

I-047 - MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE RUPTURA IRREVERSÍVEL DE FLOCOS

M. Sc. Rodrigo de Oliveira Marques⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental, formado na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) - Campus de Sorocaba. Mestre em Engenharia Civil, subárea Hidráulica e Sanitária, na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). Atualmente cursando Doutorado em Engenharia Civil, subárea Hidráulica e Sanitária, na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP).

Prof. Dr. Sidney Seckler Ferreira Filho⁽²⁾

Possui Graduação em Engenharia Civil pela Universidade de São Paulo (1988), Mestrado em Engenharia Civil pela Universidade de São Paulo (1993) e Doutorado em Engenharia Civil pela Universidade de São Paulo (1996). Atualmente é Professor Associado da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Tem experiência na área de Engenharia Sanitária e Ambiental, com ênfase nas áreas de tratamento convencional e avançado de águas de abastecimento, tratamento de águas residuárias, processos físico-químicos de tratamento e qualidade da água.

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Engenharia Hidráulica, Universidade de São Paulo, Avenida Professor Almeida Prado, número 83, travessa 2 – Cidade Universitária, São Paulo, São Paulo. CEP: 05508-900. Brasil. E-mail: rodrigo.oliveira.marques@usp.br

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo investigar a aplicação do modelo matemático de cinética de floculação proposto por Marques e Ferreira Filho (2016), em resultados experimentais distintos dos usados na elaboração do modelo em questão. Para isto, foram realizados ensaios de cinética de floculação seguindo a mesma metodologia proposta pelos autores do modelo, porém utilizando uma água sintética com composição diferente. A água sintética em questão foi elaborada utilizando caulinita como fonte de turbidez, sendo esta limitada a valores próximos a 15,0 UNT (podendo ainda ser considerada como uma água de baixa turbidez). Observou-se que o modelo em questão se ajustou satisfatoriamente aos resultados obtidos, representando claramente a tendência de aumento da turbidez residual após determinado tempo de floculação (tendência esta associada ao processo de ruptura irreversível de flocos). Os resultados obtidos neste trabalho mostram que o modelo proposto por Marques e Ferreira Filho (2016) se mostra promissor, e deve continuar a ser testado com águas de diferentes composições qualitativas.

PALAVRAS-CHAVE: Cinética de floculação, ruptura irreversível de flocos, modelagem, sulfato de alumínio, baixa turbidez.

INTRODUÇÃO

O tratamento convencional de águas de abastecimento depende diretamente da remoção efetiva de flocos por sedimentação. Desta forma, é essencial que o processo de ruptura de flocos seja minimizado nas unidades de floculação de estações de tratamento de água (ETAs). Ao longo dos anos, diversos modelos matemáticos foram desenvolvidos com o propósito de descrever o processo de floculação, sendo ferramentas auxiliares úteis na avaliação de unidades de floculação em ETAs. Entretanto, diversos aspectos envolvidos nos processos de formação e ruptura de flocos ainda não são compreendidos em sua totalidade e, desta forma, é natural que os modelos apresentem limitações para descrever o processo de floculação em sua plenitude (Clark, 2009; Crittenden *et al.*, 2012; Edzwald, 2011; Moruzzi e de Oliveira, 2013; Thomas *et al.*, 1999).

Dentre os modelos matemáticos existentes, o modelo proposto por Argaman e Kaufman na década de 70 ainda é largamente utilizado. Em ETAs de países em desenvolvimento, a aplicação deste modelo se torna atraente, uma vez que informações práticas e valiosas podem ser extraídas de resultados obtidos em simples ensaios de “jar test” (Argaman e Kaufman, 1970; Bratby, 1981, 2006; Crittenden *et al.*, 2012; Edzwald, 2011; Haarhoff e Joubert, 1997; Moruzzi e de Oliveira, 2013; Tassinari *et al.*, 2015).

O modelo de Argaman e Kaufman foi proposto no início dos anos 70, e aborda uma das principais premissas estabelecidas no desenvolvimento dos primeiros modelos da cinética de floculação, isto é, aquela que afirma

que os flocos não se quebram. Em seu modelo, os autores assumem que os processos de agregação e ruptura ocorrem simultaneamente e que, eventualmente, um equilíbrio entre eles é atingido (Argaman e Kaufman, 1970; Bratby, 2006; Moruzzi e de Oliveira, 2013; Thomas *et al.*, 1999). Entretanto, o modelo não inclui o processo de ruptura irreversível mencionado em pesquisas recentes sobre o potencial de recrescimento de flocos (Jarvis *et al.*, 2004; 2005a; 2005b; 2005c).

Neste âmbito, Marques e Ferreira Filho (2016) apresentaram uma modificação ao modelo clássico de Argaman e Kaufman. Na modificação proposta, os autores incluíram no modelo clássico um novo termo que contempla o processo de ruptura irreversível dos flocos. A inclusão deste novo termo resulta no surgimento de partículas não passíveis de remoção por sedimentação, e que não irão formar novamente flocos (Marques e Ferreira Filho, 2016). A Figura 1 apresenta a visão conceitual do modelo proposto pelos autores.

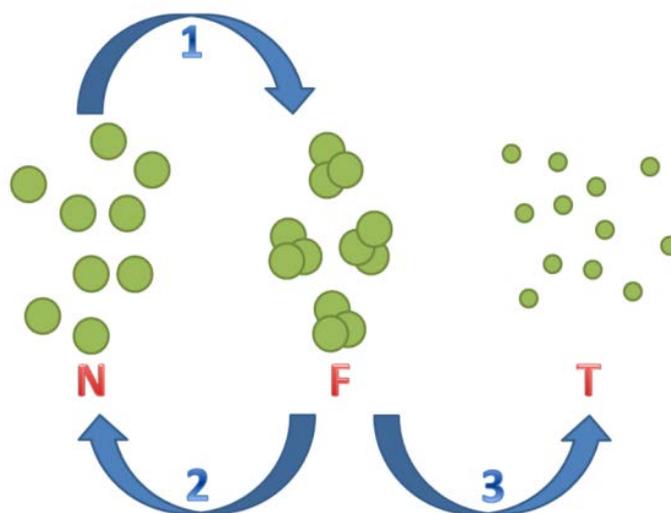


Figura 1: Visão conceitual do modelo matemático proposto, incluindo o termo de ruptura irreversível de flocos. Fonte: Marques e Ferreira Filho (2016).

Na Figura 1, os termos N, F e T são:

N = partículas primárias remanescentes (UNT);

F = partículas formadas durante o processo de agregação e passíveis de remoção por sedimentação (UNT);

T = partículas residuais permanentes não passíveis de agregação e/ou remoção por sedimentação (UNT).

Na Figura 1, as partículas primárias N, previamente desestabilizadas na etapa de coagulação, são submetidas ao processo de agregação nas unidades de floculação (processo indicado pela “seta 1”). Como resultado, são formados os flocos F, flocos estes passíveis de remoção por sedimentação. Porém, estes flocos também sofrem o processo de ruptura, dando origem novamente a partículas primárias N (processo indicado pela “seta 2”). A relação entre as taxas de agregação e ruptura (“setas 1 e 2”, respectivamente), é descrita matematicamente pelo modelo clássico de Argaman e Kaufman (Argaman e Kaufman, 1970). Marques e Ferreira Filho (2016), por sua vez, propõem que durante o processo de ruptura dos flocos F, uma pequena parcela das partículas geradas não será passível de remoção por sedimentação (partículas T). Estas partículas T também não irão formar novamente flocos F e, o resultado deste processo, é o surgimento de uma turbidez residual permanente, levando a uma deterioração da qualidade da água clarificada. O surgimento das partículas T, indicado pela “seta 3”, foi atribuído pelos autores ao processo de ruptura irreversível de flocos. No desenvolvimento matemático da preposição em questão, Marques e Ferreira Filho (2016) admitiram a turbidez como uma medida aceitável da concentração de partículas de uma suspensão em ensaios de “jar test” (Argaman e Kaufman, 1970; Bratby, 2006; Tassinari *et al.*, 2015). O modelo matemático proposto por Marques e Ferreira Filho (2016) é descrito pelas Equações 1, 2, e 3.

$$N(t) = \frac{K_B}{K_A} \cdot G \cdot N_0 + \left(N_0 - \frac{K_B}{K_A} \cdot G \cdot N_0 \right) \cdot e^{-K_A \cdot G \cdot t} \quad \text{Equação 1}$$

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

$$T(t) = \left[\frac{K_C \cdot G^2 \cdot N_0 \cdot (K_A - K_B \cdot G)}{(K_C \cdot G - K_A \cdot G)} \right] \cdot \left[\frac{e^{-K_C \cdot G \cdot t}}{K_C \cdot G} - \frac{1}{K_C \cdot G} - \frac{e^{-K_A \cdot G \cdot t}}{K_A \cdot G} + \frac{1}{K_A \cdot G} \right] \quad \text{Equação 3}$$

Sendo que,

$N(t)$ = turbidez resultante da presença de partículas primárias N no tempo t (UNT);

$F(t)$ = turbidez resultante da presença de partículas F no tempo t (UNT);

$T(t)$ = turbidez resultante da presença de partículas T no tempo t (UNT);

K_A = constante de agregação (-);

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 (UNT).

Marques e Ferreira Filho (2016) aplicaram seu modelo em resultados experimentais obtidos em ensaios de cinética de floculação de água bruta sintética de baixa turbidez, preparada para simular um manancial superficial eutrofizado com cianobactérias (espécie *Microcystis aeruginosa*). Entretanto, os autores não verificaram a aplicabilidade do modelo em águas de diferente composição. Desta forma, o propósito deste trabalho é apresentar a aplicação do modelo matemático proposto por Marques e Ferreira Filho (2016) em resultados experimentais obtidos em ensaios de cinética de floculação similares aos realizados pelos autores, porém utilizando uma água bruta sintética de composição diferente.

METODOLOGIA

Preparo da água bruta sintética

Para preparar a água bruta sintética usada nos ensaios de cinética floculação, optou-se pela utilização de água proveniente do sistema público de abastecimento. Inicialmente, introduziu-se água de torneira em uma caixa d'água com capacidade de 250 litros até completar-se um volume igual a 200 litros. Em seguida, o seu conteúdo foi bem homogeneizado, sendo posteriormente coletada uma amostra de 800 mL para caracterização físico-química. Uma vez coletada esta amostra, introduziu-se certa quantidade de caulinita, de tal forma que a água bruta sintética apresentasse uma turbidez pré-determinada. Para este trabalho, selecionou-se o valor de turbidez de 15,0 UNT. Para atingir este valor, foi necessário adicionar aproximadamente 6,5 gramas de caulinita no volume de água de 200 litros. Uma vez adicionada a caulinita, o conteúdo da caixa de água foi bem homogeneizado e, imediatamente, procedeu-se a determinação de sua turbidez, verificando assim se esta se aproximava do valor pré-determinado (15,0 UNT). Quando necessário, foram realizadas pequenas correções na massa de caulinita adicionada, de forma que a diferença entre os valores de turbidez da amostra e a fixada não excedesse a 10%.

Ensaio de cinética de floculação

Os ensaios de cinética de floculação seguiram a mesma metodologia descrita por Marques e Ferreira Filho (2016). Sendo assim, os mesmos foram agrupados em função das dosagens aplicadas de sulfato de alumínio $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, ou seja, 10, 20, 40, 60 e 80 $mg \cdot L^{-1}$ (todas expressas em termos de massa do produto químico em pó). Previamente a cada ensaio, elaborou-se uma curva de titulação relativa à dosagem aplicada. Visando maximizar a ocorrência do mecanismo de coagulação por varredura para o sulfato de alumínio, manteve-se o pH entre 6,0 e 6,5. A correção de pH foi realizada com o uso de soluções 0,1 N de NaOH e 0,1 N de HCl. Para cada dosagem aplicada, foram realizados três (3) ensaios, entre os quais se variou apenas o valor de G (gradiente médio de velocidade) aplicado na etapa de mistura lenta. Os ensaios de cinética de

floculação foram realizados em um equipamento de “jar test” composto por 12 jarros (provas) de 2,0 litros cada.

Para a etapa de coagulação (mistura rápida), ajustou-se o sistema de rotação para o maior valor disponível no equipamento (aproximadamente 236 rpm), correspondente a um valor de gradiente médio de velocidade (G) de aproximadamente 600 s^{-1} . O tempo adotado para a etapa de coagulação foi de 30 segundos. Imediatamente após o início da agitação, foram despejados os volumes de coagulante e alcalinizante/ácido, de forma simultânea em todos os 12 jarros. Após 30 segundos, reduziu-se a rotação do equipamento de “jar test” para corresponder ao valor de G selecionado para a etapa de floculação (mistura lenta) do ensaio em questão. Os valores de G selecionados para os ensaios foram 20 s^{-1} , 40 s^{-1} e 60 s^{-1} .

Nos ensaios realizados neste trabalho, foram adotados os seguintes tempos de floculação: 2,5 / 5,0 / 7,5 / 10,0 / 12,5 / 15,0 / 20,0 / 25,0 / 30,0 / 35,0 / 40,0 / 50,0 e 60,0 minutos, praticamente os mesmos tempos aplicados por Marques e Ferreira Filho (2016). Assim como realizado pelos autores mencionados, contabilizou-se também o tempo no qual o fluido no interior dos jarros ainda permanece sob da agitação, mesmo após a suspensão da haste (tempo de sedimentação não ideal). Desta forma, a contagem do tempo de sedimentação real só foi iniciada após o tempo de sedimentação não ideal determinado para cada valor de G aplicado na etapa de mistura lenta. Para este trabalho, selecionou-se 4 minutos de tempo de sedimentação, tempo este que, em função da geometria dos jarros do equipamento de “jar test”, resultou em uma taxa de aplicação superficial (TAS) de $27 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$. Após o tempo de sedimentação real, coletou-se uma alíquota de cada jarro para análise da turbidez residual (Rice *et al.*, 2012).

Modelagem matemática

Os valores calibrados das constantes cinéticas K_A , K_B e K_C do modelo matemático proposto por Marques e Ferreira Filho (2016) foram obtidos através da aplicação do método de minimização da somatória dos quadrados dos residuais (Chapra e Canale, 2010). Para aplicação desse método, foram criadas planilhas eletrônicas no programa Microsoft Excel 2010® para cada ensaio realizado. Nestas, foram arbitrados valores iniciais para as três constantes cinéticas, permitindo assim o cálculo dos valores modelados de turbidez residual em função do tempo de floculação. Em seguida, foram calculados os quadrados dos residuais, ou seja, as diferenças entre os valores observados (resultados experimentais) e os valores modelados, elevadas ao quadrado. De posse de todos os quadrados dos residuais, realizou-se a somatória dos mesmos. Aplicou-se então a função Solver (método de solução GRG Não Linear) na célula correspondente à somatória dos quadrados dos residuais, 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 . Em termos de restrições, os valores de K_A , K_B e K_C foram restringidos a valores necessariamente positivos.

RESULTADOS

Após a obtenção dos resultados experimentais, foi possível ajustar modelo proposto por Marques e Ferreira Filho (2016) aos mesmos. A Figura 2 apresenta a relação entre a turbidez residual no tempo t (N_t) e a turbidez inicial (N_0) nos ensaios realizados com $G = 20 \text{ s}^{-1}$.

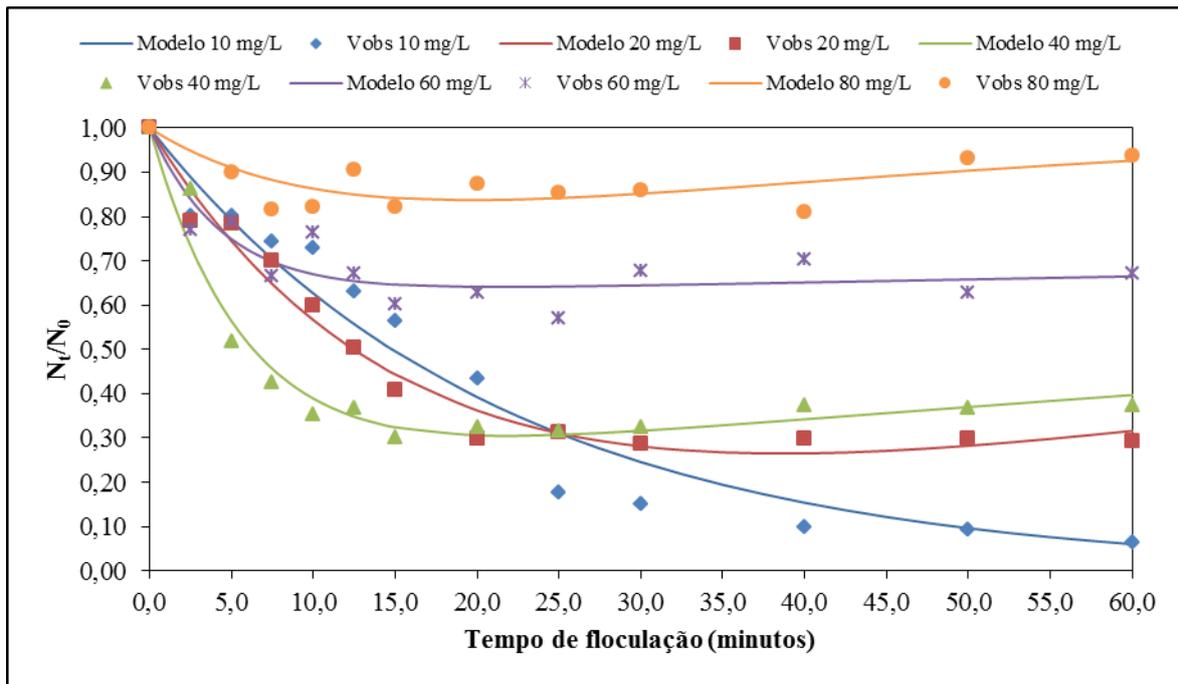


Figura 2: Relação N_t/N_0 para os ensaios realizados com $G = 20 \text{ s}^{-1}$.

Na Figura 2, é possível notar que os valores observados (V_{obs}) de turbidez residual tendem a aumentar após determinado tempo de floculação, e que o aumento da dosagem de coagulante parece intensificar este fenômeno. Observa-se que o modelo matemático se ajustou satisfatoriamente aos resultados experimentais, representando a tendência de aumento da turbidez residual. Estas observações coincidem com as apresentadas por Marques e Ferreira Filho (2016), indicando que o modelo proposto não está restrito às condições experimentais utilizadas pelos autores na preposição do mesmo. As Figuras 3 e 4 apresentam os resultados obtidos com $G = 40 \text{ s}^{-1}$ e $G = 60 \text{ s}^{-1}$.

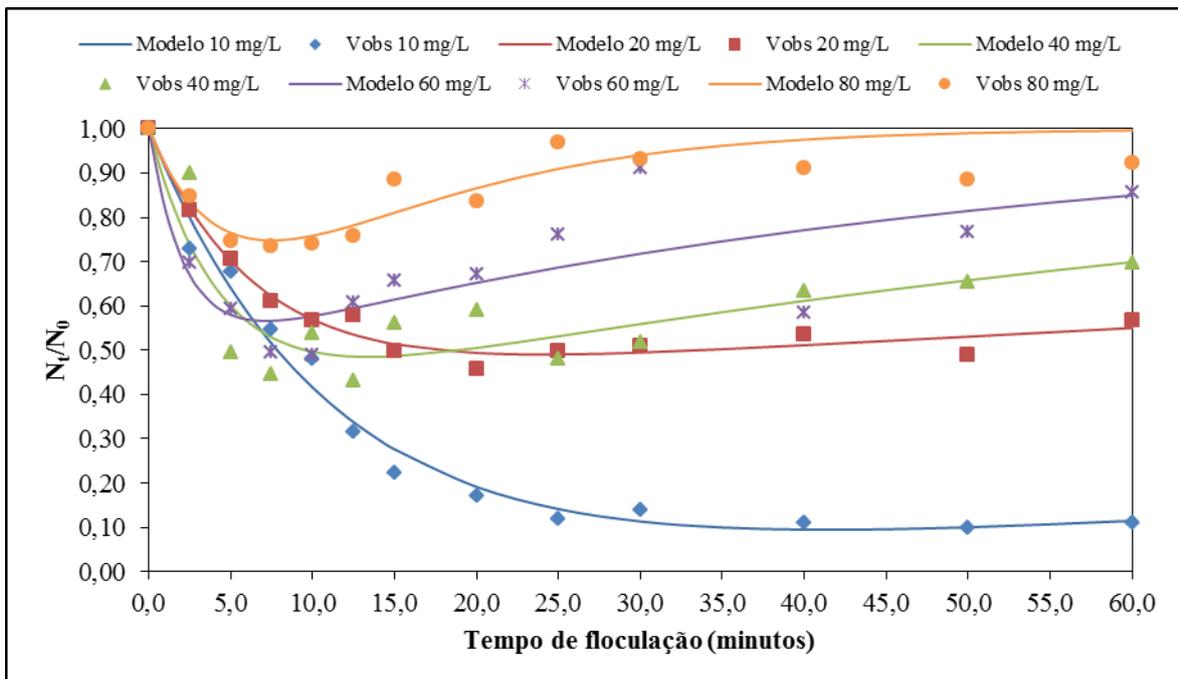


Figura 3: Relação N_t/N_0 para os ensaios realizados com $G = 40 \text{ s}^{-1}$.

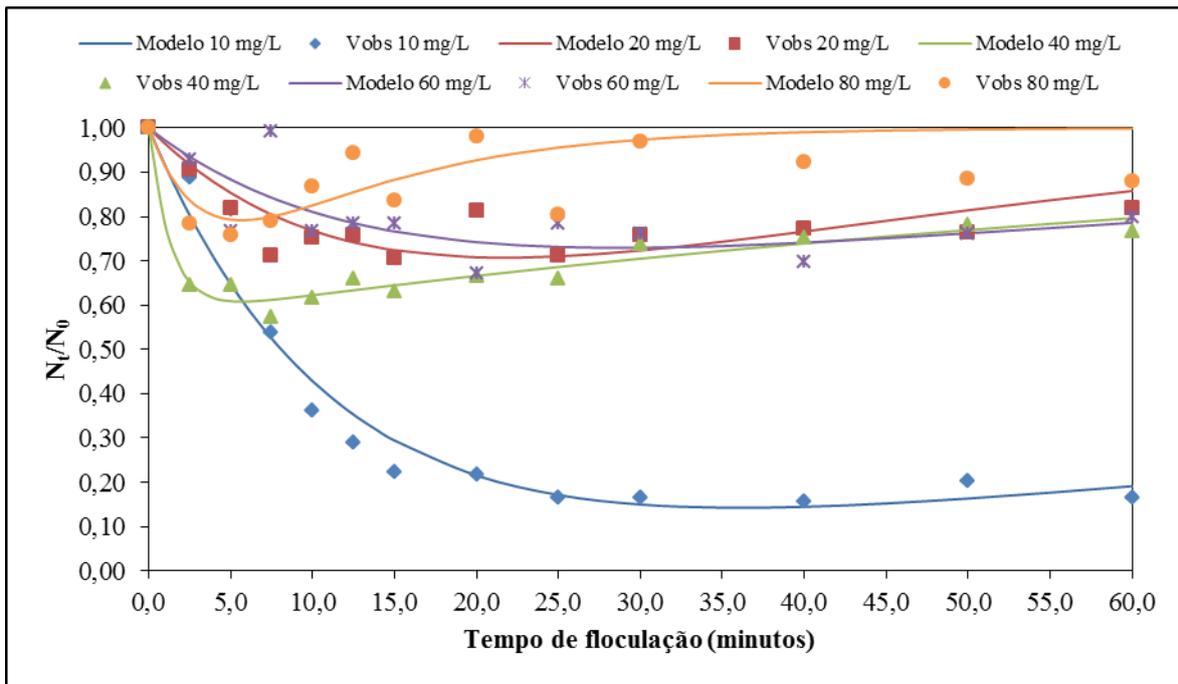


Figura 4: Relação N_t/N_0 para os ensaios realizados com $G = 60 \text{ s}^{-1}$.

As Figuras 3 e 4 mostram o mesmo comportamento previamente observado nos ensaios com $G = 20 \text{ s}^{-1}$, com a diferença de que o aumento do valor de G parece intensificar a tendência de aumento da turbidez residual. Ou seja, assim como nos resultados apresentados por Marques e Ferreira Filho (2016), o valor de G aplicado nos ensaios realizados deste trabalho também influenciou diretamente na ocorrência/intensificação do processo de ruptura irreversível de flocos. Esta influência também pôde ser observada nas Figuras 5 e 6, nas quais são apresentadas as relações N_t/N_0 obtidas nos ensaios com as dosagens de 20 e 40 mg/L de sulfato de alumínio, variando-se o valor de G .

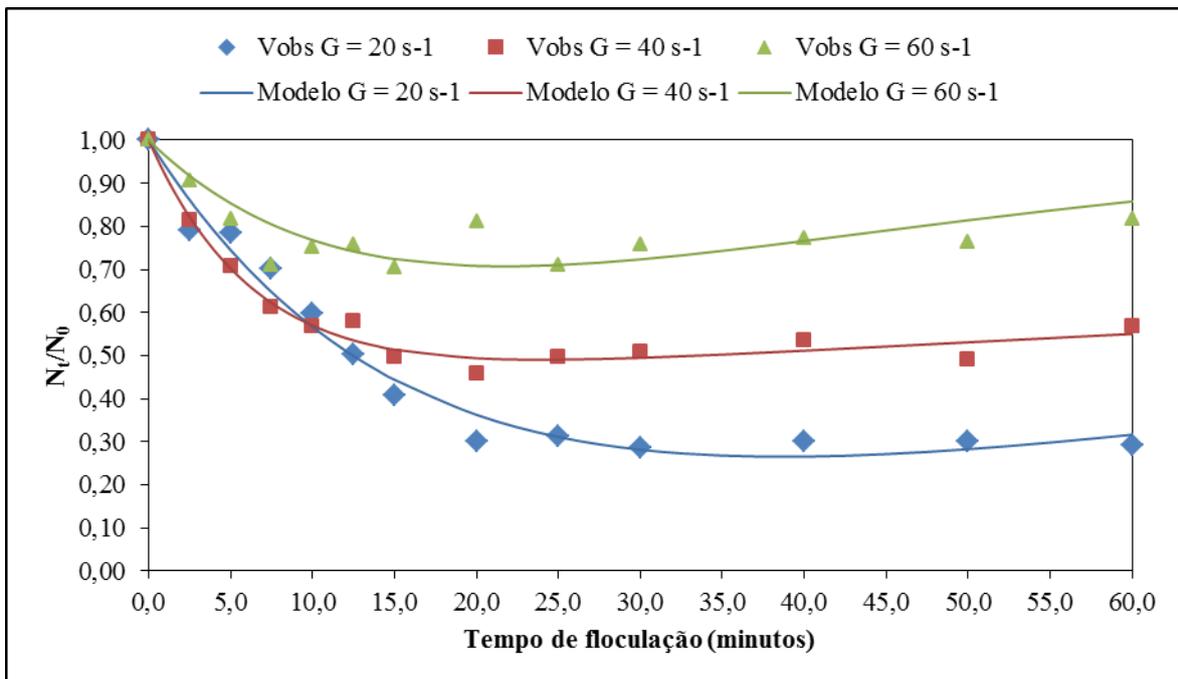


Figura 5: Relação N_t/N_0 obtida nos ensaios com dosagem de 20 mg/L de sulfato de alumínio.

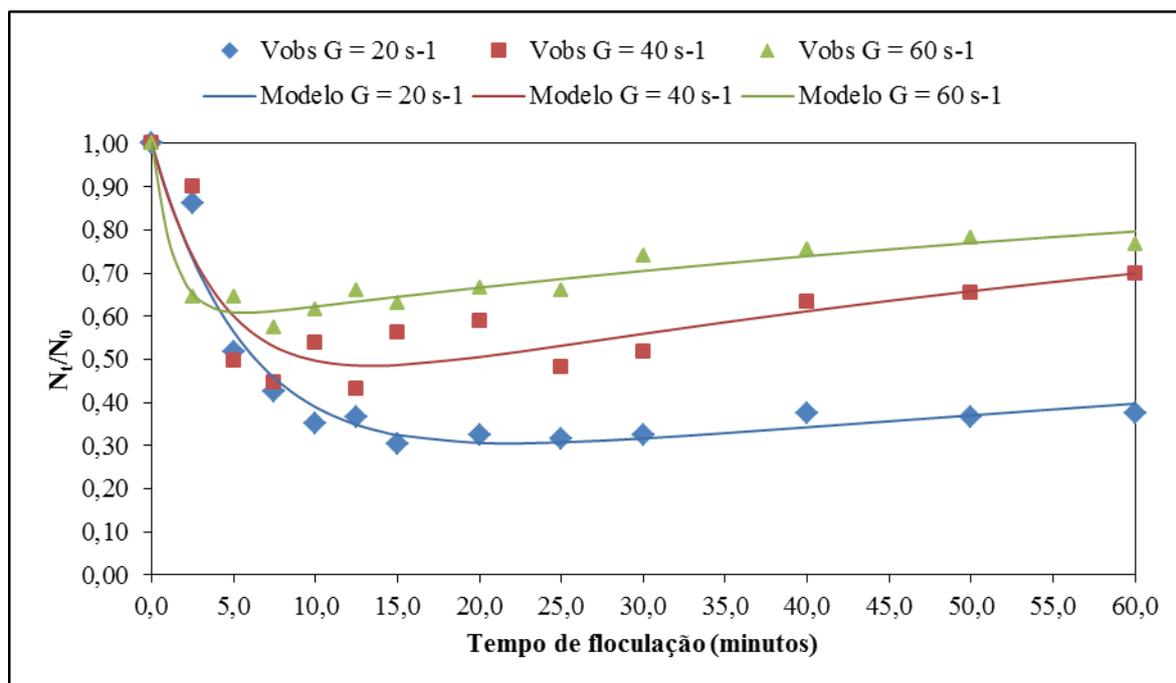


Figura 6: Relação N_t/N_0 obtida nos ensaios com dosagem de 40 mg/L de sulfato de alumínio.

Fica evidente nas Figuras 5 e 6 que o aumento do valor de G resulta em uma intensificação da tendência de aumento da turbidez residual, coincidindo novamente com as observações apresentadas por Marques e Ferreira Filho (2016). Trata-se de um resultado interessante, pois os autores do modelo alertaram para a possibilidade do processo de ruptura irreversível ser uma consequência da fragilidade dos flocos formados entre o sulfato de alumínio e as cianobactérias. Entretanto, os resultados apresentados neste trabalho mostram que este mesmo processo foi identificado utilizando uma água bruta contendo partículas diferentes (caulinita). Ou seja, o modelo em questão se mostra promissor e deve continuar a ser testado para águas com diferentes composições qualitativas. Na Tabela 1, são apresentadas as constantes cinéticas obtidas ao ajustar o modelo proposto por Marques e Ferreira Filho (2016) aos resultados experimentais.

Tabela 1: Constantes cinéticas obtidas com o ajuste do modelo proposto por Marques e Ferreira Filho (2016) aos resultados experimentais.

| Dosagem de coagulante (mg.L ⁻¹) | G (s ⁻¹) | K_A (-) | K_B (s) | K_C (s) |
|---|------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 10,0 | 20,0 | 3,90E-05 | 1,64E-14 | 5,00E-12 |
| | 40,0 | 3,74E-05 | 4,11E-15 | 1,00E-06 |
| | 60,0 | 2,45E-05 | 1,83E-15 | 1,18E-06 |
| 20,0 | 20,0 | 5,02E-05 | 1,59E-14 | 6,63E-06 |
| | 40,0 | 6,36E-05 | 6,92E-07 | 1,78E-06 |
| | 60,0 | 1,03E-05 | 1,86E-15 | 1,57E-05 |
| 40,0 | 20,0 | 1,43E-04 | 1,68E-06 | 3,67E-06 |
| | 40,0 | 9,47E-05 | 9,20E-07 | 5,33E-06 |
| | 60,0 | 2,05E-04 | 1,98E-06 | 3,44E-06 |
| 60,0 | 20,0 | 1,87E-04 | 5,84E-06 | 1,67E-06 |
| | 40,0 | 1,87E-04 | 2,31E-06 | 8,74E-06 |
| | 60,0 | 2,03E-05 | 2,06E-07 | 3,58E-06 |
| 80,0 | 20,0 | 2,50E-05 | 2,73E-07 | 6,67E-05 |
| | 40,0 | 3,87E-05 | 3,96E-15 | 7,64E-05 |
| | 60,0 | 2,89E-05 | 1,76E-15 | 7,70E-05 |

CONCLUSÃO

Após a realização deste trabalho, foi possível concluir que o modelo proposto por Marques e Ferreira Filho (2016) se adequou aos resultados experimentais obtidos nos ensaios realizados. Assim como no trabalho original dos autores, o modelo proposto indica satisfatoriamente a tendência de aumento da turbidez residual, associada ao processo de ruptura irreversível de flocos. O modelo em questão se mostra promissor, e sua aplicabilidade deve ser investigada para águas com diferentes composições qualitativas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARGAMAN, Y.; KAUFMAN, W.J.. (1970) *Turbulence and flocculation*, Journal of Sanitary Engineering Division, n. 96, p. 223-241.
2. BRATBY, J.R.. (1981) *Interpreting laboratory results for the design of rapid mixing and flocculation systems*, Journal of American Water Works Association, n. 73, p.318-325.
3. BRATBY, J. R.. (2006) *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*, 2nd ed., IWA Publishing, London, 400 p.
4. CHAPRA, S.C; CANALE, R.P.. (2010) *Numerical Methods for Engineers*, 6th ed., McGraw-Hill, New York, 968 p.
5. CLARK, M. M. (2009) *Transport modeling for environmental engineers and scientists*, 2^a ed., John Wiley & Sons Inc., Hoboken, 630 p.
6. CRITTENDEN, J.C.; TRUSSELL, R.R.; HAND, D.W.; HOWE, K. J.; TCHOBANOGLIOUS, G.. (2012) *MWH's Water Treatment: Principles and Design*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Hoboken, 1901 p.
7. EDZWALD, J.K. (2011) *Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water*, 6th ed., American Water Works Association, McGraw Hill, New York, 1695 p.
8. HAARHOFF, J.; JOUBERT, H.. (1997) *Determination of aggregation and breakup constants during flocculation*, Water Science and Technology, n.36, p.33-40.
9. JARVIS, P.; JEFFERSON, B.; PARSONS, S.. (2004) *The duplicity of floc strength*, Water Science and Technology, n.50, p.63-70.
10. JARVIS, P.; JEFFERSON, B.; PARSONS, S.A.. (2005a) *Measuring floc structural characteristics*, Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, n.4, p.1-18.
11. JARVIS, P.; JEFFERSON, B.; PARSONS, S.. (2005b) *Breakage, regrowth, and fractal nature of natural organic matter flocs*, Environmental Science and Technology, n.39, p.2307-2314.
12. JARVIS, P.; JEFFERSON, B.; GREGORY, J.; PARSONS, S.A.. (2005c) *A review of floc strength and breakage*, Water Research, n.39, p.3121-3137.
13. MARQUES, R.M.; FERREIRA FILHO, S.S.. (2016) *Flocculation kinetics of low-turbidity raw water and the irreversible floc breakup*, Environmental Technology, v. 1, p. 1-41.
14. MORUZZI, R.B.; DE OLIVEIRA S.C.. (2013) *Mathematical modeling and analysis of the flocculation process in chambers in series*. Bioprocess and Biosystems Engineering, n. 36, p.357-363.
15. RICE, E.W.; BAIRD, R.B.; Eaton, A.D.; Clesceri, L.S.. (2012) *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 22nd ed., American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, DC.
16. TASSINARI, B.; CONAGHAN, S.; FREELAND, B.; MARISON, I.W. (2015) *Application of Turbidity Meters for the Quantitative Analysis of Flocculation in a Jar Test Apparatus*. Journal of Environmental Engineering, n.141, p.1-8.
17. THOMAS D.N.; JUDD, S.J.; FAWCETT, N.. (1999) *Flocculation modelling: a review*, Water Research, v. 33, n.7, p. 1579-1592.