VOLTAN, P. E. N.; DI BERNARDO, L. **Ruptura e recrescimento de flocos em água com turbidez elevada**. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES, 2007, Belo Horizonte - MG. Anais do 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007.