

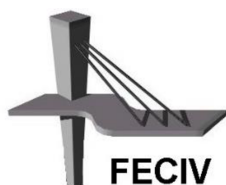


UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Dissertação De Mestrado

**OBTENÇÃO DAS CONSTANTES CINÉTICAS DE
AGREGAÇÃO E RUPTURA DE FLOCOS OBTIDOS A
PARTIR DE ÁGUA COM COR ELEVADA**

UBERLÂNDIA, 31 DE AGOSTO DE 2018.



FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL
Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL



Ricardo Fonseca de Oliveira

**OBTENÇÃO DAS CONSTANTES CINÉTICAS DE
AGREGAÇÃO E RUPTURA DE FLOCOS OBTIDOS A
PARTIR DE ÁGUA COM COR ELEVADA**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Civil da
Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos
para a obtenção do título de **Mestre em Engenharia Civil**.

Orientador: Prof. Dr. André Luiz de Oliveira

Uberlândia, 31 de agosto de 2018.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

O48o
2018 Oliveira, Ricardo Fonseca de, 1988
 Obtenção das constantes cinéticas de agregação e ruptura de flocos
 obtidos a partir de água com cor elevada [recurso eletrônico] / Ricardo
 Fonseca de Oliveira. - 2018.

Orientador: André Luiz de Oliveira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.1295>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Engenharia civil. 2. Floculação. 3. Água - Tratamento. 4.
Determinação de tamanho de partícula. I. Oliveira, André Luiz de,
(Orient.) II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

CDU: 624

Angela Aparecida Vicentini Tzi Tziboy – CRB-6/947



ATA

ATA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL - PPGEC

ATA Nº: 228/2018

CANDIDATO: Ricardo Fonseca de Oliveira **Nº. Matrícula:** 11612ECV010

ORIENTADOR: Prof. Dr. André Luiz de Oliveira

TÍTULO: “Obtenção das constantes cinéticas de agregação e ruptura para água com cor elevada”.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Engenharia Urbana, Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental

LINHA DE PESQUISA: Recursos hídricos e Saneamento Ambiental

PROJETO DE PESQUISA: Tratamento convencional e avançado de água de abastecimento e residuária

DATA DA DEFESA: 26 de setembro de 2018

LOCAL: Sala de Projeções Prof. Celso Franco de Gouvêa, bloco 1Y.

HORÁRIO INÍCIO/TÉRMINO: 13:00 - 16:00

Reuniu-se na **Sala de Projeções Prof. Celso Franco de Gouvêa, bloco 1Y - Campus Santa Mônica** da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do PPGEC, assim composta pelos professores doutores: **Rodrigo Braga Moruzzi – IGCE/UNESP; Carlos Eugênio Pereira – FECIV/UFU e André Luiz de Oliveira – FECIV/UFU**, orientador do candidato. Ressalta-se que o **Prof. Dr. Rodrigo Braga Moruzzi** participou da banca via webconferência desde a cidade de Rio Claro/SP e o discente e os demais membros da banca participaram in loco.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa **Prof. Dr. André Luiz de Oliveira**, apresentou a Comissão Examinadora e concedeu ao discente a palavra para a exposição do trabalho. A seguir, o senhor presidente concedeu a palavra aos examinadores, que passaram a arguir o candidato. Ultimada a arguição, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais. Em face do resultado obtido, a Banca Examinadora considerou o candidato **aprovado**. Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU. Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos e foi lavrada a presente ata que após lida e aprovada foi assinada pela Banca Examinadora.

Membros titulares:

Prof. Dr. André Luiz de Oliveira – FECIV/UFU

Prof. Dr. Rodrigo Braga Moruzzi – IGCE/UNESP

Prof. Dr. Carlos Eugênio Pereira – FECIV/UFU



Documento assinado eletronicamente por **Andre Luiz de Oliveira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 04/10/2018, às 14:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Carlos Eugênio Pereira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 05/10/2018, às 09:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **RODRIGO BRAGA MORUZZI, Usuário Externo**, em 17/10/2018, às 08:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0717711** e o código CRC **05C502D2**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por nunca ter me deixado nos momentos difíceis e por ter me permitido chegar até aqui.

Aos meus pais que sempre me proporcionaram coragem para lutar, com uma fonte imensa de amor, dignidade e respeito.

Aos meus irmãos, pelo apoio e incentivo que se tornaram essenciais em minha caminhada. À minha namorada, pelo amor, paciência e carinho inigualáveis.

Aos meus amigos e familiares, pelo estímulo, companheirismo e amizade.

Ao meu orientador, Prof. Dr. André Luiz de Oliveira, pela orientação, críticas e sugestões durante a realização deste trabalho.

A esta Universidade e todo o seu corpo docente e técnicos, que com muita dedicação e conhecimento, me propiciaram uma excelente formação.

A minha homenagem e eterna gratidão a todos que me ajudaram durante a realização deste trabalho.

Oliveira, R. F. Obtenção das constantes cinéticas de agregação e ruptura de flocos obtidos a partir de água com cor elevada. 122 p. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal de Uberlândia, 2018.

RESUMO

A coagulação/floculação é um processo de grande importância no tratamento de água para o abastecimento público, sendo fundamental para a remoção das partículas suspensas. A determinação do par de valores pH de coagulação x dosagem de coagulante e o conhecimento do tamanho dos flocos são fundamentais para um melhor desempenho da floculação e consequentemente do tratamento. Neste sentido, o presente trabalho buscou a obtenção das constantes cinéticas de agregação e ruptura através de duas metodologias distintas, utilizando-se aluminato de sódio como coagulante no tratamento de água com cor elevada (100 uH), simulada em equipamento de bancada Jarrest. A primeira etapa deste trabalho constituiu-se da construção do diagrama de coagulação, com determinação dos pontos de isoeiciência em termos de cor aparente remanescente da água após sedimentação dos flocos. Na segunda etapa do trabalho, foram simulados os processos de coagulação/floculação, sedimentação, ruptura e refloculação dos flocos acompanhados por sistema de aquisição e posterior análise de imagens dos flocos, obtidas por câmera digital e plano de luz *laser*, para a construção das curvas de Distribuição de Tamanho das Partículas (DTP) e obtenção de seus parâmetros representativos. A DTP foi distribuída em 16 classes de tamanho, sendo a primeira classe considerada como representativa das partículas primárias. Para a formação dos flocos, foram investigados diferentes valores de gradientes médio de velocidade (20, 30, 40 e 60 s⁻¹) e para os tempos de floculação de 5, 10, 20, 30, 40 e 60 minutos. Para a ruptura dos flocos, utilizou-se os gradientes de 100 e 200 s⁻¹, e, após a ruptura, os flocos foram submetidos a refloculação nos tempos de 5, 10, 20, 30, 40 e 60 minutos. Os resultados foram avaliados baseados na cinética da floculação através das constantes de agregação (K_A) e ruptura (K_B) e na DTP, utilizando-se o diâmetro médio dos flocos como parâmetro de controle. Tanto para a metodologia utilizando a técnica de análise por imagem das partículas de primeira classe, como para a metodologia clássica, que considera a cor aparente remanescente para medida indireta da eficiência de floculação, em geral, observou-se que, com o aumento do gradiente, houve uma diminuição da eficiência de floculação e que a tendência de equilíbrio entre K_A e K_B ocorreu nos primeiros minutos do processo. Nos ensaios de ruptura e refloculação, observou-se uma tendência de formação de flocos menores. Os valores de K_A e K_B encontrados para as duas metodologias são condizentes com os valores encontrados na literatura.

Palavras-chave: Floculação. Distribuição de tamanho de partícula. Ruptura. Refloculação. Constantes cinéticas de agregação e ruptura.

Oliveira, R. F. Obtaining the kinetic constants of aggregation and rupture of flocs obtained for water with high color. 122 p. MSc Dissertation, College of Civil Engineering, Federal University of Uberlândia, 2018.

ABSTRACT

Coagulation/flocculation is a process of great importance in the treatment of water for the public supply, being fundamental for the removal of the suspended particles. Determination of the coagulation pH x coagulant dosage pair and the knowledge of the size of the flakes are fundamental for a better flocculation efficiency and consequently of the treatment. In this sense, the present study sought to obtain the kinetic constants of aggregation and rupture through two different methodologies, using sodium aluminate as a coagulant in the treatment of water with high color (100 uH), simulated in Jartest bench equipment. The first stage of this work consisted of the construction of the coagulation diagram, with determination of the isoefficiency points in terms of the apparent color remaining in the water after sedimentation of the flakes. In the second stage of the work, the coagulation/flocculation processes, sedimentation, rupture and reflocculation of the flakes were simulated, followed by a system of acquisition and subsequent analysis of the flakes images, obtained by digital camera and laser light plane, for the construction of the curves of Particle Size Distribution (DTP) and obtaining its representative parameters. The DTP was distributed in 16 size classes, the first class being considered as representative of the primary particles. For floc formation, different values of mean velocity gradients (20, 30, 40 e 60 s⁻¹) and for flocculation times of 5, 10, 20, 30, 40 and 60 minutes were investigated. For flakes fractions, the gradients of 100 and 200 s⁻¹ were used, and after the fracture, the flakes were submitted to reflocculation at the times of 5, 10, 20, 30, 40 and 60 minutes. The results were evaluated based on the kinetics of flocculation through the aggregation constants (K_A) and rupture (K_B) and DTP, using the mean diameter of the flakes as control parameter. For both the methodology using the first-class particle image analysis technique and the classical methodology, which considers the apparent color remaining for indirect measurement of flocculation efficiency, it was generally observed that, with the increase of the gradient, there was a decrease in the flocculation efficiency and that the tendency of equilibrium between K_A e K_B occurred in the first minutes of the process. In the tests of rupture and reflocculation, a tendency of formation of smaller flakes was observed. The K_A e K_B values found for the two methodologies are consistent with the values found in the literature.

Keywords: Flocculation. Particle size distribution. Rupture. Reflocculation. kinetic constants of aggregation and rupture

SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

SÍMBOLOS

$Al_2(SO_4)_3$ = Sulfato de alumínio

H_2O = Água

$Al(OH)_3$ = Hidróxido de alumínio

$Fe(OH)_3$ = Hidróxido de Ferro

$F(d_p)$ = Função que define a frequência de distribuição de tamanho de partículas ($d_1, d_2, d_3...$)

$d(N)$ = Concentração do número de partículas em termos da variação incremental dos diâmetros das partículas ($d(d_p)$)

$d(d_p)$ = Variação incremental dos diâmetros das partículas

A = Coeficiente de densidade da equação de potência

d_p = Diâmetro da partícula

β = Coeficiente de inclinação da equação de potência

i = Partículas discretas de tamanho i

j = Partículas discretas de tamanho j

k = Partículas de tamanho k

$\beta(i, j)$ = Taxa de colisão entre as partículas i e j ($L^{-3}T$)

n_i = Número de partículas de tamanho i (L^{-3})

n_j = Número de partículas de tamanho j (L^{-3})

n_k = Número de partículas de tamanho k (L^{-3})

dn_k/dt = Variação do número de partículas k por tempo

d_1 = Tamanho médio dos flocos antes da quebra;

d_2 = Tamanho dos flocos após o período de quebra;

d_3 = Tamanho dos flocos após o recrescimento.

N_0 = Número inicial de partículas primárias antes da floculação após longo período de sedimentação (medido em termos de cor inicial da água – uH)

N = Número de partículas primárias após o tempo T de floculação e após longo período tempo de sedimentação (medido em termos de cor inicial da água – uH)

K_B = Constante cinética de ruptura (s)

K_A = Constante cinética de agregação

G = Gradiente médio de velocidade (T^{-1})

T = Tempo de floculação (s)

G_{mr} = Gradiente médio de velocidade de mistura rápida

T_{mr} = Tempo de mistura rápida

G_f = Gradiente médio de velocidade de floculação

G_r = Gradiente médio de velocidade de ruptura

T_r = Tempo de ruptura

T_{rf} = Tempo de refloculação

T_f = Tempo de floculação

N_0 = Taxa de encontros bem sucedidos em função da floculação ortocinética ($L^{-3} \cdot T^{-1}$)

α = Fator de eficiência da colisão (valores entre 0 e 1)

n = Número de partículas por unidade de volume ($M \cdot L^{-3}$)

d = Diâmetro da partícula (L)

Φ = Volume de flocos por unidade de volume da suspensão (-)

dn/dt = Taxa de desaparecimento de partículas primárias ($L^{-3} \cdot T^{-1}$)

K_A = Constante de agregação (-)

d_{fes} = Diâmetro estável do floco (L)

K_{fes} = Coeficiente relacionado à resistência do floco ($L \cdot T^{k_{fes}}$)

k_{fes} = Coeficiente que depende do modo de ruptura e da turbulência que resulta na ruptura

η = Microescala de turbulência de Kolmogoroff's

K_B = Constante de ruptura (T^{-1})

n_0 = Número de partículas primárias no tempo $t = 0$ (L^{-3})

N_aOH = Hidróxido de Sódio

HCl = Ácido clorídrico

d_F = Diâmetro de Feret ou diâmetro equivalente do floco (mm);

A_s = Área do floco representada na imagem (mm²)

V_s = Velocidade de sedimentação (cm/min)

ABREVIATURAS

uH = Unidade Hazen

pH = Potencial Hidrogeniônico

ml = Mililitro

mg = Miligrama

uT – Unidade de turbidez

cm = Centímetro

min = Minuto

s = Segundo

FF = Fator de força dos flocos

FR = Fator de recuperação dos flocos

g = Grama

l = Litro

h = Hora

AS = Aluminato de Sódio

bits = Dígitos binários (binary digit)

mW = Miliwatts

nm = Nanômetro

SIGLAS

DTP = Distribuição do Tamanho de Partículas

SHA = Substância Húmida Aquática

rpm = Rotação por minuto

FECIV = Faculdade de Engenharia Civil

UFU = Universidade Federal de Uberlândia

ETA = Estação de Tratamento de Água

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Diagrama de coagulação (típico) com o sulfato de alumínio para remoção de turbidez..... | 28 |
| Figura 2 - Desempenho da floculação, ruptura e refloculação, para diferentes rotações durante a ruptura..... | 36 |
| Figura 3 - Desempenho da floculação, ruptura e refloculação, para diferentes tempos de ruptura. A ruptura ocorreu à 400 rpm..... | 37 |
| Figura 4 - Aplicação da Equação 12 para os dados obtidos à velocidade de sedimentação de $0,5 \text{ cm.min}^{-1}$, $K_A = 2,74 \times 10^{-4} \pm 2,02 \times 10^{-6}$ e $K_B = 1,41 \times 10^{-6} \pm 8,76 \times 10^{-8}$ para intervalo de confiança de 95%. Os pontos em destaque correspondem aos valores de GT de 72.000 ... | 43 |
| Figura 5 - Fluxograma dos processos envolvidos na obtenção do diagrama de coagulação | 46 |
| Figura 6 - Fluxograma dos processos envolvidos no estudo do processo de floculação..... | 47 |
| Figura 7 - Fluxograma dos processos envolvidos na análise digital das imagens..... | 48 |
| Figura 8 - Esquema do aparato experimental (Jartest, Microcomputador, Câmera digital, Ponteiro Laser) | 55 |
| Figura 9 - Instalação experimental constituída de equipamento <i>Jartest</i> para realização de ensaios de coagulação/floculação/ruptura e refloculação, câmera digital NIKON, Ponteiro <i>Laser</i> e computador com programas computacionais específicos para aquisição e tratamento das imagens..... | 55 |
| Figura 10 – Régua graduada em centímetros como referência de medida para a calibração do sistema | 59 |
| Figura 11 - Função “ <i>Set Scale</i> ” utilizada para calibração da imagem..... | 60 |
| Figura 12 - Função “ <i>Set Measurements</i> ” e janela contendo os parâmetros de medição das partículas..... | 61 |
| Figura 13 - Função “ <i>Analyze Particles</i> ” para detecção e medição das partículas..... | 62 |
| Figura 14 - Parâmetros geométricos da seção transversal de uma partícula | 63 |
| Figura 15 - Diagrama de coagulação em relação a porcentagem de cor remanescente para velocidade de sedimentação de 5 cm.min^{-1} | 69 |
| Figura 16 - Diagrama de coagulação em relação a porcentagem de cor remanescente para velocidade de sedimentação de $2,5 \text{ cm.min}^{-1}$ | 70 |

| | |
|--|----|
| Figura 17 - Diagrama de coagulação em relação a porcentagem de cor remanescente para velocidade de sedimentação de $1,0 \text{ cm.min}^{-1}$ | 71 |
| Figura 18 - Imagens capturadas dos flocos durante a formação para G_f igual a 20 | 72 |
| Figura 19 - Imagens capturadas dos flocos durante a formação para G_f igual 20 s^{-1} e G_f igual 60 s^{-1} com tempo de floculação (T_f) de 60 minutos, após processamento no <i>ImageJ</i> | 73 |
| Figura 20 - Imagens capturadas dos flocos após a ruptura com G_r igual a 100 s^{-1} , para refloculação com G_f igual a 20 s^{-1} e G_f igual a 60 s^{-1} com tempo de floculação (T_f) de 60 minutos | 74 |
| Figura 21 - Imagens capturadas dos flocos após a ruptura com G_r igual a 100 s^{-1} , para refloculação com G_f igual a 20 s^{-1} e G_f igual a 60 s^{-1} com tempo de floculação (T_f) de 60 minutos, após processamento no <i>ImageJ</i> | 74 |
| Figura 22 - Imagens capturadas dos flocos após a ruptura com G_r igual a 200 s^{-1} , para refloculação com G_f igual a 20 s^{-1} e G_f igual a 60 s^{-1} com tempo de floculação (T_f) de 60 minutos | 75 |
| Figura 23 - Imagens capturadas dos flocos após a ruptura com G_r igual a 200 s^{-1} , para refloculação com G_f igual a 20 s^{-1} e G_f igual a 60 s^{-1} com tempo de floculação (T_f) de 60 minutos, após processamento no <i>ImageJ</i> | 76 |
| Figura 24 - Distribuição do tamanho de partículas obtidas para G_f de 20 s^{-1} com T_f de 60 min para a formação dos flocos | 77 |
| Figura 25 - Distribuição do tamanho de partículas obtidas para G_f de 60 s^{-1} com T_f de 20 min para a formação dos flocos | 78 |
| Figura 26 - Distribuição do tamanho de partículas obtidas para G_f de 20 s^{-1} com Trf de 60 min para a ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1} | 79 |
| Figura 27 - Distribuição do tamanho de partículas obtidas para G_f de 60 s^{-1} com Trf de 20 min para a ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1} | 79 |
| Figura 28 - Distribuição do tamanho de partículas obtidas para G_f de 20 s^{-1} com Trf de 60 min para a ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1} | 80 |
| Figura 29 - Distribuição do tamanho de partículas obtidas para G_f de 60 s^{-1} com Trf de 20 min para a ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1} | 80 |
| Figura 30 - Aplicação da Equação 12 para número de partículas de primeira classe, sendo $KA = 1,28 \times 10^{-3} \pm 1,49 \times 10^{-3}$ e $KB = 1,53 \times 10^{-5} \pm 2,03 \times 10^{-5}$ para intervalo de confiança de 95% e considerando a formação dos flocos | 87 |

| | |
|---|-----|
| Figura 31 - Aplicação da Equação 12 para número de partículas de primeira classe, sendo $KA = 1,63 \times 10^{-3} \pm 2,28 \times 10^{-3}$ e $KB = 2,45 \times 10^{-5} \pm 3,65 \times 10^{-5}$ para intervalo de confiança de 95% e ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1} | 88 |
| Figura 32 - Aplicação da Equação 12 para número de partículas de primeira classe, sendo $KA = 9,53 \times 10^{-4} \pm 1,67 \times 10^{-3}$ e $KB = 5,94 \times 10^{-6} \pm 1,06 \times 10^{-5}$ para intervalo de confiança de 95% e ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1} | 89 |
| Figura 33 - Aplicação da Equação 12 com os dados apresentados na Tabela 9, para intervalo de confiança de 95% e considerando a formação dos flocos | 92 |
| Figura 34 - Aplicação da Equação 12 com os dados apresentados na Tabela 10, para intervalo de confiança de 95%, considerando a ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1} | 93 |
| Figura 35 - Aplicação da Equação 12 com os dados apresentados na Tabela 11, para intervalo de confiança de 95%, considerando a ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1} | 94 |
| Figura 36 - Aplicação da Equação 12 para a velocidade de sedimentação considerada infinita (2 horas), sendo $KA = 7,44 \times 10^{-4} \pm 2,92 \times 10^{-5}$ e $KB = 1,31 \times 10^{-6} \pm 8,64 \times 10^{-8}$ para intervalo de confiança de 95% e para a formação dos flocos..... | 99 |
| Figura 37 - Aplicação da Equação 12 para a velocidade de sedimentação considerada infinita (2 horas), sendo $KA = 2,38 \times 10^{-3} \pm 1,96 \times 10^{-3}$ e $KB = 1,31 \times 10^{-5} \pm 1,62 \times 10^{-5}$ para intervalo de confiança de 95% e ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1} | 100 |
| Figura 38 - Aplicação da Equação 12 para a velocidade de sedimentação considerada infinita (2 horas), sendo $KA = 6,79 \times 10^{-4} \pm 5,71 \times 10^{-4}$ e $KB = 3,27 \times 10^{-6} \pm 2,84 \times 10^{-6}$ para intervalo de confiança de 95% e ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1} | 101 |
| Figura 39 - Aplicação da Equação 12 com os dados apresentados na Tabela 13, para intervalo de confiança de 95% e considerando a formação dos flocos | 103 |
| Figura 40 - Aplicação da Equação 12 com os dados apresentados na Tabela 14, para intervalo de confiança de 95%, considerando a ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1} | 104 |
| Figura 41 - Aplicação da Equação 12 com os dados apresentados na Tabela 15, para intervalo de confiança de 95%, considerando a ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1} | 105 |
| Figura 42 - Teste de comparação das médias de Tukey | 112 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Trabalhos realizados pelo grupo de pesquisa envolvendo o estudo de partículas por meio de análise digital de imagens..... | 19 |
| Tabela 2 – Constantes de agregação (KA) e ruptura (KB) encontradas na literatura..... | 44 |
| Tabela 3 - Parâmetros físicos para realização dos ensaios na construção dos diagramas de coagulação | 53 |
| Tabela 4 - Classes de tamanho das partículas..... | 77 |
| Tabela 5 – Relação da quantidade de partículas primárias pelo tempo de floculação para a formação dos flocos..... | 82 |
| Tabela 6 - Relação da quantidade de partículas primárias pelo tempo de floculação para a refloculação dos flocos após ruptura com gradiente de 100 s^{-1} | 82 |
| Tabela 7 - Relação da quantidade de partículas primárias pelo tempo de floculação para a refloculação dos flocos após ruptura com gradiente de 200 s^{-1} | 83 |
| Tabela 8 - Constantes cinéticas de agregação (KA) e ruptura (KB) obtidas pelo programa <i>Origin 2016</i> | 85 |
| Tabela 9 - Constantes Cinéticas de agregação (KA) e ruptura (KB) para a formação dos flocos obtidas pelo programa <i>Microsoft Excel®</i> | 85 |
| Tabela 10 - Constantes Cinéticas de agregação (KA) e ruptura (KB) para a ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1} , obtidas pelo programa <i>Microsoft Excel®</i> | 85 |
| Tabela 11 - Constantes Cinéticas de agregação (KA) e ruptura (KB) para a ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1} , obtidas pelo programa <i>Microsoft Excel®</i> | 86 |
| Tabela 12 - Constantes cinéticas de agregação (KA) e ruptura (KB) obtidas pelo programa <i>Origin 2016</i> | 96 |
| Tabela 13 - Constantes Cinéticas de agregação (KA) e ruptura (KB) para a formação dos flocos obtidas pelo programa <i>Microsoft Excel®</i> | 97 |
| Tabela 14 - Constantes Cinéticas de agregação (KA) e ruptura (KB) para a ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1} obtidas pelo programa <i>Microsoft Excel®</i> | 97 |
| Tabela 15 - Constantes Cinéticas de agregação (KA) e ruptura (KB) para a ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1} obtidas pelo programa <i>Microsoft Excel®</i> | 97 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 16 - Constantes cinéticas de agregação (KA) e ruptura (KB) obtidas pelo programa <i>Origin</i> 2016 pelas metodologias clássica e para análise por imagens..... | 107 |
| Tabela 17 - Constantes Cinéticas de agregação (KA) e ruptura (KB) para a formação dos flocos obtidas pelo programa <i>Microsoft Excel</i> ® pelas metodologias clássica e para análise por imagens..... | 108 |
| Tabela 18 - Constantes Cinéticas de agregação (KA) e ruptura (KB) para a ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1} obtidas pelo programa <i>Microsoft Excel</i> ® pelas metodologias clássica e para análise por imagens | 108 |
| Tabela 19 - Constantes Cinéticas de agregação (KA) e ruptura (KB) para a ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1} obtidas pelo programa <i>Microsoft Excel</i> ® pelas metodologias clássica e para análise por imagens | 109 |
| Tabela 20 - ANOVA com dois fatores | 111 |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| Agradecimentos | 3 |
| Resumo | 4 |
| ABSTRACT | 5 |
| SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS | 6 |
| Sumário | 14 |
| CAPÍTULO 1 | 16 |
| INTRODUÇÃO..... | 16 |
| 1.1 Introdução | 16 |
| 1.2 Objetivos | 22 |
| 1.2.1 Objetivos gerais | 22 |
| 1.2.2 Objetivos específicos..... | 22 |
| 1.3 Estrutura do trabalho..... | 22 |
| CAPÍTULO 2 | 24 |
| REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 24 |
| 2.1 Coagulação..... | 24 |
| 2.1.1 Mecanismos de Coagulação | 25 |
| 2.1.2 Diagrama de Coagulação..... | 27 |
| 2.2 Floculação | 29 |
| 2.3 Distribuição de Tamanho de Partículas (DTP) | 30 |
| 2.4 Ruptura e recrescimentos de flocos | 32 |
| 2.4.1 Cinética da Floculação – Equação Geral de Smoluchowsky e suas premissas .. | 38 |
| 2.4.2 Ruptura de flocos e o modelo clássico da cinética de floculação..... | 39 |
| CAPÍTULO 3 | 45 |
| MATERIAIS E MÉTODOS..... | 45 |
| 3.1 Materiais Utilizados..... | 48 |
| 3.2 Equipamentos | 49 |
| 3.3 Preparação da água de estudo..... | 50 |

| | |
|--|-----|
| 3.4 Procedimentos experimentais | 50 |
| 3.4.1 Elaboração do diagrama de coagulação/floculação | 51 |
| 3.4.2 Ensaio para determinação das constantes cinéticas de agregação e ruptura | 54 |
| CAPÍTULO 4 | 68 |
| RESULTADOS E DISCUSSÕES | 68 |
| 4.1 Resultados dos ensaios em reatores estáticos (<i>Jartest</i>) para confecção dos diagramas de coagulação | 68 |
| 4.1.1 Avaliação do diagrama de coagulação e da eficiência de remoção de cor para a velocidade de sedimentação de 5 cm.min ⁻¹ | 69 |
| 4.1.2 Avaliação do diagrama de coagulação e da eficiência de remoção de cor para a velocidade de sedimentação de 2,5 cm.min ⁻¹ | 70 |
| 4.1.3 Avaliação do diagrama de coagulação e da eficiência de remoção de cor para a velocidade de sedimentação de 1,0 cm.min ⁻¹ | 71 |
| 4.2 Processamento e análise das imagens digitais | 72 |
| 4.3 Obtenção dos parâmetros cinéticos em função do número de partículas da primeira classe de tamanho | 76 |
| 4.3.1 Determinação da DTP e separação das partículas da primeira classe de tamanho | 76 |
| 4.3.2 Obtenção das constantes cinéticas de agregação e ruptura a partir do número de partículas de primeira classe da DTP | 84 |
| 4.4 Obtenção das constantes cinéticas de agregação e ruptura a partir da consideração clássica de partículas primárias | 95 |
| 4.5 Comparação entre a metodologia clássica e a metodologia por análise de imagens para obtenção das constantes cinéticas de agregação e ruptura | 106 |
| 4.6 Análise de dados | 111 |
| CAPÍTULO 5 | 114 |
| Conclusão | 114 |
| Referências Bibliográficas | 116 |

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

As águas naturais contêm grande parte dos elementos vitais para manter a vida, constituindo, portanto, fonte essencial para o desenvolvimento humano. Por outro lado, elas também podem conter substâncias e organismos prejudiciais à saúde, devendo ter concentrações reduzidas para fins de abastecimento público.

Atualmente, a qualidade da água dos rios vem se tornando cada vez pior, dificultando e encarecendo seu tratamento. Essa piora na qualidade se dá devido a vários fatores, como a industrialização, a degradação da natureza provocada pelo crescimento populacional dos centros urbanos, a falta de controle do lançamento de resíduos nos rios, dentre outros. Além disso, a substituição das matas ciliares por plantações agrícolas, visando a ampliação da área de cultivo e um aumento nos lucros, aumenta a vulnerabilidade do solo à erosão, transportando uma variedade de componentes químicos, físicos e biológicos para os cursos d'água.

Desse modo, diante da escassez e qualidade desse recurso, é necessário que se tenha um aperfeiçoamento contínuo das técnicas utilizadas no tratamento de água e esgoto, propiciando condições adequadas para o abastecimento público.

A coagulação e a floculação são processos empregados para auxiliar a remoção de impurezas nas águas, tais como algas, areia, argila, resíduos domésticos e industriais, compostos orgânicos, dentre outras. Estas impurezas, por apresentarem carga negativa, permanecem suspensas e dispersas no meio se suas características não forem alteradas. Assim, segundo Di Bernardo e Dantas (2005), o fenômeno da coagulação é caracterizado pela desestabilização da dispersão coloidal, obtida pela redução das forças de repulsão entre as partículas de cargas negativas, por meio da adição de produto químico apropriado. Tais

produtos são compreendidos, geralmente, por sais de ferro ou de alumínio, que são adicionados em unidades de mistura rápida. Já na etapa da floculação, ocorrem interações entre as impurezas desestabilizadas na coagulação e formação de precipitados de metal, buscando-se a agregação entre elas e a formação de flocos maiores que possam ser removidos em etapas seguintes, através da filtração, flotação ou sedimentação. A agitação lenta promove um aumento da probabilidade de colisões entre as partículas, para posterior formação dos flocos. De acordo com o tamanho dos flocos, as forças de cisalhamento geradas pela agitação podem causar a sua ruptura. Consequentemente, a agregação e a ruptura ocorrem simultaneamente (VOLTAN, 2007).

Libânio (1995) observou que diversos trabalhos experimentais mostram nítida redução da eficiência da floculação com o contínuo aumento do período de agitação. Sendo assim, conforme Voltan (2007), durante a floculação, os flocos atingem o seu tamanho máximo a partir do qual passa a prevalecer o mecanismo de ruptura, de forma que o aumento do tempo de floculação tende a reduzir as dimensões dos flocos e a eficiência da floculação.

Os poluentes presentes em águas de abastecimento público e águas de esgoto são partículas caracterizadas por uma série de propriedades que influenciam o seu comportamento na água e a sua remoção, tais como tamanho, forma, densidade, carga de superfície, velocidade de sedimentação e porosidade (LAWLER, 1997) que dão origem a uma distribuição de tamanho de partículas única. De acordo com Lawler (1997), as unidades de coagulação e floculação são projetadas para promover mudanças na distribuição de tamanho das partículas. Logo, a otimização de seus parâmetros operacionais deve ser realizada com o objetivo de se obter distribuições de tamanho de partículas adequadas às técnicas de separação utilizadas a jusante (sedimentação, flotação, filtração, dentre outros) (SANTOS et al., 2004).

Neste sentido, a DTP pode ser utilizada como medida de desempenho da coagulação e floculação da água, e traduz os efeitos dos choques, agregação e ruptura dos flocos (ZHANG, 2011). Ela depende, dentre outros fatores, do gradiente médio de velocidade e do tempo de exposição das partículas a este gradiente quando analisada na floculação, e pode ser definida com base no número, massa, diâmetro, área superficial e/ou volume das partículas.

O atual estudo está inserido em uma linha de pesquisa desenvolvida por um grupo de pesquisadores de diversos níveis. Os estudos foram iniciados em meados de 2000 e atualmente encontra-se bastante consolidada, abarcando análises de diversos parâmetros nas etapas de clarificação de água para tratamento, conforme a Tabela 1.

Neste contexto, o presente trabalho pretende avaliar os efeitos da ruptura e recrescimento dos flocos na remoção de cor aparente originada pela presença de ácido húmico na água. Para tanto, será feita a obtenção das constantes cinéticas de agregação e ruptura através de duas metodologias distintas, através da análise digital de imagens e utilizando-se a metodologia clássica proposta por Bratby et al. (1977).

Tabela 1 - Trabalhos realizados pelo grupo de pesquisa envolvendo o estudo de partículas por meio de análise digital de imagens

| Período | Autor (es) | Nível de Pesquisa | Objetivo | Trabalhos Publicados |
|-------------------|--|---|---|--|
| 2001 a 2004 | Prof. Dr. Rodrigo Braga Moruzzi | Doutorado | Estudo de partículas e microbolhas por meio da análise de imagem digital em estação de tratamento em escala piloto. | Moruzzi et al. (2004); Moruzzi (2005); Moruzzi e Reali (2007); Moruzzi e Reali (2010). |
| 2012 a 2015 | Prof. Dr. Marcelo de Júlio, Prof. Dr. Rodrigo Braga Moruzzi, Prof. Dr. John Gregory, Prof. Dr. Luiza Cintra Campos | Projeto de Pesquisa em parceria com Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), University College of London (UCL) e UNESP outorgado e financiado pelo edital FAPESP/SABESP | Implementação de sistema de monitoramento contínuo de partículas flocculentas em estações de tratamento que empregam coagulação e floculação. | Moruzzi et al. (2016); Moruzzi et al. (2017). |
| 2013 a 2014 | Ma. Pamela Moreno | Mestrado | Aplicação da lama vermelha no tratamento de água e emprego de técnica dedicada de análise de imagem no desempenho da floculação. | Moreno, Moruzzi e Conceição (2013); Moreno (2014); Moreno et al. (2015); Moreno et al. (2016). |
| 2014 a 2015 | Prof. Dr. André Luiz de Oliveira | Pós-doutorado | Estudo de partículas flocculentas e monitoramento contínuo da floculação. | Oliveira et al. (2014); Oliveira et al. (2015a); Oliveira et al. (2015b); Oliveira et al. (2016). |

(continua)

| Período | Autor (es) | Nível de Pesquisa | Objetivo | Trabalhos Publicados |
|-------------------|---------------------------------------|---------------------------------|---|--|
| 2013 a 2017 | Me. Pedro Augusto Grava da Silva | Iniciação científica e mestrado | Avaliação da resistência, refloculação e geometria não euclidiana no tratamento de água. | Silva (2016); Silva (2017). |
| 2015 a 2017 | Me. Luan Serafim Mendes Gonçalves | Mestrado | Análise da evolução do diâmetro fractal de agregados formados na floculação de água de baixa turbidez utilizando técnicas de obtenção e tratamento de imagem digital. | Gonçalves (2017). |
| 2015 a 2017 | Me. Ricardo Henrique de Andrade Dutra | Mestrado | Obtenção de parâmetros cinéticos de floculação utilizando técnicas de obtenção e tratamento de imagem digital. | Dutra (2017) |
| 2015 a 2017 | Me. Yuri Cardoso Mendes | Mestrado | Análise da evolução da Distribuição do Tamanho de Partículas na floculação de água de baixa turbidez. | Mendes (2017) |
| 2015 a 2017 | Juliana Carvalhinho Bull | Iniciação Científica | Investigação de parâmetro da floculação, utilizando o monitoramento contínuo da floculação por dispersão de luz. | Büll, Silva e Moruzzi (2016); Büll (2017). |

(continua)

| Período | Autor (es) | Nível de Pesquisa | Objetivo | Trabalhos Publicados |
|-------------------|--|--------------------------|---|---|
| 2016 a 2017 | Adolfo Freitas Terra Silva | Iniciação Científica | Avaliação da Distribuição de Tamanho de Partículas em água com cor aparente elevada empregando técnica de análise de imagens. | Silva (2017). |
| 2016 a 2017 | Thaís de Almeida | Iniciação Científica | Investigação da eficiência de separação sólido-líquido no tratamento de águas de abastecimento monitorado por análise de imagem e dispersão de luz. | Almeida (2017) |
| 2016 a 2018 | Me. Alessandra da Silva Oliveira | Mestrado | Avaliação da morfologia e da distribuição do tamanho de partículas para pontos distintos do diagrama de coagulação/floculação | Oliveira (2018); Oliveira et al. (2018). |
| 2016 a 2018 | Me. Marcelo Vandemberg Barbosa Borges | Mestrado | Avaliação da eficiência de remoção de cor em função da distribuição de tamanho dos flocos e no fator de força | Borges (2018). |

Fonte: Autor (2018).

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivos gerais

Este trabalho apresenta como principal objetivo a obtenção das constantes cinéticas de agregação e ruptura através de duas metodologias distintas, para água com cor elevada (100 ± 5 uH) utilizando o aluminato de sódio como coagulante.

1.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Obtenção das constantes cinéticas de agregação e ruptura utilizando-se a metodologia clássica, para diferentes gradientes de floculação antes e depois da quebra dos flocos;
- Obtenção das constantes cinéticas de agregação e ruptura utilizando-se análise de imagens da floculação, para diferentes gradientes de floculação antes e depois da quebra dos flocos;
- Comparação entre os valores obtidos nas duas metodologias.

1.3 Estrutura do trabalho

No Capítulo 1 do presente trabalho, consta uma breve introdução sobre a coagulação e floculação, bem como sobre os objetivos gerais e específicos da pesquisa e a estrutura do trabalho.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre coagulação, floculação, distribuição de tamanho de partículas (DTP), ruptura e recrescimento dos flocos.

No Capítulo 3, elucida-se os materiais e os detalhes sobre todos os procedimentos realizados para a obtenção do diagrama de coagulação, assim como os procedimentos para obtenção e

tratamento das imagens adquiridas durante as etapas de formação, ruptura e recrescimento dos flocos e obtenção das constantes cinéticas de agregação e ruptura dos flocos.

O Capítulo 4, por sua vez, expõe os resultados obtidos nos ensaios, tais como: par de valores de pH de coagulação x dosagem de coagulante, imagens dos flocos para a determinação das suas características morfológicas e determinação da distribuição de tamanho de partículas, obtenção das constantes cinéticas.

Por fim, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões acerca dos resultados encontrados nos ensaios realizados.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, são apresentados conceitos básicos sobre coagulação, floculação, e distribuição de tamanho de partículas (DTP). É apontada, ainda, a importância das etapas de coagulação e floculação no tratamento convencional de águas de abastecimento. Por fim, são apresentados aspectos relacionados à ruptura e recrescimento dos flocos.

2.1 Coagulação

O tratamento convencional da água, composto de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção, é o mais utilizado, pois é capaz de deixar a água de grande parte dos mananciais com condições potáveis. Porém, os custos envolvidos e a confiabilidade na operação e manutenção podem inviabilizar o uso de determinados mananciais como fonte para abastecimento.

De acordo com a qualidade de determinada água a ser tratada e suas relações com o meio ambiente, há determinadas tecnologias para que o tratamento seja realizado de forma eficiente (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

As impurezas encontradas na água, como argila, bactérias, substâncias húmicas, dentre outras, possuem cargas negativas, o que impede a sua aproximação, permanecendo suspensas no meio se suas características não forem alteradas. Com o objetivo de realizar a clarificação dessas águas, deve-se realizar seu tratamento, iniciando com a coagulação (AMIRTHARAJAH, 1982).

Segundo Odegaard (1979), o processo de formação e separação dos flocos pode ser dividido em três etapas: coagulação/precipitação, floculação e separação (sedimentação, flotação ou filtração).

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), o fenômeno da coagulação é caracterizado pela desestabilização da dispersão coloidal, obtida pela redução das forças de repulsão entre as partículas de cargas negativas, por meio da adição de produto químico apropriado. Estes produtos são geralmente os sais de ferro ou de alumínio, que são adicionados em unidades de mistura rápida.

De acordo com Voltan (2007), a coagulação afeta o comportamento das partículas em um sistema natural por meio da dosagem e tipo de coagulante, pH, intensidade de mistura e concentração das partículas com o intuito de promover a hidrólise do coagulante e, por fim, desestabilizar as impurezas (processo químico) presentes na água a ser tratada.

2.1.1 Mecanismos de Coagulação

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), atualmente considera-se a coagulação como a atuação individual, ou a combinação de quatro mecanismos distintos: compressão da dupla camada elétrica; adsorção e neutralização de cargas; varredura; e adsorção e formação de pontes. O predomínio de um deles está relacionado a alguns fatores, entre os quais: valor do pH de coagulação, do coagulante usado e sua dosagem, características da qualidade da água, da carga e da concentração das partículas (O' MELIA, 1972).

- **Compressão da dupla camada elétrica:** ocorre a desestabilização das partículas coloidais por meio da adição de íons de carga contrária. Di Bernardo e Dantas (2005), mostraram que a desestabilização de um coloide por um eletrólito indiferente ocorre em decorrência de interações eletrostáticas: íons de mesma carga são repelidos e íons de carga contrária são atraídos pelos coloides, e quanto maior a carga do íon positivo, menor a quantidade requerida para a coagulação.

Segundo Pavanelli (2001), neste mecanismo, pode-se citar como exemplo o encontro de água doce de rios com pequena força iônica que, ao desaguar o seu efluente e misturar-se com a água no mar, promove a formação de depósitos neste encontro.

- **Adsorção e neutralização de cargas:** ocorre interações entre coagulante-coloide, coagulante-solvente e coloide-solvente ao adicionar o coagulante na dispersão coloidal.

Di Bernardo e Dantas (2005) citam que o mecanismo de adsorção e neutralização de cargas deve ser utilizado quando o tratamento é realizado por meio de uma das tecnologias da filtração direta, de forma que não há necessidade da produção de flocos para posterior sedimentação ou flotação, mas de partículas desestabilizadas que ficarão retidas no interior do meio filtrante.

Esta desestabilização é causada pelo coagulante em dosagens bem inferiores às do mecanismo da dupla camada.

- **Varredura:** neste mecanismo, de acordo com Di Bernardo e Dantas (2005), dependendo da quantidade adicionada de coagulantes (como os sais metálicos cloreto férrico ou sulfato de alumínio), do pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons presentes na água, poderá ocorrer a formação de precipitados, como o hidróxido metálico $Al(OH)_3$ ou $Fe(OH)_3$. Se a quantidade suficiente de sal metálico for adicionada, grandes quantidades de flocos do hidróxido metálico são formadas e, à medida que sedimentam, “varrem” a água contendo partículas coloidais (ODEGAARD, 1978).

Pavanelli (2001) cita que os flocos resultantes deste processo são maiores do que aqueles formados quando se utiliza o mecanismo de adsorção e neutralização, resultando em velocidades de sedimentação maiores.

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005) o mecanismo de varredura é muito utilizado em estações de tratamento que possuem floculação e sedimentação (ou flotação) antes da filtração rápida.

- **Adsorção e formação de pontes:** segundo Di Bernardo e Dantas (2005), é caracterizada por envolver a utilização de polímeros de grandes cadeias moleculares que servem de ponte entre a superfície à qual estão aderidos e outras partículas. Este mecanismo possui o objetivo de reduzir as dosagens de coagulantes e conferir maior densidade ao floco.

Por meio dos mecanismos citados, as partículas se unem por sucessivas colisões até darem origem a flocos cuja velocidade de formação depende do tamanho das partículas em relação ao estado de agitação do líquido, bem como da concentração das mesmas e de seu grau de desestabilização, permitindo, assim, que as colisões sejam eficazes para produzir aderência (ARBOLEDA, 1992¹ apud MORENO, 2014).

2.1.2 Diagrama de Coagulação

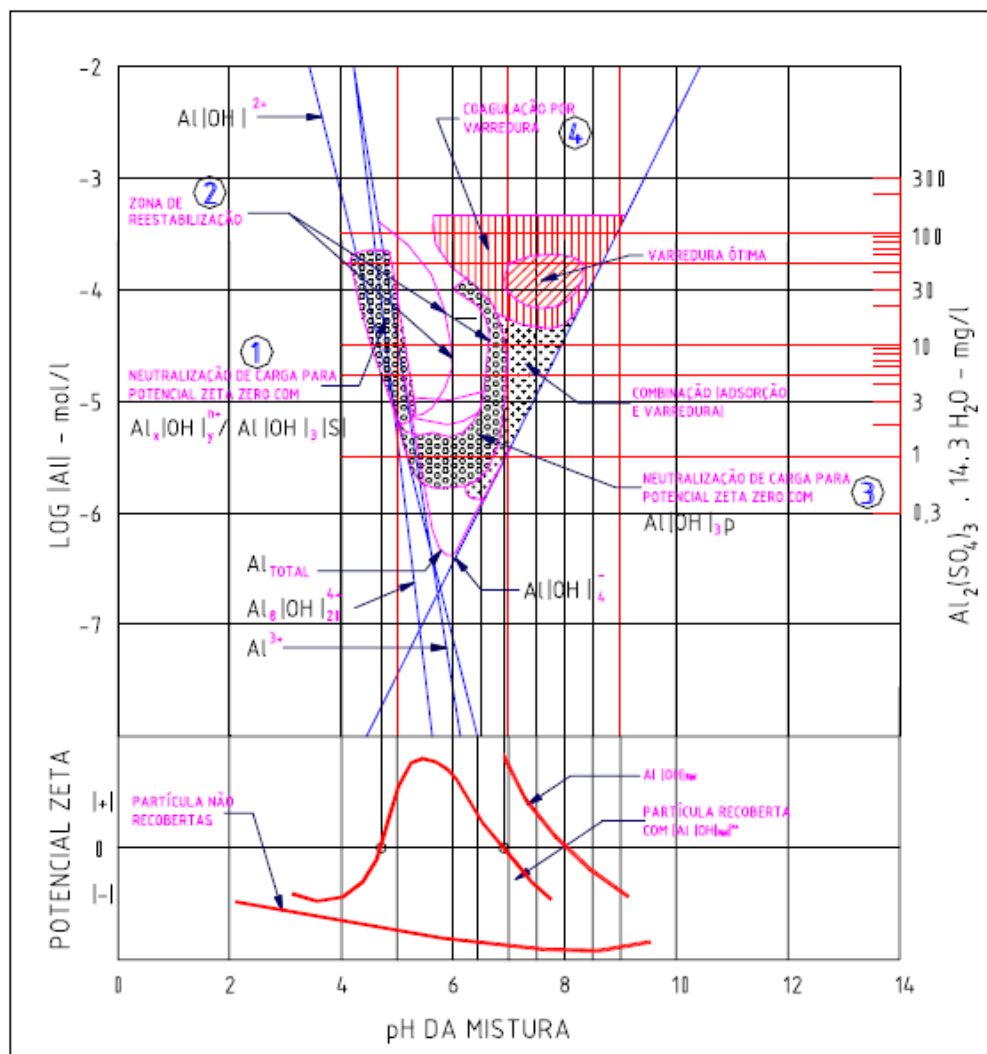
O diagrama de coagulação é uma ferramenta capaz de prever as condições químicas em que determinada coagulação pode ocorrer, possibilitando definir o melhor valor de pH e concentração do coagulante para remoção de cor e turbidez (ARBOLEDA, 1992; AMIRTHARAJAH; O'MELIA, 1990).

Amirtharajah e Mills (1982) desenvolveram o diagrama de coagulação para o sulfato de alumínio (Figura 1), considerando dosagens de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14,3 H_2O$ versus pH da mistura. Pode-se notar regiões distintas para diferentes mecanismos de coagulação já citados, seja na varredura, na absorção e neutralização de cargas, ou na combinação de ambas.

Para Voltan (2007), não há dosagem ótima de coagulante, tampouco pH de coagulação ótimo. Mas existe um par de valores “dosagem de coagulante x pH de coagulação” apropriado para cada situação, levando-se em conta a necessidade de utilização de acidificante ou alcalinizante, os custos dos produtos químicos, a turbidez remanescente desejada, dentre outros. Em relação ao par de valores, PAVANELLI (2001) reforça a importância de se construir o diagrama de coagulação para cada água de estudo e, assim, definir as regiões de maior remoção de turbidez.

¹ ARBOLEDA, J. **Teoría y Practica de la Purificación Del Agua**. In: Asociación Colombiana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental – ACODAL, 1992, Colombia, 684p.

Figura 1 - Diagrama de coagulação (típico) com o sulfato de alumínio para remoção de turbidez



Fonte: Amirtharajh (1989).

Assim como já citado anteriormente, o mecanismo de varredura é muito utilizado em estações de tratamento que possuem floculação e sedimentação (ou flotação) antes da filtração rápida, e os flocos resultantes deste processo são maiores do que aqueles formados quando se utiliza o mecanismo de adsorção e neutralização, resultando em velocidades de sedimentação maiores.

2.2 Floculação

Na etapa da floculação, ocorrem interações entre as impurezas desestabilizadas na coagulação e os precipitados do metal, buscando-se a agregação entre elas e a formação de flocos maiores que possam ser removidos em etapas seguintes, através da filtração, flotação ou sedimentação. A agitação lenta das partículas promove um aumento da probabilidade de colisões entre elas, para posterior formação dos flocos. De acordo com o tamanho dos flocos, as forças de cisalhamento geradas pela agitação podem causar a sua ruptura. Consequentemente, a agregação e a ruptura ocorrem simultaneamente (VOLTAN, 2007).

De acordo com Bratby (1981), para a determinação dos coeficientes de agregação e ruptura na floculação, são realizados ensaios de coagulação, floculação e sedimentação por um longo tempo para condições otimizadas da mistura rápida e diferentes tempos de agitação e de gradiente de velocidade de floculação. A partir dos resultados obtidos, podem ser construídas as curvas de eficiência de remoção em função do tempo de floculação, para cada gradiente de velocidade estudado.

Britto (1998) observou que em um estudo para a determinação dos coeficientes de agregação e de ruptura, à medida que o tempo de sedimentação é aumentado, os valores de agregação aumentaram e o valores de ruptura diminuíram.

Libânio (1995) observou que diversos trabalhos experimentais mostram nítida redução da eficiência da floculação com o contínuo aumento do período de agitação. Sendo assim, conforme Voltan (2007), durante a floculação, os flocos atingem o seu tamanho máximo e, a partir deste momento, ocorre o prevalecimento do mecanismo de ruptura, de forma que o aumento do tempo de floculação tende a reduzir as dimensões dos flocos, bem como a eficiência da floculação.

A floculação baseia-se em dois mecanismos: adesão e transporte. Segundo Santos et al. (2004), a adesão está relacionada às cargas superficiais das partículas, que devem ser alteradas durante a coagulação para que os choques sejam efetivos. Já o transporte refere-se à agitação introduzida ao meio e pode ser dividido em: interação pericinética (movimento

Browniano), interação ortocinética (movimento do fluido) e sedimentação diferenciada. Na interação pericínética, a movimentação errática das partículas, causada pela energia térmica, favorece sua colisão; na interação ortocinética, o gradiente de velocidade, tanto no escoamento laminar quanto no turbulento, provoca o encontro das partículas; e na sedimentação diferenciada, as partículas com diferentes velocidades de sedimentação podem se encontrar. De acordo com Santos et al. (2004), no tratamento de água de abastecimento, as dispersões coloidais apresentam partículas relativamente grandes, dificultando a interação pericínética, sendo, neste caso, insignificante quando comparada às interações ortocinética e sedimentação diferenciada.

Para otimização dos parâmetros de mistura rápida e floculação, após a escolha dos pares de valores de pH de coagulação versus dosagem de coagulante no diagrama de coagulação, fixam-se os parâmetros da floculação e, posteriormente, com variação dos parâmetros de mistura rápida e velocidade de sedimentação, obtém-se os valores de otimização de mistura rápida. Tendo os parâmetros dosagem do coagulante, pH de coagulação, gradiente médio de velocidade e tempo de mistura rápida, procede-se aos ensaios de otimização da floculação, apresentando-se assim o melhor cenário para o tratamento de determinada água. (BRITO, 1998; DI BERNARDO; DANTAS, 2005; VOLTAN, 2007).

2.3 Distribuição de Tamanho de Partículas (DTP)

De acordo com Lawler (1997), as unidades de coagulação e floculação são projetadas para promoverem mudanças na distribuição de tamanho das partículas. O autor ainda afirma que muitos dos poluentes presentes em água ou esgoto são ou serão transformados em partículas antes da remoção final. Logo, a otimização de seus parâmetros operacionais deve ser realizada objetivando a obtenção de distribuições de tamanho de partícula adequadas às técnicas de separação utilizadas a jusante (sedimentação, flotação, filtração, dentre outros) (SANTOS et al., 2004).

As partículas presentes no esgoto sanitário e na água bruta possuem caráter heterogêneo, podendo ser representadas por gráficos ou funções de distribuição de tamanho de partículas que, ao serem acompanhadas ao longo dos floculadores, poderiam fornecer informações para

uma melhor compreensão dos fenômenos que envolvem a floculação. (KOBLEK; BOLLER, 1997; LAWLER, 1997; THOMAS et al., 1999, SANTOS et al., 2004).

Os poluentes presentes em águas de abastecimento público e águas de esgoto são partículas caracterizadas por uma série de propriedades, como: tamanho, forma, densidade, carga de superfície, velocidade de sedimentação e porosidade, que influenciam o seu comportamento na água e a sua remoção (LAWLER, 1997). Essas propriedades dão origem a uma distribuição de tamanho de partículas.

Assim, surge como ferramenta potencial para o aprimoramento da etapa de concepção e de projeto de unidades de separação sólido-líquido, o conhecimento das características físicas dos sólidos presentes no meio líquido (SANTOS et al., 2004). Tchobanoglous² (1995) apud Moruzzi et al. (2016) descrevem a caracterização física das partículas, como a distribuição de tamanho (DTP), como a próxima fronteira do conhecimento, além de uma promissora ferramenta para projeto e operação de sistemas de tratamento.

Segundo Crittenden et. al (2005), a distribuição da frequência do número de partículas $F(d)$ pode ser expressa como a concentração do número de partículas, dN , no que diz respeito à fração incremental no tamanho das partículas, $d(dp)$, representada pela Equação (1):

$$F(d_p) = \frac{d(N)}{d(d_p)} \quad \text{Equação 1}$$

Sendo:

$F(d_p)$ = função que define a frequência de distribuição de tamanho de partículas (d_1, d_2, d_3, \dots);

$d(N)$ = concentração do número de partículas em termos da variação incremental dos diâmetros das partículas ($d(d_p)$);

$d(d_p)$ = variação incremental dos diâmetros das partículas.

² TCHOBANOGLIOUS, G. **Particle size characterization: the next frontier.** *Journal of Environmental Engineering*, ASCE. v.121, n.12, p. 844-845, 1995.

Os autores ainda apresentam que a frequência de distribuição de partículas em águas naturais aumenta com a diminuição do diâmetro da partícula, enquanto que a distribuição do volume aumenta com o aumento do tamanho e que, normalmente, segue a equação de distribuição em forma de potência (Equação 2).

$$\frac{dN}{d(d_p)} = A(d_p)^{-\beta} \approx \frac{\Delta N}{\Delta(d_p)} \quad \text{Equação 2}$$

Sendo:

A = coeficiente de densidade da equação de potência;

d_p = diâmetro da partícula;

β = coeficiente de inclinação da equação de potência.

Para determinação dos coeficientes A e β , representativos da forma de distribuição do tamanho das partículas, aplica-se Log em ambos os lados da Equação (2) ou realiza-se sua integração.

Neste sentido, a DTP pode ser utilizada como medida de desempenho da coagulação e floculação da água, traduzindo os efeitos de choques, agregação e ruptura dos flocos (ZHANG, 2011). Ela depende, dentre outros fatores, do gradiente médio de velocidade e do tempo de exposição das partículas a este gradiente quando analisada na floculação, e pode ser definida com base no número, massa, diâmetro, área superficial e/ou volume das partículas.

2.4 Ruptura e recrescimentos de flocos

A coagulação é caracterizada pela adição do coagulante e agitação intensa, com o intuito de promover a desestabilização das impurezas presentes na água. Já a floculação ocorre logo após a coagulação e tem por finalidade promover o crescimento dos flocos por meio do encontro ortocinético das partículas, submetidas a uma agitação lenta, formando flocos e promovendo o seu crescimento. Com o aumento do tamanho dos agregados, forças

cisalhantes podem ocasionar na ruptura dos mesmos. Consequentemente, a agregação e ruptura ocorrem simultaneamente, conforme já citado anteriormente.

Para Voltan (2007), a desagregação é decorrente da atuação de forças de cisalhamento sobre os flocos, ocasionadas pela energia dissipada durante a floculação, e da diferença de pressão em lados opostos de flocos relativamente grandes, provocando sua fragmentação.

De acordo com Yukselen e Gregory (2002), o aumento da agitação, em poucos segundos, causa a ruptura em flocos de tamanhos reduzidos e, ao retomar para a condição anterior, os flocos são capazes de se reformarem e voltarem a crescer. Para Yukselen e Gregory (2004b), isso acontece porque as interações entre as partículas são fenômenos físicos (forças eletrostáticas ou de Van der Waals), e não existe nenhuma razão para os flocos não se formarem novamente após o seu rompimento.

Através de um monitoramento dinâmico do tamanho dos flocos, Yukselen e Gregory (2002, 2004a, 2004b) realizaram estudos verificando que o recrescimento dos flocos levados à ruptura é limitado e que a ruptura dos flocos não é totalmente reversível, pois estes não atingem o tamanho inicial quando as condições de agitação retornam àquelas da floculação. A reversibilidade da ruptura dos flocos depende da intensidade e do tempo da agitação.

Segundo Jarvis et al. (2005a), os flocos quebram em seus pontos fracos, e, portanto, quando são reagrupados, tendem a formar estruturas mais estáveis e compactas. Estas estruturas são a causa do limitado tamanho dos flocos no recrescimento.

Voltan (2007) estudou os efeitos da ruptura e da refloculação na sedimentação dos flocos para água preparada com caulinita (turbidez de 100 uT) e coagulada com sulfato de alumínio através de ensaios em reatores estáticos (em equipamento de jarteste). O autor concluiu que a ruptura, em poucos segundos, prejudicou a remoção dos flocos por sedimentação. Quanto maior o gradiente médio de velocidade na ruptura, pior foi a eficiência de remoção por sedimentação, mesmo após a refloculação. A refloculação, mesmo nos primeiros minutos, diminuiu a turbidez remanescente do sobrenadante se comparada a logo após a ruptura.

O autor concluiu também que, quanto menor o gradiente médio de velocidade durante a refloculação, menores foram os valores de turbidez remanescente obtidos. Apenas para velocidades de sedimentação, gradiente de velocidade de ruptura e gradiente de velocidade de refloculação menores ou iguais a 2,5 cm.min⁻¹, 75 s⁻¹ e 15 s⁻¹, respectivamente, foi possível obter sobrenadante com valores de turbidez remanescente similares aos encontrados inicialmente, sem ruptura.

Jarvis et al. (2006) também chegaram à conclusão, em seu trabalho, de que os flocos estudados apresentaram capacidade limitada de recrescimento após a ruptura dos mesmos. Observaram, também, que os flocos rompidos com diâmetro mais próximo aos anteriores à ruptura possuíam maior resistência. (JARVIS et al., 2005b).

Para Bratby et al. (1977), o gradiente de velocidade induzido no líquido está diretamente relacionado ao contato de partículas em um determinado momento. No entanto, quanto maior for o gradiente de velocidade, menor será o tamanho do floco final devido a uma quebra contínua dos flocos maiores. Por isso, para um determinado gradiente de velocidade, haverá um tempo de floculação limitante além do qual os flocos não mostrarão crescimento adicional. Quanto menor for o gradiente de velocidade, mais tempo será necessário para alcançar o tamanho ideal do floco, entretanto, o tamanho final do floco será maior.

Segundo Jarvis et al. (2005), a capacidade de recrescimento dos flocos pode acarretar em uma melhor eficiência no processo subsequente, ou seja, a remoção dos flocos. Os flocos desagregados, por apresentarem maior contato entre si, facilitam a etapa de recrescimento.

Yukselen e Gregory (2004a) compararam a ruptura relativa e o recrescimento de diferentes sistemas floculados através da utilização de fatores de força (FF) e recuperação dos flocos (FR), que podem ser calculados como descrito nas Equações 3 e 4, respectivamente.

$$Fator\ Força = \frac{d_1}{d_2} \cdot 100 \quad \text{Equação 3}$$

$$Fator\ Recuperação = \frac{d_3 - d_2}{d_1 - d_2} \cdot 100 \quad \text{Equação 4}$$

Em que:

d_1 = tamanho médio dos flocos antes da quebra;

d_2 = tamanho dos flocos após o período de quebra;

d_3 = tamanho dos flocos após o recrescimento.

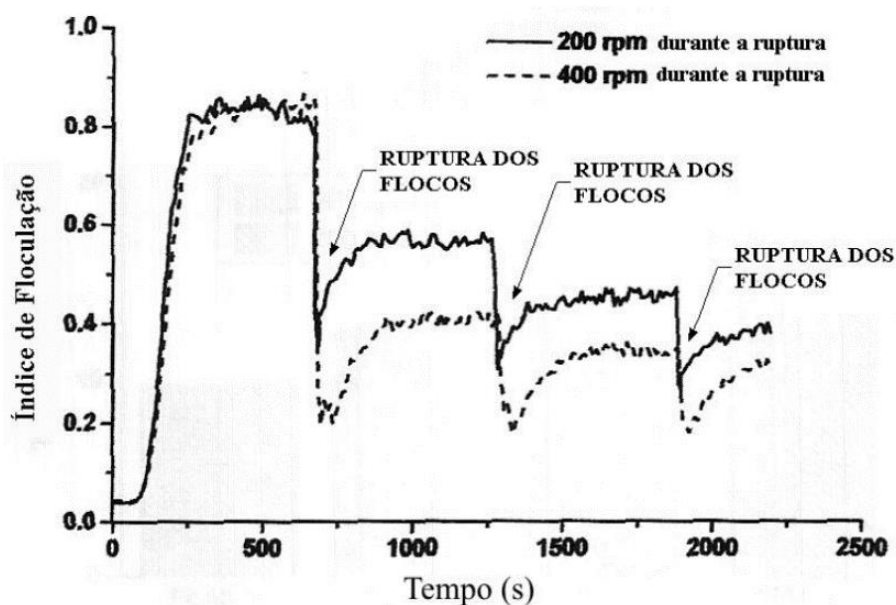
Um Fator Força elevado indica flocos que possuem maior capacidade de resistir ao cisalhamento e, portanto, devem ser considerados mais fortes que os de uma suspensão de Fator Força inferior. De maneira análoga, o aumento do Fator Recuperação retrata flocos com melhor capacidade de recrescimento após sofrer cisalhamento.

Constantino (2008), por meio de ensaios em reatores estáticos (em equipamento de jarteste), estudou os efeitos da ruptura e da refloculação na sedimentação dos flocos para diferentes velocidades de sedimentação. Para isto, foi utilizada uma água com cor verdadeira de 100 uH, preparada com substância húmica aquática (SHA), e coagulada com sulfato de alumínio e cloreto férrico. Durante o estudo, foram realizadas, para os dois coagulantes, as etapas de coagulação, mistura rápida, floculação, ruptura ($G = 50, 100$ e 150 s^{-1}) e refloculação ($G = 10$ e 20 s^{-1}). O autor observou que, na sedimentação, sem a ocorrência de ruptura, o cloreto férrico teve um desempenho superior ao sulfato de alumínio, principalmente em velocidades de sedimentação mais altas. Já na ruptura, a remoção dos flocos por sedimentação foi prejudicada em poucos segundos. Quanto maior o gradiente de velocidade na ruptura, maiores foram os valores de cor aparente remanescente, mesmo após a refloculação, se comparada logo após a ruptura. Assim, pode-se afirmar que o gradiente médio de velocidade exerce significativa influência na velocidade de sedimentação dos flocos, mesmo após a refloculação. Deste modo, a refloculação depende do gradiente médio de velocidade durante a ruptura dos flocos, do tempo de agitação, do gradiente médio de velocidade de refloculação, dentre outros fatores.

De acordo com Moruzzi e Oliveira (2013), a eficiência da floculação em um sistema contínuo depende do número de câmaras em série e do gradiente médio de velocidade (G) aplicado nessas câmaras, que podem ser fixas ou com redução de forma gradual. O emprego de elevados gradientes médios de velocidade impossibilita a operação com um sistema de alta eficiência, uma vez que aumenta a quebra dos flocos.

Yukselen e Gregory (2002), através de reatores estáticos e do monitoramento óptico dinâmico do tamanho dos flocos, estudaram uma água coagulada, floculada por 10 minutos e, a partir deste instante, submetida à ruptura e refloculação diversas vezes. Na Figura 2, apresentam-se os resultados dos ensaios realizados para dois gradientes de ruptura, respectivos a rotações das paletas de 400 e 200 rpm. Observa-se que a ruptura se mostrou mais pronunciada para a maior agitação. Os autores concluíram que: flocos formados se rompem em poucos segundos quando a intensidade da agitação aumenta; retornando às condições de agitação anteriores, observa-se o recrescimento dos flocos até um tamanho limitado, menor do que o tamanho encontrado anteriormente; o recrescimento se mostrou mais limitado para agitação mais intensa; e que, desta forma, nota-se que a irreversibilidade da ruptura dos flocos é parcial.

Figura 2 - Desempenho da floculação, ruptura e refloculação, para diferentes rotações durante a ruptura

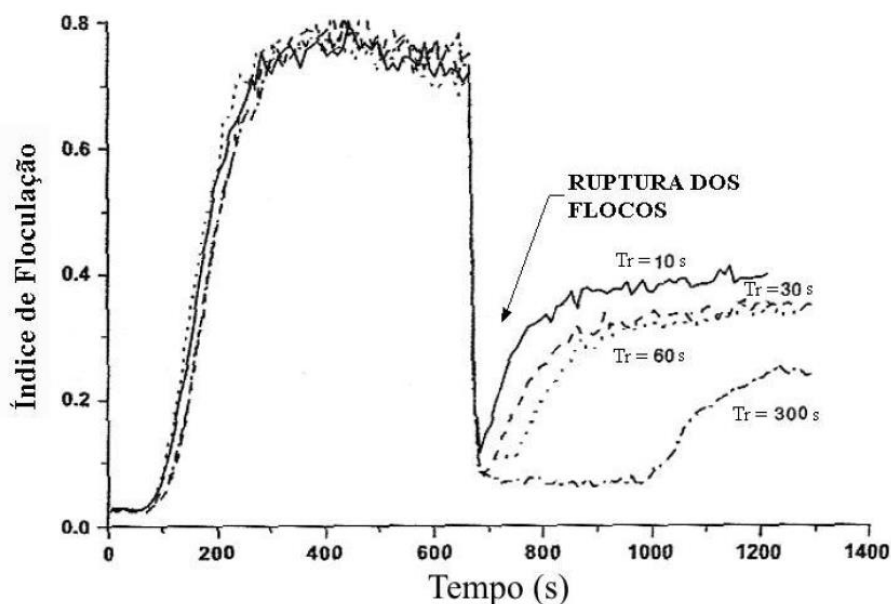


Fonte: Yukelsen e Gregory (2002).

Yukelsen e Gregory (2004a), através de ensaios em reatores estáticos e utilizando o mesmo monitoramento óptico dinâmico, estudaram a ruptura e recrescimento dos flocos para diversos coagulantes a base de alumínio e a influência do tempo de agitação relativo à ruptura dos flocos. Para isso, durante os ensaios, após os 10 minutos de floculação, a rotação das paletas aumentava de 50 para 400 rpm, permanecendo nesta rotação durante tempos

variados entre 5 e 300 s. Após este tempo, a rotação retornava a 50 rpm. Os resultados destes ensaios podem ser observados na Figura 3. Foi possível observar que os flocos, durante a refloculação, não retornaram às condições iniciais.

Figura 3 - Desempenho da floculação, ruptura e refloculação, para diferentes tempos de ruptura. A ruptura ocorreu à 400 rpm



Fonte: Yukelsen e Gregory (2004a).

Neste trabalho, os autores concluíram que, retornando às condições de floculação inicial, flocos previamente rompidos voltam a crescer, entretanto, o recrescimento foi limitado, ou seja, o tamanho dos flocos foi menor quando comparada com a condição inicial. O recrescimento se mostrou mais limitado para agitação mais intensa, assim como de maior duração.

Segundo Jarvis et al. (2005a), a ruptura dos flocos ocorre em pontos fracos, portanto, quando se reagrupam, tendem a formar estruturas mais estáveis e compactas. Estas estruturas compactas são a causa do limitado tamanho dos flocos durante o recrescimento. Isto ocorre porque as ligações químicas se quebram durante a ruptura e, assim, sítios de ligação que estavam disponíveis antes da desagregação ficam indisponíveis. Os autores também concluíram que as ligações físicas têm maior capacidade de serem refeitas após a ruptura dos flocos.

2.4.1 Cinética da Floculação – Equação Geral de Smoluchowsky e suas premissas

Pode-se dizer que o trabalho pioneiro de Smoluchowsky, desenvolvido em 1917, tratou das primeiras teorias a respeito da cinética da floculação e este se tornou a base principal da maioria dos trabalhos subsequentes envolvendo a modelagem da cinética do processo de floculação (THOMAS et al., 1999). A equação básica (Equação 5) desenvolvida por Smoluchowski (1917) é apresentada a seguir:

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} \beta(i, j) \cdot n_i \cdot n_j - \sum_{i=1}^{\infty} \beta(i, k) \cdot n_i \cdot n_k \quad \text{Equação 5}$$

Sendo:

i = partículas discretas de tamanho i ;

j = partículas discretas de tamanho j ;

k = partículas de tamanho k ;

$\beta(i, j)$ = taxa de colisão entre as partículas i e j ($L^{-3}T$);

$\beta(i, k)$ = taxa de colisão entre as partículas i e k ($L^{-3}T$);

n_i = número de partículas de tamanho i (L^{-3});

n_j = número de partículas de tamanho j (L^{-3});

n_k = número de partículas de tamanho k (L^{-3});

dn_k/dt = variação do número de partículas k por tempo.

Dada a complexidade das equações diferenciais resultantes de sua equação geral, Smoluchowsky postulou seis premissas de simplificação, listadas a seguir (MORUZZI e OLIVEIRA, 2013; THOMAS; JUDD; FAWCETT, 1999):

- 1) A eficiência das colisões é única para todas as partículas;
- 2) O escoamento é laminar;
- 3) As partículas são monodispersas (mesmo tamanho);
- 4) Não ocorre ruptura/quebra dos flocos formados;

- 5) As partículas são esféricas e assim permanecem após a colisão;
- 6) As colisões ocorrem apenas entre duas partículas.

No decorrer dos anos, as premissas apresentadas por Smoluchowsky foram estudadas e diversas modificações foram propostas aos parâmetros apresentados na Equação 5. No entanto, a floculação é um processo complexo e um modelo matemático universal ainda está longe de ser uma realidade prática (THOMAS; JUDD; FAWCETT, 1999).

2.4.2 Ruptura de flocos e o modelo clássico da cinética de floculação

Atualmente, sabe-se que uma das premissas adotadas por Smoluchowsky, que aborda a não ocorrência de ruptura dos flocos formados durante o processo de floculação, não corresponde à realidade.

Diversos autores desenvolveram modelos matemáticos para modelar a ruptura de flocos durante o processo de floculação. Entretanto, apesar de diversos trabalhos recentes no estudo da cinética de floculação, o modelo proposto por Argaman e Kaufman (1970), utilizado em Bratby et al. (1977), ainda é muito utilizado em avaliações mais profundas do processo de floculação (CRITTENDEN et al., 2012; MORUZZI; OLIVEIRA, 2013; THOMAS; JUDD; FAWCETT, 1999). Admitindo-se que o fator de adesão para a floculação ortocinética é α , e que as partículas primárias possuem o mesmo tamanho ($d_i = d_j = d$) e o mesmo número ($n_i = n_j = n$), é possível determinar a taxa de encontros bem-sucedidos, que levam a agregação, em função da floculação ortocinética, conforme a Equação 6 (DI BERNARDO; BOTARI; SAGOBAL-PAZ, 2005).

$$N_0 = \alpha \cdot \frac{1}{6} \cdot n^2 \cdot (2 \cdot d)^3 \cdot G \quad \text{Equação 6}$$

sendo que,

N_0 = taxa de encontros bem-sucedidos em função da floculação ortocinética ($L^{-3} \cdot T^{-1}$);

α = fator de eficiência da colisão (valores entre 0 e 1);

n = número de partículas por unidade de volume ($M \cdot L^{-3}$);

d = diâmetro da partícula (L);

G = gradiente médio de velocidade (T^{-1}).

Considerando que os flocos formados no processo de floculação são esferas perfeitas, a fração volumétrica dos mesmos é definida pela Equação 7.

$$\Phi = \frac{\pi}{6} \cdot d^3 \cdot n \quad \text{Equação 7}$$

sendo que,

Φ = Volume de flocos por unidade de volume da suspensão (-);

Admitindo-se que um encontro bem-sucedido, que resulta em agregação, é decorrente do desaparecimento de duas partículas primárias, pode-se escrever a Equação 8.

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{4 \cdot \alpha \cdot \Phi}{\pi} \cdot n \cdot G = K_A \cdot n \cdot G \quad \text{Equação 8}$$

em que,

dn/dt = Taxa de desaparecimento de partículas primárias ($L^{-3} \cdot T^{-1}$);

K_A = Constante de agregação (-).

Ainda, segundo os autores, a ruptura de flocos pode ocorrer através de dois fatores principais: Erosão superficial de partículas primárias presentes nos flocos, provocada pelo arraste da água atuando por intermédio das forças de cisalhamento na superfície dos flocos, sob condição de escoamento turbulento; Fragmentação de flocos, cuja ocorrência se dá por diferenças de pressão dinâmica em lados opostos dos flocos, deformando-os e posteriormente fragmentando-os. Ademais, segundo Argaman e Kaufman (1970), os processos de agregação e ruptura ocorrem simultaneamente, entrando em equilíbrio quando as condições iniciais não são alteradas. Desta forma, conforme apresenta Parker et al.³ (1972)

³ PARKER, D.S.; KAUFMAN, W.J.; JENKINS, D. **Floc breakup in turbulent flocculation process**. JSED Proc. ASCE, v. 96, n. AS 1, p.79, Feb. 1972.

apud Di Bernardo, Botari e Sagobal-Paz (2005), existe um diâmetro estável do floco, que pode ser calculado através da Equação 9.

$$d_{fes} = K_{fes} \cdot G^{k_{fes}} \quad \text{Equação 9}$$

sendo que,

d_{fes} = diâmetro estável do floco (L);

K_{fes} = coeficiente relacionado à resistência do floco ($L \cdot T^{k_{fes}}$);

k_{fes} = coeficiente que depende do modo de ruptura e da turbulência que resulta na ruptura (-).

O coeficiente k_{fes} assume diferentes valores dependendo da relação entre d_{fes} e a microescala de Kolmogoroff “ η ”. Conceitualmente, a microescala de Kolmogoroff delimita o tamanho do turbilhão que, por sua vez, divide a faixa de atuação dos mecanismos de transferência da energia cinética do escoamento turbulento. No caso de turbilhões inferiores a “ η ”, a energia cinética não é mais transferida entre os turbilhões, e sim dissipada como calor devido à ação de forças viscosas. (DI BERNARDO; BOTARI; SAGOBAL-PAZ, 2005; LETTERMAN; YIACOUMI, 2011; THOMAS; JUDD; FAWCETT, 1999). Parker et al.⁴ (1972) apud Di Bernardo e Dantas (2005), expressaram a taxa de produção de partículas primárias devido ao processo de ruptura dos flocos através da Equação 10, com $k_{fes} = 4$ para flocos maiores que a microescala de Kolmogoroff e $k_{fes} = 2$ para flocos menores.

$$\frac{dn}{dt} = K_B \cdot n_0 \cdot G^{K_{fes}} \quad \text{Equação 10}$$

sendo que,

K_B = constante de ruptura (T^{-1});

n_0 = número de partículas primárias no tempo $t = 0$ (L^{-3}).

⁴ PARKER, D.S.; KAUFMAN, W.J.; JENKINS, D. **Floc breakup in turbulent flocculation process**. JSED Proc. ASCE, v. 96, n. AS 1, p.79, Feb. 1972.

Argaman e Kaufman (1970), adotando $K_{fes} = 2$ para a Equação 10, e combinando-a com a Equação 8, apresentaram a expressão clássica utilizada na modelagem da cinética de floculação de suspensões coloidais, englobando simultaneamente os processos de agregação e ruptura (Equação 11).

$$\frac{dn}{dt} = -K_A \cdot n \cdot G + K_B \cdot n_0 \cdot G^2 \quad \text{Equação 11}$$

A partir da Equação 11, os autores derivaram uma equação para flocladores em série com gradientes de velocidade constantes e decrescentes (admitindo-se que as câmaras de floculação são reatores de mistura completa em série). Ainda segundo os autores, os valores de K_A e K_B deveriam ser obtidos em ensaios em escala piloto de escoamento contínuo. Tal fato dificultava a utilização do modelo devido ao custo envolvido e também ao tempo relativamente longo necessário à execução dos ensaios. Sendo assim, Bratby et al. (1977) propuseram que os valores de K_A e K_B devem ser constantes quando o número de câmaras tende ao infinito, ou seja, quando o comportamento dos reatores tende ao fluxo pistão (ou batelada). Desta forma, é possível aplicar a Equação 12 na análise de resultados de ensaios de *Jartest* (reatores do tipo batelada), quando o propósito é determinar as constantes cinéticas K_A e K_B .

Neste sentido, Bratby et al. (1977), por meio de ensaios com reatores estáticos, apresentaram a Equação 12 para determinação das constantes de agregação e ruptura.

$$\frac{N_0}{N} = \left[\frac{K_B}{K_A} G + \left(1 - \frac{K_B}{K_A} G \right) e^{-K_A G T} \right]^{-1} \quad \text{Equação 12}$$

sendo:

N_0 = Número inicial de partículas primárias antes da floculação após longo período de sedimentação (medido em termos de turbidez inicial da água – uT);

N = Número de partículas primárias após o tempo T de floculação e após longo período tempo de sedimentação (medido em termos de turbidez inicial da água – uT);

K_B = Constante cinética de ruptura (s);

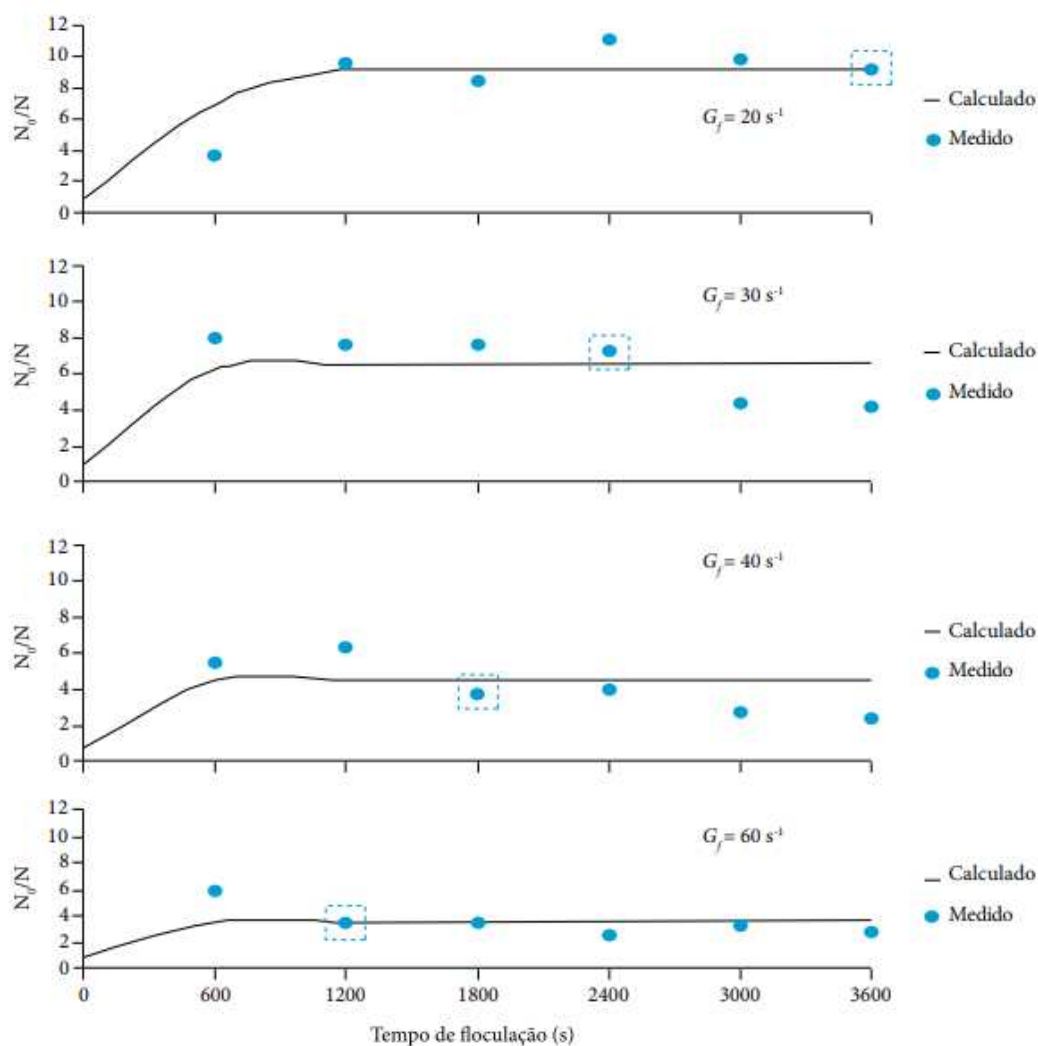
K_A = Constante cinética de agregação;

G = Gradiente de velocidade médio (s^{-1});

T = Tempo de floculação (s).

Moruzzi et al. (2016), fundamentado no modelo de Bratby et al. (1977), e realizando experimentos em escala de bancada, mostraram o desempenho da floculação para um faixa de valores de tempo de floculação (T_f) e gradiente médio de floculação (G) quando utilizado o sulfato de alumínio como coagulante, conforme ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Aplicação da Equação 12 para os dados obtidos à velocidade de sedimentação de $0,5 \text{ cm.min}^{-1}$, $K_A = 2,74 \times 10^{-4} \pm 2,02 \times 10^{-6}$ e $K_B = 1,41 \times 10^{-6} \pm 8,76 \times 10^{-8}$ para intervalo de confiança de 95%. Os pontos em destaque correspondem aos valores de GT de 72.000



Fonte: Moruzzi et al. (2016).

Observa-se que nos primeiros minutos de floculação, houve uma tendência de equilíbrio dinâmico, que é dependente do valor do gradiente de velocidade médio. Quanto maior o valor do gradiente, menor é a eficiência da remoção de turbidez, pois quanto maior for o valor de G maior é a quebra dos flocos, provocando a alteração das características dos agregados, resultando em um menor grau de eficiência da remoção de turbidez.

Nota-se então que, na Figura 4, para $G_f = 20 \text{ s}^{-1}$ e $T_f = 3.600 \text{ s}$, a eficiência de remoção de turbidez foi superior àquelas obtidas para os demais pares de valores.

Para Marques (2016), apesar de normalmente serem denominadas constantes, tanto K_A quanto K_B dependem diretamente das características físico-químicas do sistema, como nível de desestabilização das partículas coloidais e escala de turbulência (mistura). Desta forma, não é incomum encontrar essas constantes mencionadas na literatura especializada como coeficientes. Independentemente da nomenclatura adotada, deve-se ter sempre em mente que os valores de K_A e K_B são específicos para as características físico-químicas do sistema testado, e não devem ser utilizadas na avaliação de outros sistemas, mesmo que similares (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). A Tabela 2 apresenta alguns valores apresentados por Crittenden et al.⁵ (2012) apud Marques (2016) para as constantes K_A e K_B .

Tabela 2 – Constantes de agregação (K_A) e ruptura (K_B) encontradas na literatura

| Material | K_A | K_B | Autor |
|---|----------------------|----------------------|-----------------------------|
| Caulinita + Sulfato de alumínio | $4,5 \times 10^{-5}$ | $1,0 \times 10^{-7}$ | ARGAMAN e KAUFMAN (1970) |
| | $2,5 \times 10^{-4}$ | $4,5 \times 10^{-7}$ | BRATBY <i>et al.</i> (1977) |
| Partículas naturais + Sulfato de alumínio | $1,8 \times 10^{-5}$ | $0,8 \times 10^{-7}$ | ARGAMAN (1971) |

Fonte: CRITTENDEN *et al.* (2012) apud Marques (2016)

Pádua (1994) citam que é necessário aplicar velocidades de sedimentação coerentes com a escala real (entre 1 e 5 $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$), na determinação das constantes K_A e K_B , contrariando a

⁵ CRITTENDEN, J. C.; TRUSSEL, R. R.; HAND, D. W.; HOWE, K. J.; TCHOBANOGLOUS, G.; BOCHARDT, J. H.. **MWH's Water Treatment: Principles and Design**. 3ª ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012. 1901 p.

premissa de Bratby (1977), que aplicou velocidades de sedimentação não condizentes com a realidade da maioria das ETAs. Segundo Pádua (1994), este tempo subestima os valores dos gradientes de velocidade de floculação, visto que não retrata o que, de fato, ocorre nas ETAs, já que estas apresentam menores tempos de agitação em suas unidades. Pode haver, entretanto, um equívoco na interpretação do modelo uma vez que a premissa básica de Bratby (1977) está relacionada ao desaparecimento de partículas primárias e não à eficiência da sedimentação.

Brito (1998) realizou estudo para a determinação dos coeficientes de agregação e ruptura. Foi observado que os valores de agregação aumentaram e os valores de ruptura diminuíram em condições de maior tempo de sedimentação. Sendo assim, concluiu-se que tanto para a mistura rápida quanto para a floculação, a seleção dos valores de gradiente médio de velocidade e do tempo de agitação, que otimizam essas operações, é influenciada pela velocidade de sedimentação dos flocos.

CAPÍTULO 3

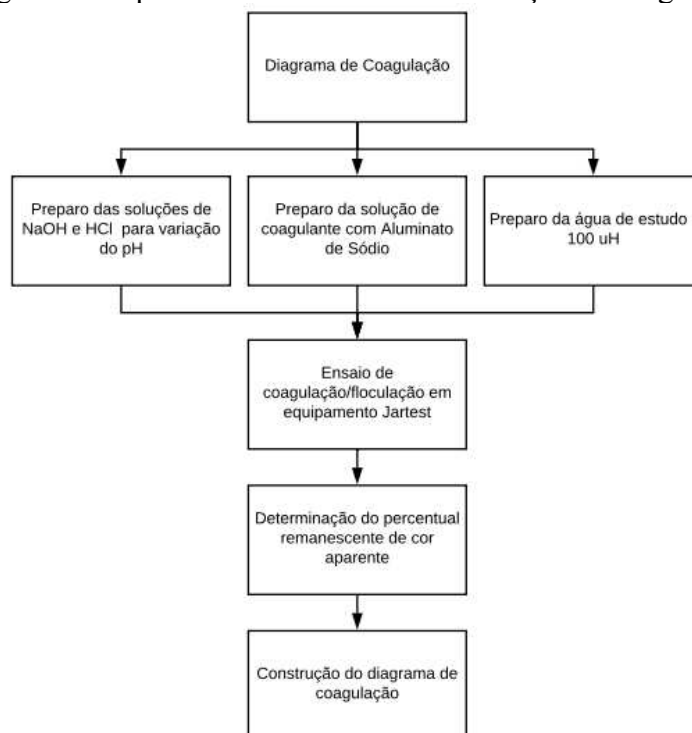
MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais, os equipamentos e a métodos utilizados para a realização do trabalho. O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia Civil (FECIV) na Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

Os fluxogramas das Figuras 5, 6 e 7 ilustram os processos executados para obtenção dos resultados do presente trabalho. O primeiro esquema (Figura 5) retrata os processos envolvidos na Fase 1 do trabalho, que consistiu na obtenção dos diagramas de coagulação. O segundo esquema (Figura 6) mostra a Fase 2 do trabalho, que retrata as atividades envolvidas para a obtenção das constantes cinéticas de agregação e ruptura. O terceiro

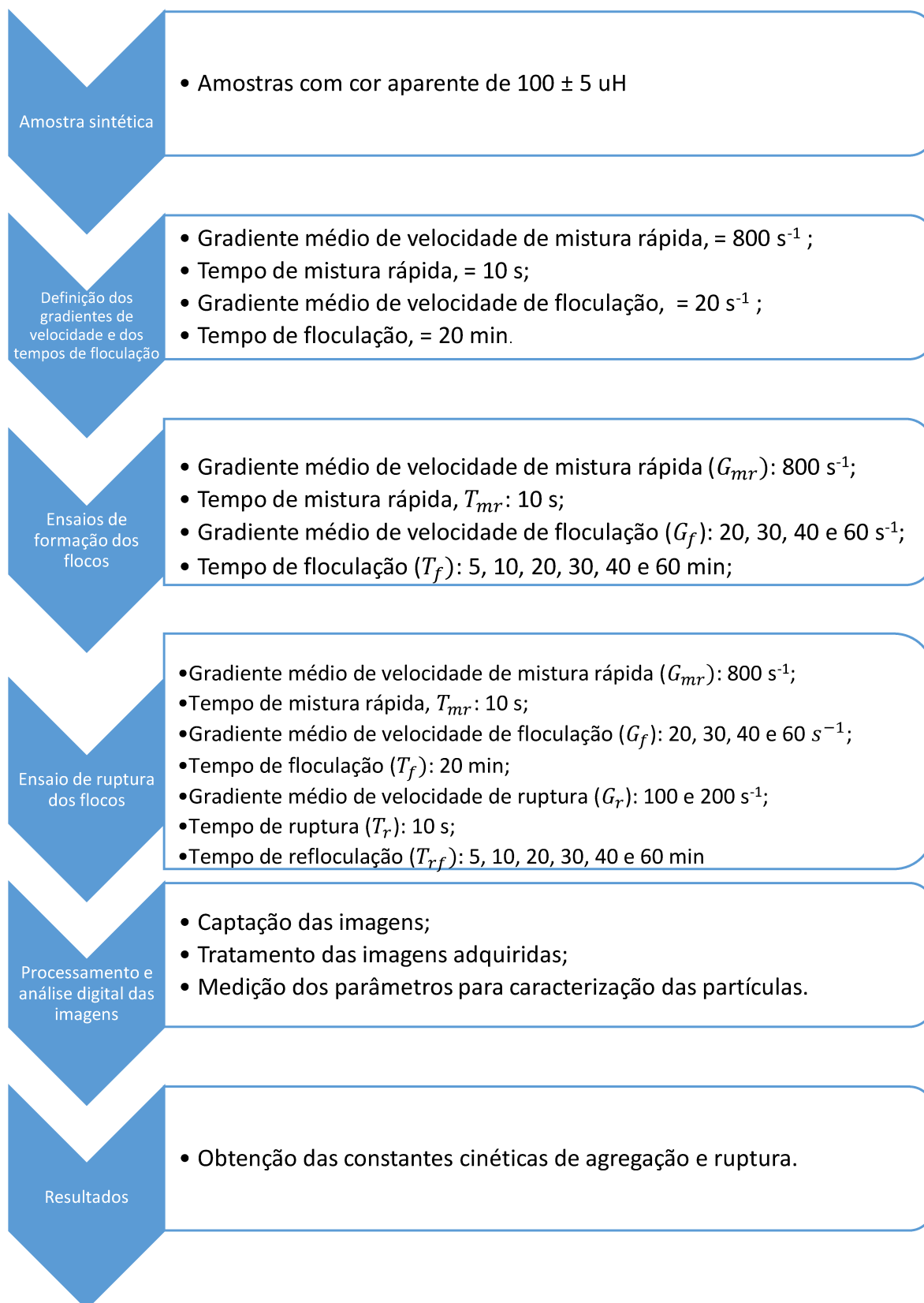
esquema (Figura 7) mostra as etapas envolvidas no processamento e na análise das imagens digitais, necessárias na Fase 2 do trabalho.

Figura 5 - Fluxograma dos processos envolvidos na obtenção do diagrama de coagulação



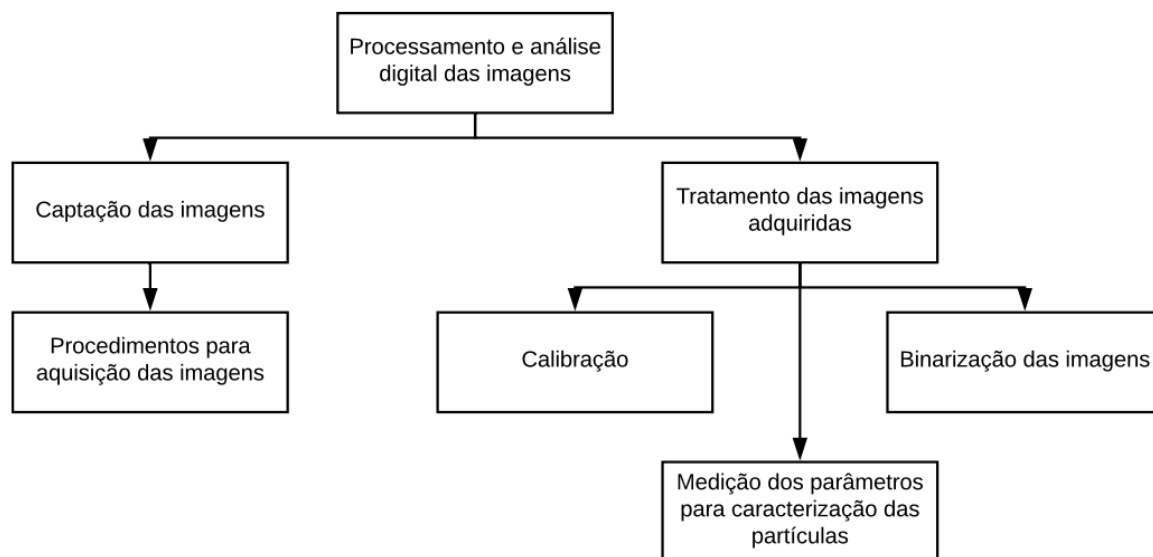
Fonte: Autor (2018).

Figura 6 - Fluxograma dos processos envolvidos no estudo do processo de floculação



Fonte: Autor (2018).

Figura 7 - Fluxograma dos processos envolvidos na análise digital das imagens



Fonte: Autor (2018).

3.1 Materiais Utilizados

O coagulante utilizado nesta pesquisa foi o aluminato de sódio líquido comercial, de caráter alcalino, denominado como SUN FLOC 40 AE pela Sun Produtos Químicos LTDA. De acordo com a empresa, este coagulante contém uma concentração de 44 a 50% de hidrato de alumínio e 24 a 27% de alcalinizante. O coagulante foi preparado em soluções com concentração final de $4,0 \text{ mg.l}^{-1}$ dos produtos comerciais.

Para correção de pH, foram utilizadas soluções de Hidróxido de Sódio, NaOH, a 0,1 e 0,5 M, e ácido clorídrico, HCl, a 0,1 e 0,5 M.

As soluções foram preparadas semanalmente com água deionizada.

As águas de estudo foram obtidas em laboratório a partir da solução de Ácido Húmico – ref. 53680 – 50G - Sigma - ALDRICH BRASIL LTDA - proporcionando cor à água. A água de estudo foi obtida em laboratório a partir da adição gradual da solução de ácido húmico à água deionizada, proporcionando uma cor aparente de $100 \pm 5 \text{ uH}$.

3.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados são descritos a seguir:

- Espectrofotômetro de leitura digital, modelo DR5000 da marca HACH, para medição de cor aparente;
- Potenciômetro modelo HI 8314 da marca HANNA INSTRUMENTS, com eletrodo combinado para medição do pH;
- Reatores estáticos de bancada, *Jartest*, da marca NOVA ÉTICA, com seis jarros com paletas giratórias e capacidade de 2 l cada, cuja rotação pode ser ajustada para obtenção de gradientes de velocidade entre 10 s^{-1} e 2000 s^{-1} . O equipamento conta também com dispositivos de coleta de amostras, localizados em um determinado ponto da altura dos jarros, possibilitando a coleta em diferentes velocidades de sedimentação dos flocos gerados nas etapas de coagulação e floculação;
- Deionizador de água, para remoção de compostos minerais dissolvidos na água de estudo, padronizando-a para a execução dos ensaios;
- Equipamentos diversos: cronômetro digital; vidrarias variadas, reservatório com capacidade de 250 l para armazenamento da água de estudo, e copos descartáveis de 50 ml de volume para efetuar as coletas;
- Câmera digital, NIKON, modelo D5500 – monitor 3,2 polegadas, LCD, resolução de 24,2 Megapixels, para aquisição das imagens dos flocos formados no processo de floculação;
- Ponteiro *laser*, utilizado como fonte de iluminação para o estabelecimento de um plano de luz, evidenciando as partículas formadas durante a captura das imagens;
- Programas computacionais: *Microsoft Office Picture Manager* para recorte das imagens capturadas; *ImageJ* para tratamento das imagens; *Camera Control Pro 2.0* utilizado no controle da câmera e disparo do obturador durante a aquisição de imagens; *Surfer 10* para interpolação de dados experimentais e elaboração do diagrama de coagulação; *Microsoft Excel®* para a realização de planilhas eletrônicas para tratamento de dados, construção de gráficos e obtenção das constantes cinéticas; programa *Origin 2016* para obtenção das constantes cinéticas.

3.3 Preparação da água de estudo

Inicialmente, a água da rede de abastecimento de Uberlândia foi submetida à purificação por deionização, de modo a padronizá-la durante a execução dos ensaios.

Foi preparada uma solução de ácido húmico, misturando-se $4,0 \pm 0,002$ g em 100 ml de água deionizada, seguida de uma agitação por um período de 15 minutos. Após um período mínimo de 1:30 h para sedimentação de partículas insolúveis, a solução passou por um processo de filtração simples para remoção das partículas que ainda permaneceram suspensas.

Dessa forma, a solução com ácido húmico foi cuidadosamente adicionada à água deionizada para o incremento de cor, de modo a conseguir cor aparente de 100 ± 5 uH, determinada por espectrofotometria.

Após o preparo da água bruta, foi medido o pH da água, a fim de se ter uma ideia da quantidade de ácido ou base a ser adicionada para a varredura do pH de 4 a 9 para a construção do diagrama de coagulação/floculação.

3.4 Procedimentos experimentais

A metodologia do presente trabalho aborda o estudo da floculação em água com cor elevada pela adição de ácido húmico, considerando diversas configurações relacionadas a esta etapa do tratamento, e também a análise da distribuição e morfologia dos flocos formados por meio de imagens para a determinação das relações entre as constantes cinéticas de agregação e ruptura dos flocos. Sendo assim, o trabalho foi dividido em duas etapas:

- Construção do diagrama de coagulação/floculação com determinação do ponto de isoeiciência em termos de cor remanescente da água após sedimentação dos flocos;
- Ensaios para determinação das constantes cinéticas de agregação e ruptura por meio de duas metodologias distintas: análise clássica por meio das condições de sedimentabilidade dos flocos para cada gradiente de velocidade médio e da relação

entre a cor inicial da água (N_0) e a cor remanescente da água tratada (N), sendo a eficiência de tratamento após sedimentação estabelecida em termos de N_0/N ; e a obtenção das constantes utilizando a técnica de análise de imagens, avaliadas de maneira direta ao analisar a maior quantidade de partículas observadas na primeira classe de tamanho (N_0), dentre todos os gradientes de floculação adotados, e a quantidade de partículas de primeira classe para cada tempo de floculação investigado (N), de todos os gradientes do estudo.

3.4.1 Elaboração do diagrama de coagulação/floculação

Com a finalidade de selecionar o par de valores pH de coagulação x dosagem de coagulante ótimo, foram realizados os experimentos em batelada para a construção do diagrama de coagulação para o aluminato de sódio, para que se possa dar sequência ao trabalho. Foi construído os diagramas de coagulação para as velocidades de sedimentação adotadas de 5 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$; 2,5 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ e 1 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$, e o mecanismo de coagulação adotado foi o de varredura.

O equipamento *Jartest* utilizado na realização dos ensaios possui um painel provido de um controlador digital, no qual é possível programar os ensaios a serem executados. Apesar do equipamento permitir a programação da rotação e do tempo de cada mistura, este procedimento foi realizado manualmente. O equipamento apresenta um gráfico em escala logarítmica que fornece a rotação (rpm) adequada para o gradiente de velocidade esperado, com ou sem a utilização de estator. No presente trabalho, não foi utilizado estator.

Sendo assim, os parâmetros de operação adotados foram: gradiente médio de velocidade de mistura rápida, $G_{mr} = 800 \text{ s}^{-1}$, tempo de mistura rápida, $T_{mr} = 10 \text{ s}$; gradiente médio de velocidade de floculação, $G_f = 20 \text{ s}^{-1}$ e tempo de floculação, $T_f = 20 \text{ min}$.

Os ensaios no equipamento estático foram feitos de acordo com a sequência e procedimentos descritos por Voltan (2007):

- Colocar porções de água bruta, mantida a temperatura constante, em cada um dos 6 jarros em sequência até completar 2 litros, de forma a homogeneizar a água em todos os jarros;
- Colocar os volumes correspondentes às dosagens do coagulante nas cubetas do equipamento. Colocar, com o auxílio de pipetas, os volumes correspondentes de acidificante ou alcalinizante dentro dos jarros. Ligar o aparelho, com as paletas abaixadas, com a rotação de 100 rpm, agitando a água dos jarros para misturar o acidificante ou alcalinizante antes de adicionar o coagulante;
- Ajustar a rotação para obter 400 rpm, de acordo com o gradiente de velocidade médio da mistura rápida (G_{mr}) adotado (800 s^{-1}), e acionar o cronômetro ao mesmo tempo em que é adicionado o coagulante. Logo após o tempo de mistura rápida (10 s), coletar amostra para medição do pH da água de coagulação, verificando se obteve os valores esperados;
- Após o tempo estabelecido para a mistura rápida (T_{mr}), reduzir a rotação do aparelho para o valor equivalente ao gradiente de velocidade médio de floculação (G_f) de 20 s^{-1} , correspondente a 35 rpm. Decorrido o tempo de floculação, $T_f = 20 \text{ min}$, desligar o aparelho;
- Com o aparelho desligado, erguer as paletas e coletar amostras nos tempos de coletas de 1 min e 24 s, 2 min e 48 s, e 7 min, para representar as velocidades de sedimentação de 5 cm.min^{-1} ; $2,5 \text{ cm.min}^{-1}$ e 1 cm.min^{-1} , respectivamente;
- Medir a cor aparente das amostras coletadas por espectrofotometria, para a construção dos diagramas de coagulação;
- Limpar os jarros do equipamento *Jartest*, com água corrente. Os frascos de coleta devem ser limpos com água corrente e enxaguados com água deionizada.

Os ensaios em batelada foram realizados de modo que, para uma mesma dosagem de coagulante e adicionando-se ácido ou base, possa-se obter diferentes valores de pH, varrendo uma faixa de 4 a 9, com variação de 0,5 em 0,5.

Para determinação das dosagens de coagulante foram realizadas soluções com Aluminato de Sódio (AS) com dosagens com intervalo de 0,5 ml de solução ($0 \text{ ml} \leq \text{AS} \leq 15 \text{ ml}$) e dosagens com intervalo de 1,0 ml de solução ($15 \text{ ml} \leq \text{AS} \leq 20 \text{ ml}$).

A partir da determinação da cor aparente nos tempos de sedimentação de 1 min e 24 s, 2 min e 48 s, e 7 min, correspondente às velocidades de sedimentação de 5 cm.min^{-1} , $2,5 \text{ cm.min}^{-1}$ e 1 cm.min^{-1} , respectivamente, foram construídos os diagramas de coagulação com aluminato de sódio para cada velocidade analisada, obtendo-se um valor de cor remanescente em função do par de valores pH de coagulação x dosagem de coagulante.

Desse modo, curvas de mesma cor aparente remanescente foram traçadas visando à obtenção de pontos cuja eficiência de remoção fosse a maior possível. Analisado o diagrama de coagulação gerado para as diferentes velocidades de sedimentação, selecionou-se os pares de valores pH de coagulação x dosagem de coagulante ótimos para posterior obtenção das constantes cinéticas de agregação e ruptura por meio de duas metodologias distintas.

O programa computacional *Surfer* 10 foi utilizado para a interpolação dos dados amostrados em laboratório pelo método de Krigagem, visando a estimativa de percentuais em pontos não amostrados e assim, sendo possível traçar as curvas de mesma eficiência de remoção, denominado diagrama de coagulação.

A Tabela 3 mostra os parâmetros físicos adotados para esta etapa do estudo.

Tabela 3 - Parâmetros físicos para realização dos ensaios na construção dos diagramas de coagulação

| Etapa | Parâmetros físicos | Valores |
|----------------|--------------------|---------------------------|
| Mistura Rápida | T_{mr} | 10 s |
| | G_{mr} | 800 s^{-1} |
| Floculação | T_f | 20 min |
| | G_f | 20 s^{-1} |
| Sedimentação | V_{s1} | 5 cm.min^{-1} |
| | V_{s2} | $2,5 \text{ cm.min}^{-1}$ |
| | V_{s3} | 1 cm.min^{-1} |

Fonte: Autor (2018).

3.4.2 Ensaios para determinação das constantes cinéticas de agregação e ruptura

Conforme ilustrado na Figura 6, os ensaios de simulação da floculação para fins da obtenção das constantes cinéticas, conforme as duas metodologias previstas neste trabalho, foram conduzidos para os gradientes médios de velocidade de floculação de 20, 30, 40 e 60 s^{-1} , de quebra iguais a 100 e 200 s^{-1} e de refloculação de 20, 30, 40 e 60 s^{-1} . Os tempos de floculação para os ensaios de sedimentação e concomitante obtenção de imagens foram de 5, 10, 20, 30, 40 e 60 minutos para cada um dos gradientes médios de velocidade tanto na floculação quanto na refloculação. Desta forma foi possível realizar a comparação das constantes obtidas por meio dos dois métodos, uma vez que a mesma situação de floculação foi observada nos dois casos.

3.4.2.1 Determinação do par de valor pH de coagulação x dosagem de coagulante

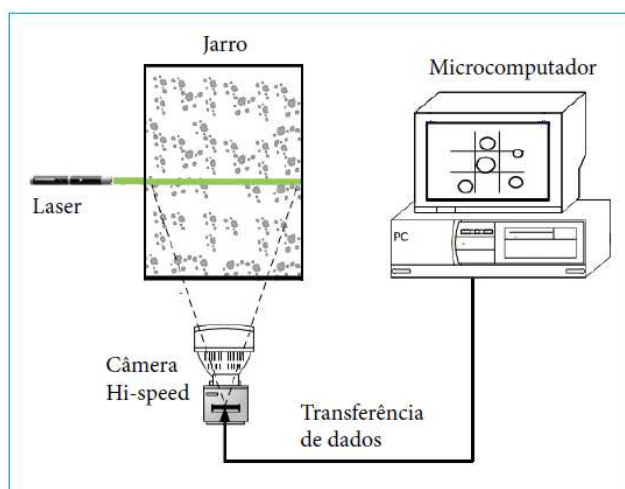
De posse do diagrama de coagulação para as três velocidades de sedimentação, foi selecionado par de valor pH de coagulação x dosagem de coagulante que proporcionou maior remoção de cor.

3.4.2.2 Instalações experimentais

A sequência do trabalho foi realizada no mesmo laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia Civil (FECIV) na Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

A montagem e as instalações dos equipamentos necessários para a realização dos ensaios propostos foram realizadas conforme o esquema apresentado por Moruzzi et al. (2016), apresentado na Figura 8.

Figura 8 - Esquema do aparato experimental (Jarrest, Microcomputador, Câmera digital, Ponteiro Laser)



Fonte: Moruzzi et al. (2016).

A montagem das instalações, juntamente com os equipamentos a serem utilizados, é apresentada na Figura 9. Para a captura das imagens, foi utilizada a câmera digital NIKON, modelo D5500, de 24,2 Megapixels, fixada sob um tripé, facilitando a aquisição das imagens.

Figura 9 - Instalação experimental constituída de equipamento *Jarrest* para realização de ensaios de coagulação/floculação/ruptura e refloculação, câmera digital NIKON, Ponteiro *Laser* e computador com programas computacionais específicos para aquisição e tratamento das imagens



Fonte: Autor (2018).

Para o processamento e estudo das imagens, a câmera NIKON, modelo D5500, foi conectada a um computador com o programa computacional *Camera Control Pro 2* versão 2.26.0 instalado. Por meio deste programa, foram feitos os ajustes de resolução da imagem,

velocidade de captura e frequência, sendo que foi programada a captura de 4 fotos a cada clique no mouse do computador. Além deste, foi instalado o programa *ImageJ* para o tratamento das imagens adquiridas.

Como fonte de iluminação, foi utilizado um *laser* com potência nominal de 98.000 mW, comprimento de onda verde de 532 nm e espessura aproximada de 2 mm. O mesmo foi colocado sobre um tripé, para dar estabilidade ao plano de luz que corta o jarro, de espessura aproximada de 2 mm.

As leituras dos valores de pH de coagulação e cor aparente remanescente (uH) das amostras coletadas nos ensaios de coagulação/floculação foram realizadas respectivamente por meio de um espectrofotômetro de leitura digital, modelo DR5000 da marca HACH, e por um potenciômetro modelo HI 8314 da marca HANNA INSTRUMENTS, com eletrodo combinado.

3.4.2.3 Aquisição das imagens

Para a aquisição das imagens buscou-se minimizar interferências da luz natural do ambiente. Para isso, o aparato experimental foi montado em uma sala fechada, sendo que, no momento da aquisição das fotos, a luz artificial do ambiente era desligada, proporcionando as mesmas condições para todas as fotos. Além disso, a iluminação proporcionada pelo feixe do *laser* foi posicionada de maneira que os objetos que passassem pelo foco possuísem nível de brilho mais acentuado que os demais.

Ao início de cada ensaio, foi obtida uma imagem para calibração, necessária para a conversão das medidas de *pixels* em milímetros, visando o conhecimento da distância entre dois pontos. Sendo assim, utilizou-se uma régua graduada em centímetros como referência de medida, posicionada na frente da câmera. Em seguida, o foco da câmera foi ajustado manualmente fixando-o na régua de calibração, e uma imagem da mesma foi fotografada. Por fim, a régua foi retirada sem alterar o foco para que as partículas fossem capturadas no mesmo plano focal.

As imagens dos flocos foram capturadas nos 10 segundos finais dos tempos de floculação, à uma taxa de 4 fotos por segundo (na resolução máxima da câmera fotográfica), ou seja, foram obtidas e avaliadas 40 fotos a cada momento de aquisição pré-estabelecido.

Assim, a metodologia abordada para a aquisição de imagens foi baseada nos trabalhos realizados por Moreno (2015):

1. Limpar a parede de acrílico do jarro para evitar interferências externas nas imagens capturadas;
2. Posicionar a câmera digital NIKON, modelo D5500, à frente do jarro do *Jartest* utilizado para os ensaios de coagulação/ floculação, ruptura e refloculação, por meio de um tripé, com distância a permitir a captura das imagens no foco;
3. Definir o foco para aquisição das imagens manualmente, essencial na nitidez das partículas floculentas;
4. Posicionar o plano de *laser* no foco já definido, perpendicularmente à aquisição das imagens. Para isso, o *laser* também foi posicionado sobre um tripé;
5. Definir campo de visão suficiente para a representatividade do universo de partículas floculentas com a maior resolução possível, ou seja, maior detalhamento da imagem;
6. Adotar velocidade de captura das imagens sem rastros ou deformações e frequência de captura que gere uma amostra de imagens representativa do universo amostral. A velocidade de captura do obturador foi definida de modo a obter quatro imagens por clique. As imagens foram capturadas nos 10 segundos finais para cada tempo de floculação/refloculação estudado.

As imagens foram transferidas e salvas automaticamente no computador, contabilizando 40 imagens a cada momento de aquisição. Durante a obtenção de imagens, procurou-se evitar qualquer interferência de luminosidade no ambiente, de modo que a única fonte fosse o plano luminoso gerado pelo *laser*. O mesmo procedimento foi realizado para todos os ensaios de coagulação/floculação, ruptura e refloculação pré-definidos.

3.4.2.4 Tratamento das imagens adquiridas

Após a aquisição e armazenamento das imagens obtidas, as mesmas foram recortadas na mesma posição e tamanho utilizando o programa computacional *Microsoft Office Picture Manager*, obtendo uma amostra homogênea dos flocos no interior do jarro. O mesmo procedimento foi executado para as imagens de calibração, uma vez que para o programa de tratamento em questão, é importante que o tamanho desta imagem seja o mesmo das imagens adquiridas para o tratamento, evitando o comprometimento da calibração.

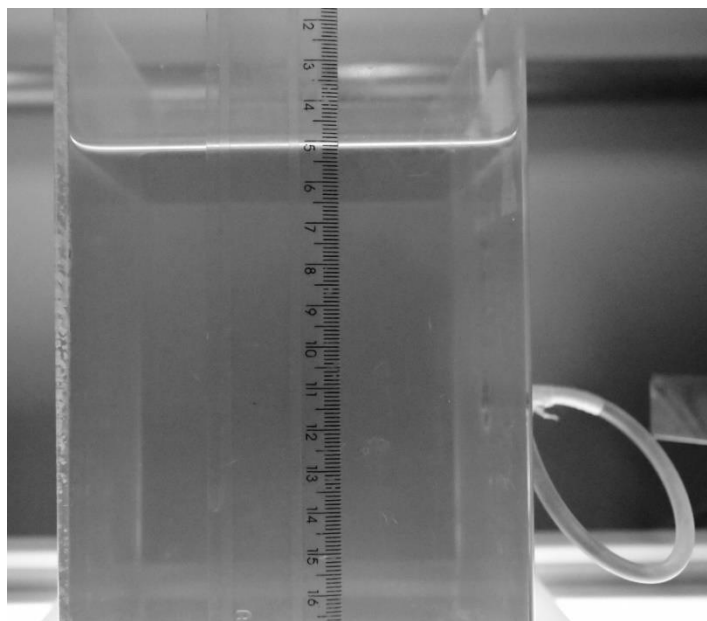
Para o tratamento das imagens adquiridas e obtenção do número de partículas e atributos característicos dos flocos, foi utilizado o programa computacional *ImageJ*, um processador e analisador de imagens.

Ao final do tratamento, foram obtidas planilhas eletrônicas com informações sobre número de partículas por imagem capturada, bem como os parâmetros característicos de interesse, capazes de possibilitar diversas análises, sendo eles: área, diâmetro equivalente, diâmetros máximo e mínimo, dentre outros. Os parâmetros obtidos em cada tempo de floculação foram tabulados em planilhas eletrônicas para elaboração do histograma das classes de DTP.

3.4.2.4.1 Calibração do sistema

A calibração do sistema constitui-se etapa fundamental para a determinação da distribuição de tamanho de partículas por análise de imagem. É um procedimento que consiste em determinar o tamanho de uma distância determinada entre dois pontos. Para isto, foi feita a aquisição de uma imagem no foco definido para a captura das imagens de partículas floculentas, objetivando a calibração do sistema anteriormente à realização de cada bateria de ensaios, utilizando-se uma régua graduada em centímetros como referência de medida, conforme mostrado na Figura 10. Antes de se iniciar o tratamento das imagens, foi realizada a calibração do sistema.

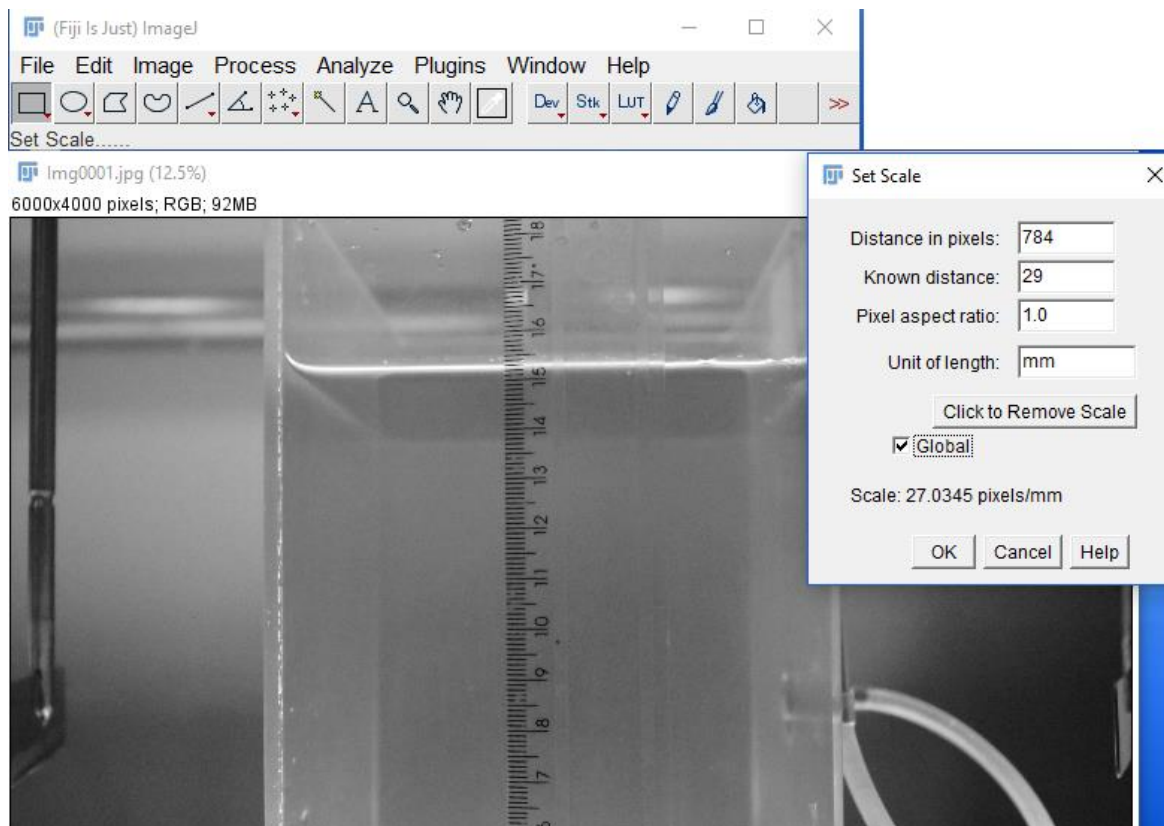
Figura 10 – Régua graduada em centímetros como referência de medida para a calibração do sistema



Fonte: Autor (2018).

O procedimento consistiu na abertura do arquivo imagem da régua a ser calibrada e, em seguida, a função para calibrar a escala foi acessada através da função *Set Scale*, no menu *Analyse* e na janela “*Set Scale*”, a distância conhecida medida na régua foi inserida no campo “*Known distance*”, em milímetros. A unidade de medida correspondente foi inserida no campo “*Unit of length*”, e, desta forma, a escala possibilitou a determinação da quantidade de *pixels* por milímetros que existe na imagem em questão. Por fim, a opção “*Global*” foi marcada para que esta calibração fosse aplicada em todas as imagens dos flocos (Figura 11).

Figura 11 - Função “Set Scale” utilizada para calibração da imagem



Fonte: Autor (2018).

3.4.2.4.2 Binarização das imagens

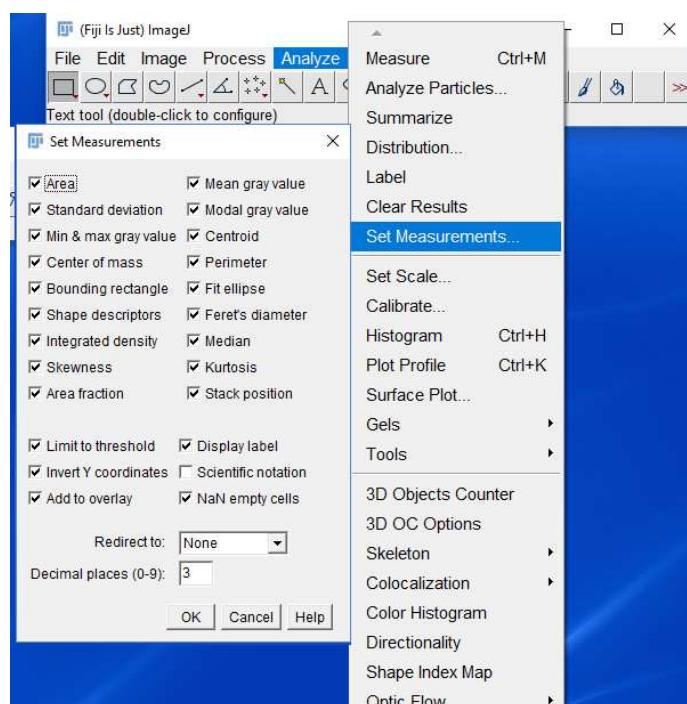
Esta etapa teve como objetivo transformar a imagem em 1 bit, ou seja, preto e branco, separando objetos de interesse do plano de fundo, de maneira a eliminar as interferências de pontos não associados as partículas de interesse.

O limiar varia de 0 a 255 tonalidades de cinza e foi determinado para cada conjunto de fotos correspondentes aos respectivos gradientes médios de velocidade.

3.4.2.5 Medição dos parâmetros para caracterização das partículas

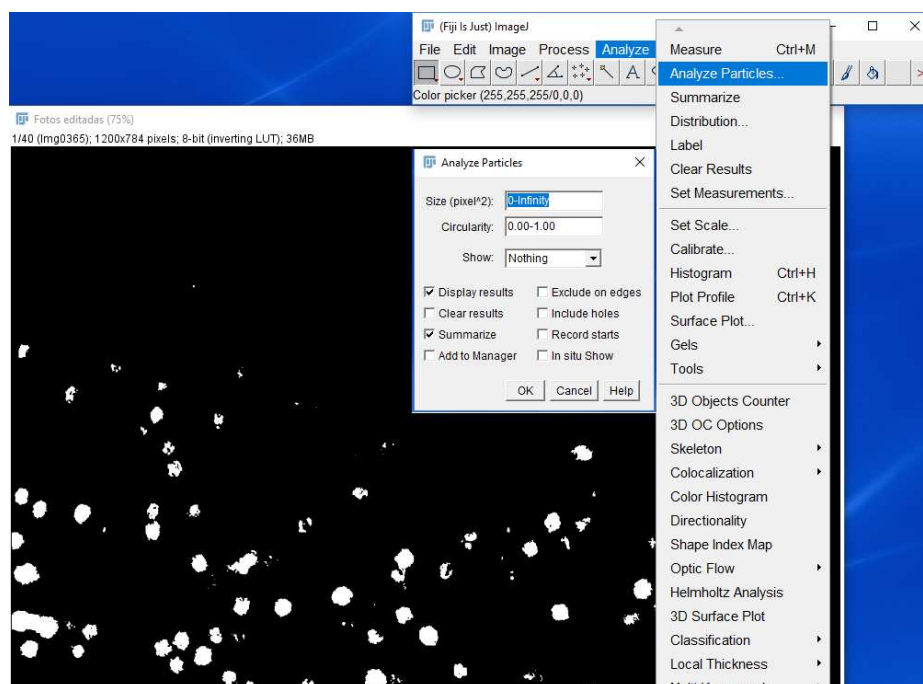
Após a calibração do sistema e tratamento das imagens, foi adotada uma sequência de comandos, executada apenas uma vez, conforme segue: *Analyze* → *Set Measurements* → marcar todas as opções, exceto “*Scientific Notation*” → *Ok* (Figura 12). As medições dos objetos foram feitas, em seguida, por meio da sequência de comandos: *Analyze* → *Analyze Particles* → deixar marcada as opções “*Display Results*” e “*Summarize*” → *Ok* → *Yes*.

Figura 12 - Função “*Set Measurements*” e janela contendo os parâmetros de medição das partículas



Fonte: Autor (2018).

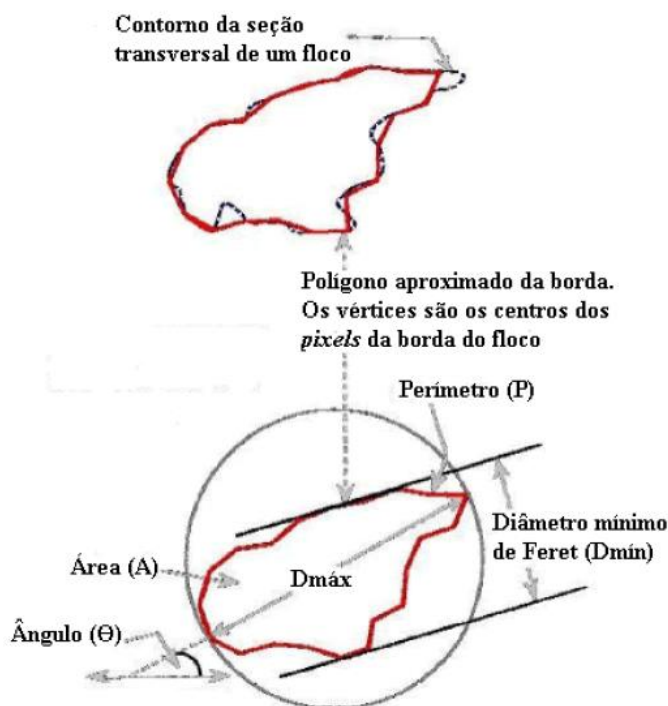
Figura 13 - Função “*Analyze Particles*” para detecção e medição das partículas



Fonte: Autor (2018).

O programa apresenta uma vasta variedade de parâmetros de medidas para caracterização das partículas. Assim, foram selecionadas características como diâmetro máximo e mínimo (em mm), área superficial dos flocos (em mm²), parâmetro necessário para a obtenção do diâmetro equivalente de Feret (d_F), dentre outras que farão parte da planilha eletrônica com os dados a serem analisados. O valor de d_F corresponde à média da distância entre duas linhas paralelas tangentes à projeção do floco (Figura 14), equivalente ao diâmetro de um círculo com mesma área superficial e foi determinado pela Equação 13 (JUNKER, 2006).

Figura 14 - Parâmetros geométricos da seção transversal de uma partícula



Fonte: Adaptado de YEPES et al. (2009)

$$d_F = \left(\frac{4 \cdot A_s}{\pi} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 13}$$

Em que:

d_F - diâmetro de Feret ou diâmetro equivalente do floco (mm);

A_s - área do floco representada na imagem (mm²).

3.2.2.6 Ensaios de coagulação/floculação, sedimentação, ruptura e refloculação

Para o ensaio de coagulação, floculação e sedimentação, foram utilizados os seguintes parâmetros:

- Gradiente médio de velocidade de mistura rápida (G_{mr}): 800 s⁻¹;
- Tempo de mistura rápida, T_{mr} : 10 s;
- Gradiente médio de velocidade de floculação (G_f): 20, 30, 40 e 60 s⁻¹;

- Tempo de floculação (T_f): 5, 10, 20, 30, 40 e 60 min.

Realizou-se um ensaio de coagulação, floculação e sedimentação para cada gradiente médio de velocidade de floculação (G_f), conforme descrito no item 3.4.1. Para cada tempo de floculação, foram coletadas as amostras referentes às velocidades de sedimentação mencionadas anteriormente e também para o tempo de sedimentação considerado infinito (2 horas), sempre acompanhado pela aquisição e análise de imagens. As aquisições de imagens foram feitas a cada minuto nos primeiros 5 minutos e depois nos tempos especificados (10, 20, 30, 40 e 60 minutos).

Para o ensaio de coagulação, floculação, sedimentação, ruptura e refloculação, foram utilizados os seguintes parâmetros:

- Gradiente médio de velocidade de mistura rápida (G_{mr}): 800 s^{-1} ;
- Tempo de mistura rápida, T_{mr} : 10 s;
- Gradiente médio de velocidade de floculação (G_f): 20, 30, 40 e 60 s^{-1} ;
- Tempo de floculação (T_f): 20 min;
- Gradiente médio de velocidade de ruptura (G_r): 100 e 200 s^{-1} ;
- Tempo de ruptura (T_r): 10 s;
- Tempo de refloculação (T_{rf}): 5, 10, 20, 30, 40 e 60 min.

Para esta etapa, foi realizado um ensaio em *Jartest* com os parâmetros selecionados acima (G_{mr} , T_{mr} , G_f e T_f). Em seguida, foi executado o procedimento de ruptura dos flocos, com dois gradientes médio de velocidade de ruptura (G_r): 100 e 200 s^{-1} . O tempo de ruptura (T_r) foi de 10 s. Após o tempo de ruptura, a água foi submetida novamente à condição de floculação, durante os tempos de floculação de 5, 10, 20, 30, 40 e 60 minutos após a quebra dos flocos, ocorrida em $T_f = 20$ minutos. Para cada tempo, coletou-se amostras referentes às velocidades de sedimentação e também para o tempo de sedimentação considerado infinito (2 horas), sempre acompanhada pela aquisição e análise de imagens. As aquisições de imagens foram feitas a cada minuto nos primeiros 5 minutos e depois nos tempos já especificados. Durante a quebra dos flocos (10 s), também foram coletadas novas imagens.

3.2.2.7 Determinação da *DTP* e separação das partículas da primeira classe de tamanho

A análise da distribuição do tamanho de partículas (*DTP*) foi determinada com base no diâmetro equivalente das partículas, obtido pela Equação 13.

Os dados foram classificados em 16 classes de tamanho, com amplitude de classe de 0,064 mm, onde a menor faixa correspondeu ao intervalo de 0,036 a 0,10 mm e a maior de 0,936 a 1 mm, como será apresentado no item 4.3.1, pela Tabela 4. Tais amplitudes de classe mostrados na tabela sofreram uma pequena variação para gradientes de floculação maiores, visto que os flocos tendem a serem menores. As 16 classes de tamanho foram mantidas para os ensaios de formação e ruptura dos flocos.

Como um dos objetivos do trabalho é a obtenção dos parâmetros cinéticos de partículas de primeira classe na cinética de floculação, considerou-se que a menor faixa de valores pode ser representativa de partículas primárias.

Assim, ordenou-se as partículas de primeira classe correspondentes a cada tempo de floculação e para cada gradiente médio de velocidade estipulados nos itens anteriores.

Através de ferramentas estatísticas descritivas, analisou-se o comportamento das concentrações de partículas de primeira classe para cada gradiente médio de velocidade correspondente.

3.2.2.8 Obtenção das constantes cinéticas de agregação e ruptura considerando-se partículas de primeira classe da Distribuição de Tamanho

No presente trabalho, a determinação das constantes cinéticas de agregação e ruptura foram avaliadas de maneira direta ao analisar a maior quantidade de partículas observadas na primeira classe de tamanho (N_0), dentre todos os gradientes de floculação adotados, e a quantidade de partículas de primeira classe para cada tempo de floculação investigado (N),

de todos os gradientes do estudo. O desempenho do processo de floculação foi estabelecido por meio da relação N_0/N , considerando-se a condição de equilíbrio dinâmico dos flocos, determinada conforme modelo proposto por Bratby et al. (1977) (Equação 12).

Posteriormente, utilizou-se o programa computacional *Origin* 2016 para a obtenção das constantes cinéticas K_A e K_B , através do método de convergência não linear, em que os valores de desempenho do processo de floculação (em termos de N_0/N) foram convergidos. Utilizou-se os valores iniciais das constantes cinéticas apresentadas por Crittenden et al. (2012), mostrados na Tabela 2 do item 2.5.2, para calibração do modelo. Após a calibração, o modelo matemático possibilitou a obtenção dos valores de K_A e K_B em função do tempo de floculação e do conjunto de todos os gradientes médios de velocidade do estudo, isto é, os valores de K_A e K_B são representativos de todos os gradientes médios de velocidade.

Na sequência, utilizou-se o programa *Microsoft Excel*® para plotar os gráficos de eficiência da floculação para os diferentes valores de gradientes investigados, e para a formação dos flocos, ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1} e ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1} .

Utilizou-se também outro modo para se obter as constantes cinéticas de agregação e ruptura, através da função *Solver*, método de convergência GRG – não linear do programa *Microsoft Excel*®, que define os valores de K_A e K_B em função do tempo de floculação e de cada valor de gradiente médio de velocidade separadamente, obtendo-se, para cada gradiente estudado, os valores das constantes cinéticas de agregação e ruptura.

3.2.2.9 Obtenção das constantes cinéticas de agregação e ruptura através da metodologia clássica

De acordo com Argaman e Kaufman (1970) e Bratby et al. (1977), na determinação das constantes cinéticas de agregação e ruptura, avaliaram-se as condições de sedimentabilidade dos flocos para cada gradiente médio de velocidade, bem como a relação entre a turbidez inicial da água (N_0) e a turbidez remanescente da água tratada (N). Desta maneira, a

eficiência de tratamento após sedimentação foi estabelecida em termos de N_0/N . No caso deste trabalho a água de estudo apresenta cor e não turbidez, ou seja, foram avaliadas as relações entre a cor inicial da água (N_0) e a cor remanescente da água tratada (N).

Então, para a determinação das constantes cinéticas de agregação e ruptura deste trabalho, foram avaliadas as condições de sedimentabilidade dos flocos para cada gradiente médio de velocidade e a relação entre a cor inicial da água (N_0) e a cor remanescente da água tratada (N) após a sedimentação com tempo de repouso maior ou igual a 2 horas. Desta maneira, a eficiência de tratamento após sedimentação foi estabelecida em termos de N_0/N , considerando-se a condição de equilíbrio dinâmico dos flocos, determinada conforme modelo proposto por Bratby et al. (1977) (Equação 12).

As constantes cinéticas de agregação e ruptura foram obtidas pelo programa computacional *Origin* 2016 e pelo programa *Microsoft Excel*®, conforme descrito no item 3.2.2.8.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados, primeiramente, os resultados referentes à primeira etapa do trabalho, que consistiu na elaboração do diagrama de coagulação, essencial para a seleção do par de valores pH de coagulação e dosagem de coagulante, necessários para a sequência do trabalho.

Posteriormente a realização dos experimentos e da trabalhabilidade com os dados obtidos, são abordados os resultados da segunda etapa da pesquisa, em que são apresentados e discutidos os resultados do processamento e análise das imagens digitais; a obtenção dos parâmetros cinéticos em função do número de partículas da primeira classe de tamanho, abordando os dados obtidos nos ensaios de coagulação, floculação, ruptura e refloculação; a determinação da distribuição do tamanho de partículas juntamente com a separação e ordenação da primeira classe de tamanho para os gradientes de floculação investigados; a obtenção dos parâmetros cinéticos através da metodologia clássica para a formação, ruptura e recrescimento dos flocos e, por fim, a discussão acerca das constantes de agregação e ruptura obtidas através das duas metodologias descritas anteriormente.

4.1 Resultados dos ensaios em reatores estáticos (*Jartest*) para confecção dos diagramas de coagulação

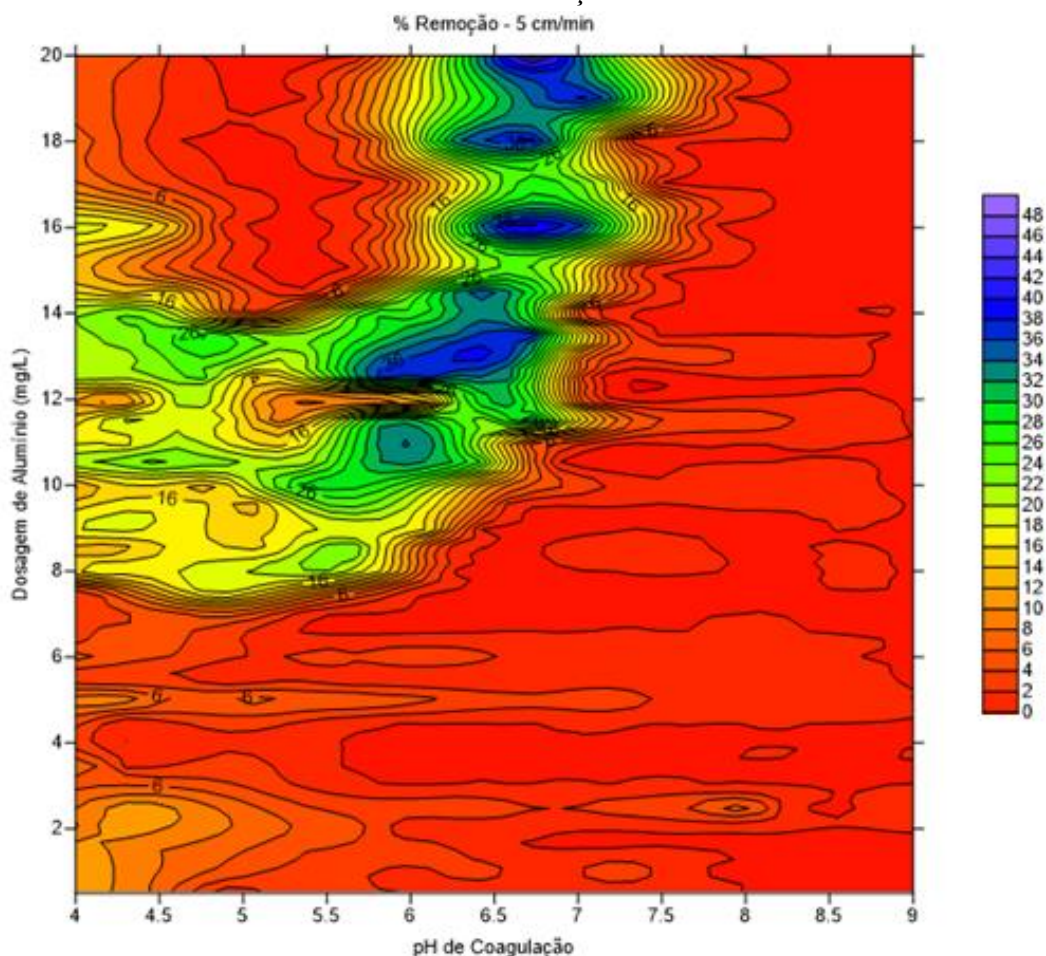
A seguir, são apresentados os diagramas de coagulação do aluminato de sódio para as velocidades de sedimentação adotadas de 5 cm.min⁻¹; 2,5 cm.min⁻¹ e 1 cm.min⁻¹, correspondentes aos tempos de sedimentação de 1 min e 24 s, 2 min e 48 s, e 7 min, respectivamente. Os diagramas foram feitos com o auxílio do programa computacional *Surfer 10*.

A partir da determinação da cor aparente após a coleta de amostras nos tempos de sedimentação pré-determinados, construiu-se os diagramas de coagulação para cada velocidade de sedimentação, obtendo-se um valor de cor aparente remanescente em função do par de valores pH de coagulação x dosagem de coagulante.

4.1.1 Avaliação do diagrama de coagulação e da eficiência de remoção de cor para a velocidade de sedimentação de 5 cm.min⁻¹

Na Figura 15, são apresentados os resultados do diagrama de coagulação construído com os resultados percentuais de cor aparente remanescente, obtidos pelos ensaios de coagulação/floculação da água preparada com ácido húmico, para velocidade de sedimentação de 5 cm.min⁻¹.

Figura 15 - Diagrama de coagulação em relação a porcentagem de cor remanescente para velocidade de sedimentação de 5 cm.min⁻¹



Fonte: Autor (2017).

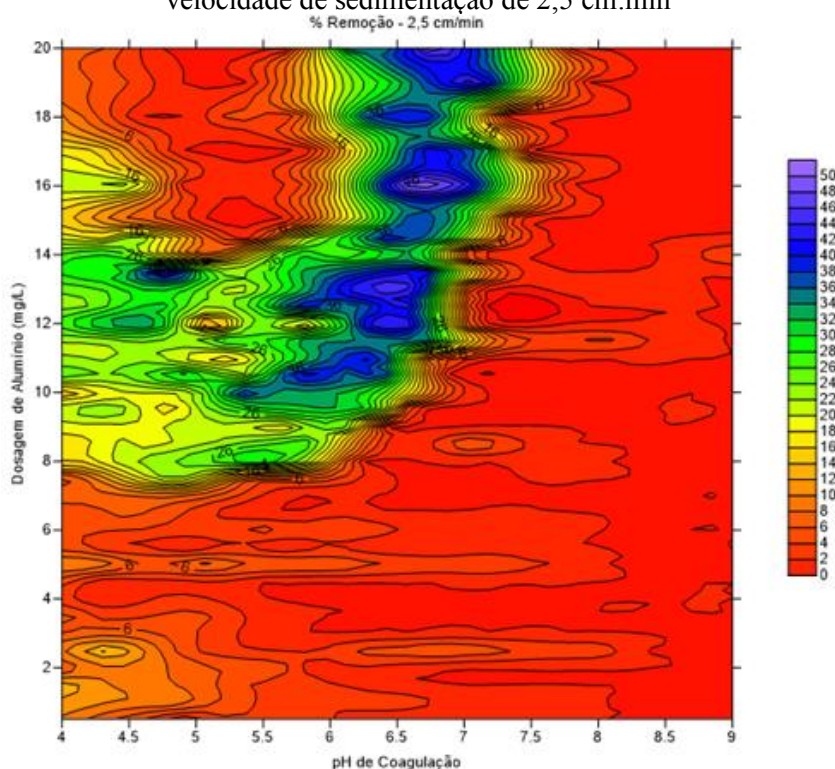
Pode-se observar diferentes áreas de eficiência de remoção de cor para diferentes pares de valores pH de coagulação x dosagem de coagulante.

Foi adotada a dosagem de coagulante de 13 mg.l^{-1} em pH de 6,5, pois esta condição apresentou a melhor eficiência na remoção de cor em faixa ampla de pH (aproximadamente entre 5,75 e 6,75). Outras dosagens também resultaram em remoção de cor na mesma faixa percentual, entretanto, além da dosagem de coagulante ser mais alta, a faixa de pH é mais restrita como, por exemplo, para a dosagem de 16 mg.l^{-1} , o pH varia de 6,5 a 7,0.

4.1.2 Avaliação do diagrama de coagulação e da eficiência de remoção de cor para a velocidade de sedimentação de $2,5 \text{ cm.min}^{-1}$

Na Figura 16, são apresentados os resultados do diagrama de coagulação construído com os resultados das porcentagens de cor aparente remanescente, obtidos dos ensaios de coagulação/floculação da água preparada com ácido húmico, para velocidade de sedimentação de $2,5 \text{ cm.min}^{-1}$.

Figura 16 - Diagrama de coagulação em relação a porcentagem de cor remanescente para velocidade de sedimentação de $2,5 \text{ cm.min}^{-1}$



Fonte: Autor (2017).

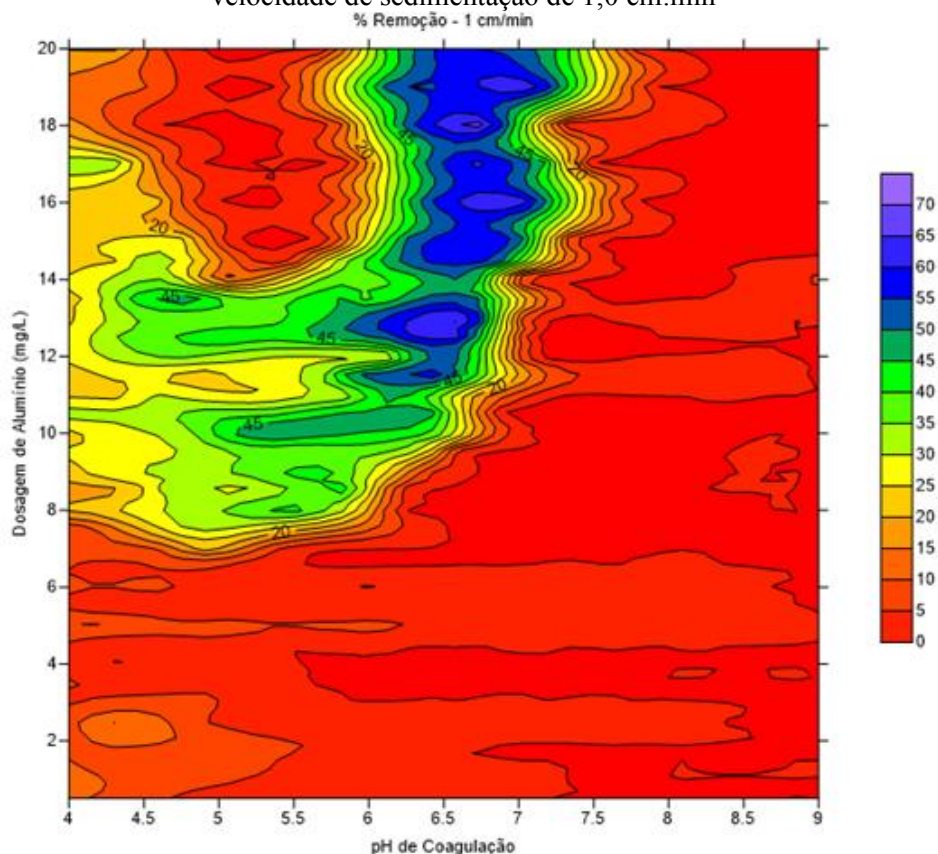
Como no caso anterior, pode-se observar diferentes áreas de eficiência de remoção de cor para diferentes pares de valores pH de coagulação x dosagem de coagulante.

Foi adotada a mesma dosagem de coagulante, ou seja, 13 mg.l^{-1} em pH de 6,5, visto que esta condição também resultou na melhor eficiência de remoção de cor em faixa mais ampla de pH (aproximadamente entre 5,5 e 6,75).

4.1.3 Avaliação do diagrama de coagulação e da eficiência de remoção de cor para a velocidade de sedimentação de $1,0 \text{ cm.min}^{-1}$

Na Figura 17, são apresentados os resultados do diagrama de coagulação construído com os resultados das porcentagens de cor aparente remanescente, obtidos dos ensaios de coagulação/floculação da água preparada com ácido húmico, para velocidade de sedimentação de $1,0 \text{ cm.min}^{-1}$.

Figura 17 - Diagrama de coagulação em relação a porcentagem de cor remanescente para velocidade de sedimentação de $1,0 \text{ cm.min}^{-1}$



Fonte: Autor (2017).

Para esta velocidade de sedimentação, também pode-se observar diferentes áreas de eficiência de remoção de cor para diferentes pares de valores pH de coagulação x dosagem de coagulante.

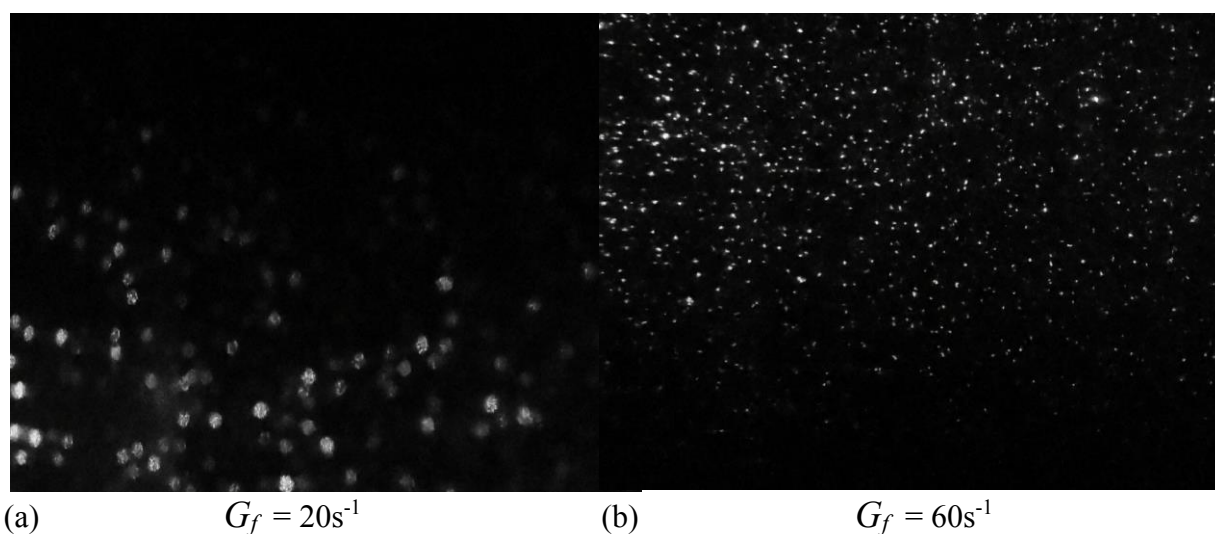
Foi adotada a dosagem de coagulante de 13 mg.l^{-1} em pH de 6,75, pois esta configuração apresentou a melhor eficiência na remoção de cor em faixa ampla de pH (aproximadamente entre 5,5 e 7,0). Outras dosagens também proporcionaram eficiência de remoção na mesma faixa, porém, são mais altas e estão restritas em uma pequena faixa de pH.

Assim, para a sequência dos trabalhos, adotou-se a dosagem de coagulante de 13 mg.l^{-1} e pH de coagulação de 6,5, pois este valor apresentou a melhor eficiência na remoção de cor em faixa ampla de pH (aproximadamente entre 5,5 e 6,75).

4.2 Processamento e análise das imagens digitais

A Figura 18 mostra a formação dos flocos para duas distintas condições pesquisadas em termos de gradientes médios de velocidade de floculação, em que é possível observar a clara variação do tamanho dos agregados.

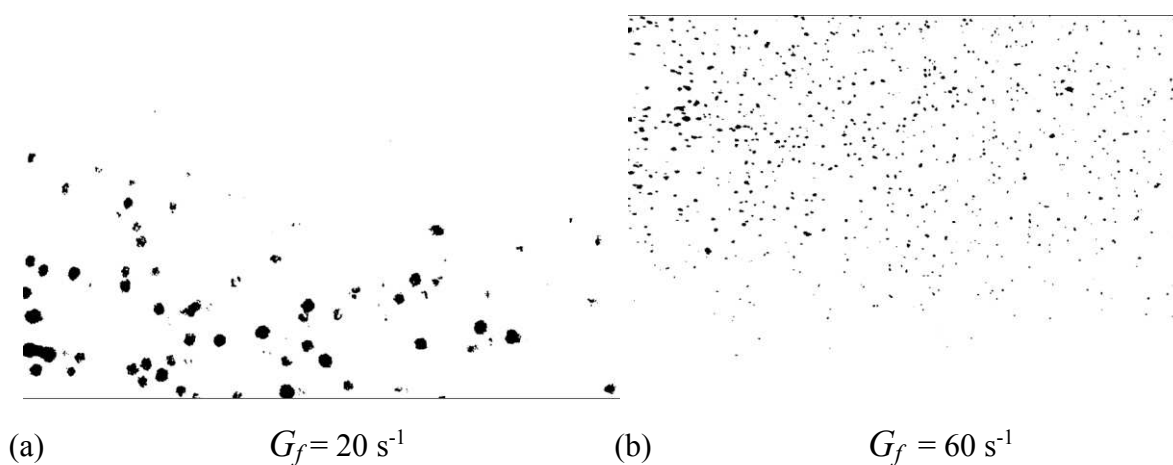
Figura 18 - Imagens capturadas dos flocos durante a formação para G_f igual a 20 s^{-1} (a) e G_f igual a 60 s^{-1} (b), com tempo de floculação (T_f) de 60 minutos



Fonte: Autor (2018).

As imagens da Figura 18 retratam o instante da aquisição das mesmas, anterior ao tratamento no programa computacional *ImageJ*. Nota-se que os flocos contidos no plano de luz possuem brilho mais intenso que os demais. Esta diferença de brilho nas imagens é corrigida com o tratamento adequado, que busca deixar aparentes apenas aqueles que se encontram no referido plano, conforme a Figura 19. Observa-se que o aumento do gradiente médio de velocidade provoca uma quebra dos flocos, resultando em flocos menores.

Figura 19 - Imagens capturadas dos flocos durante a formação para G_f igual 20 s^{-1} e G_f igual 60 s^{-1} com tempo de floculação (T_f) de 60 minutos, após processamento no *ImageJ*

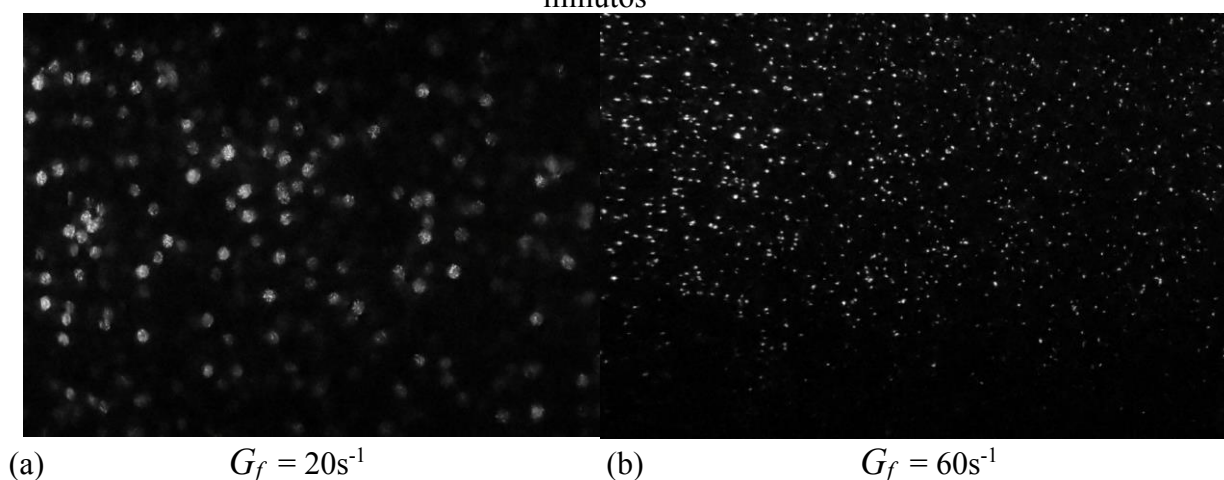


Fonte: Autor (2018).

Conforme citado, com o tratamento adequado das imagens, é possível eliminar partículas não pertencentes ao plano luminoso, destacando-se apenas aquelas contidas no mesmo. Uma vez efetuado o tratamento das imagens obtidas para cada etapa do trabalho, realizou-se a identificação dos objetos e definiu-se os parâmetros para caracterização das partículas, conforme descrito no item 3.4.2.5.

As imagens da Figura 20 mostram a refloculação dos flocos para diferentes condições pesquisadas, em que é possível notar a variação do tamanho de partículas com a mudança do gradiente médio de velocidade de floculação.

Figura 20 - Imagens capturadas dos flocos após a ruptura com G_r igual a 100 s^{-1} , para refloculação com G_f igual a 20 s^{-1} e G_f igual a 60 s^{-1} com tempo de floculação (T_f) de 60 minutos

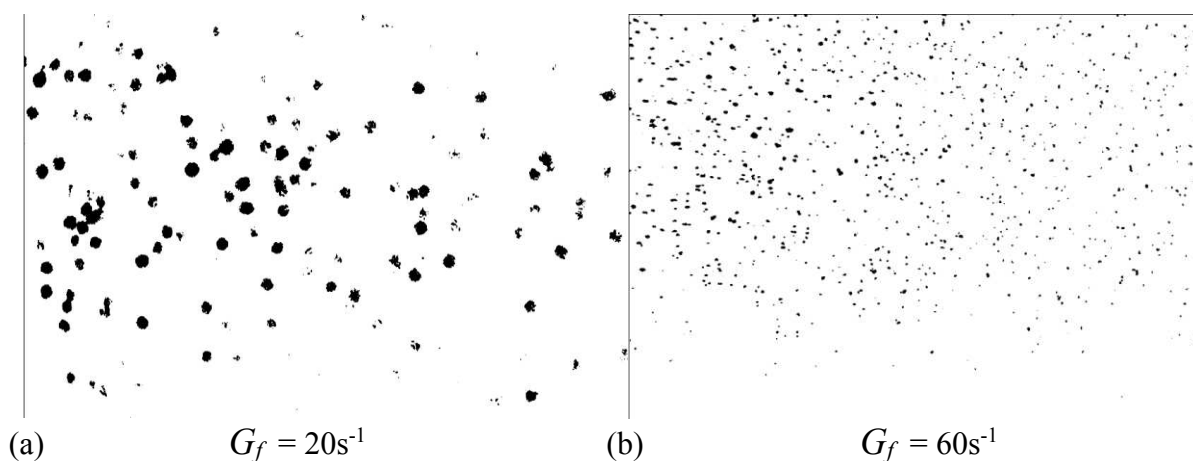


Fonte: Autor (2018).

As imagens mostram o instante da aquisição das mesmas, anterior ao tratamento no programa computacional *ImageJ*. Observa-se que o processo de ruptura, em poucos segundos, prejudicou a reformação dos flocos, apresentando capacidade limitada de recrescimento. Além disso, o aumento do gradiente de velocidade médio acarreta na quebra dos agregados, resultando em flocos com menores diâmetros.

A Figura 21 apresenta as imagens das Figuras 20 com o devido tratamento após seu processamento no programa *ImageJ*.

Figura 21 - Imagens capturadas dos flocos após a ruptura com G_r igual a 100 s^{-1} , para refloculação com G_f igual a 20 s^{-1} e G_f igual a 60 s^{-1} com tempo de floculação (T_f) de 60 minutos, após processamento no *ImageJ*

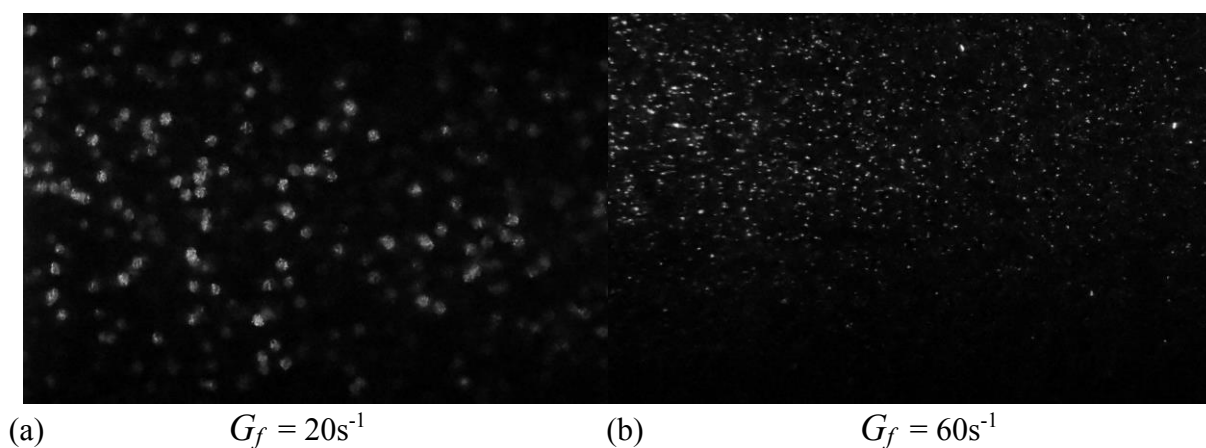


Fonte: Autor (2018).

Conforme citado, com o tratamento das imagens, apenas os flocos contidos no plano de luz ficaram em destaque. Uma vez efetuado o tratamento das imagens obtidas para cada etapa do trabalho, foi feita a identificação dos objetos e definição dos parâmetros para caracterização das partículas, conforme descrito no item 3.4.2.5.

As imagens da Figura 22 mostram a refloculação dos flocos para diferentes condições pesquisadas, e observa-se a variação da distribuição tamanho de partículas com o aumento do gradiente médio de velocidade de floculação.

Figura 22 - Imagens capturadas dos flocos após a ruptura com G_r igual a 200 s^{-1} , para refloculação com G_f igual a 20 s^{-1} e G_f igual a 60 s^{-1} com tempo de floculação (T_f) de 60 minutos

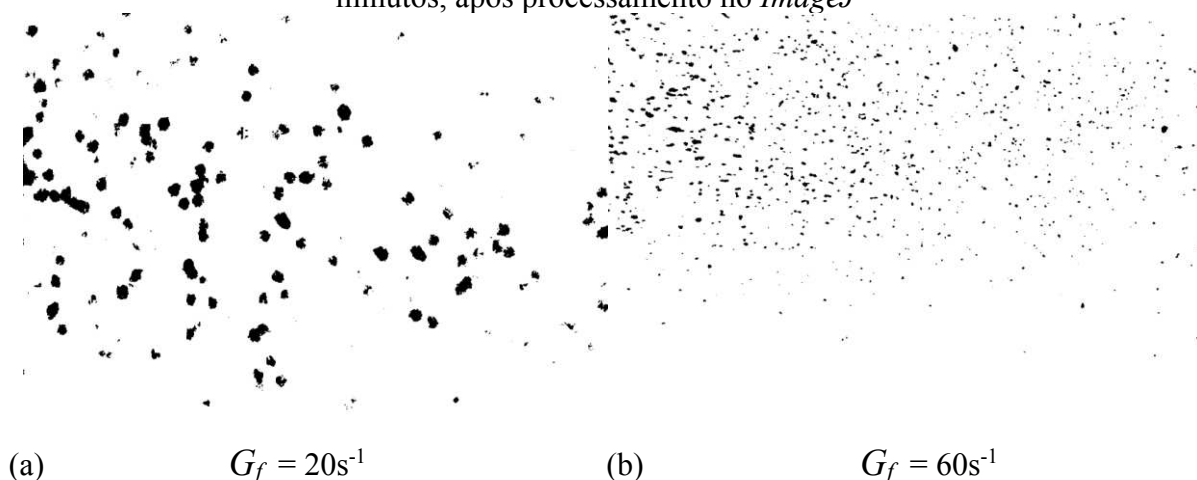


Fonte: Autor (2018).

As imagens da Figura 22 mostram o instante da aquisição das mesmas, sem tratamento no programa computacional *ImageJ*. Observa-se que a ruptura, em poucos segundos, prejudicou a formação dos flocos, sendo que estes apresentaram capacidade limitada de recrescimento, e o aumento do gradiente de velocidade médio acarreta quebra dos flocos, resultando em flocos menores.

A Figura 23 apresenta as imagens da Figura 22 com o devido tratamento após seu processamento no programa *ImageJ*.

Figura 23 - Imagens capturadas dos flocos após a ruptura com G_r igual a 200 s^{-1} , para refloculação com G_f igual a 20 s^{-1} e G_f igual a 60 s^{-1} com tempo de floculação (T_f) de 60 minutos, após processamento no *ImageJ*



Fonte: Autor (2018).

Conforme citado, com o tratamento das imagens, apenas os flocos contidos no plano de luz ficaram em destaque. Uma vez efetuado o tratamento das imagens obtidas para cada etapa do trabalho, foi feita a identificação dos objetos e definição dos parâmetros para caracterização das partículas, conforme descrito no item 3.4.2.5.

4.3 Obtenção dos parâmetros cinéticos em função do número de partículas da primeira classe de tamanho

4.3.1 Determinação da DTP e separação das partículas da primeira classe de tamanho

A separação sucessiva das partículas por faixas de tamanho é uma técnica de determinação da DTP que possibilita a análise da população de flocos em cada uma das frações, além da obtenção da quantidade total de partículas (OLIVEIRA et al., 2015).

Ao adotar a técnica de fracionamento, ordenou-se as classes de tamanho das partículas conforme apresentado na Tabela 4, que exemplifica o ordenamento das 16 faixas de tamanho das partículas em função do diâmetro equivalente de Feret (d_F), em milímetros, permitindo a análise da distribuição das partículas em cada uma das frações.

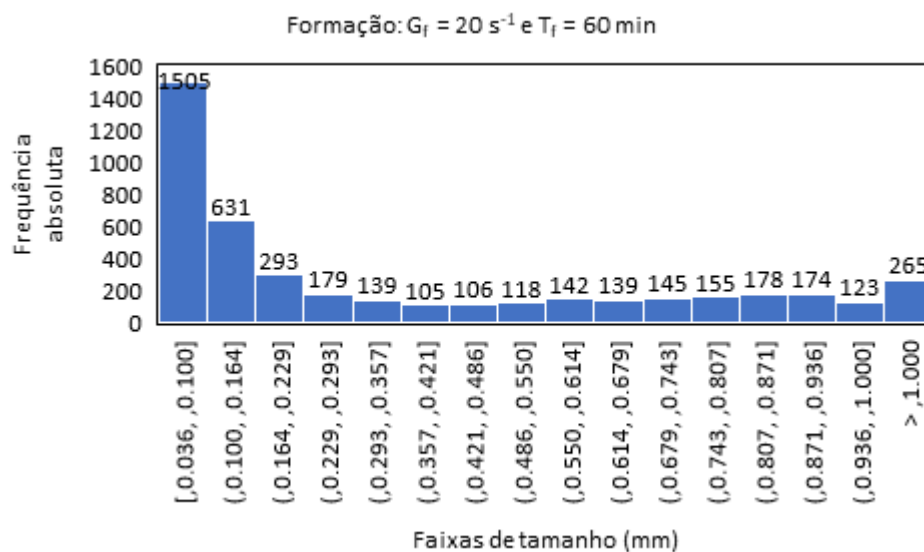
Tabela 4 - Classes de tamanho das partículas

| Classes de Tamanho | Limite Inferior (mm) | Limite Superior (mm) |
|--------------------|----------------------|----------------------|
| 1 | 0,036 | 0,100 |
| 2 | 0,100 | 0,164 |
| 3 | 0,164 | 0,229 |
| 4 | 0,229 | 0,293 |
| 5 | 0,293 | 0,357 |
| 6 | 0,357 | 0,421 |
| 7 | 0,421 | 0,486 |
| 8 | 0,486 | 0,550 |
| 9 | 0,550 | 0,614 |
| 10 | 0,614 | 0,679 |
| 11 | 0,679 | 0,743 |
| 12 | 0,743 | 0,807 |
| 13 | 0,807 | 0,871 |
| 14 | 0,871 | 0,936 |
| 15 | 0,936 | 1,000 |
| 16 | >1 | |

Fonte: Autor (2018).

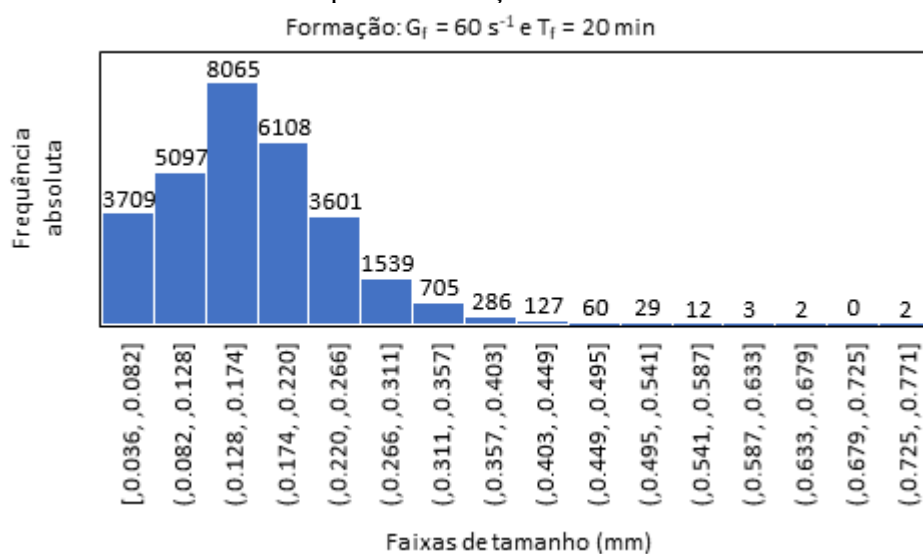
As Figuras 24 e 25 mostram um exemplo obtido da DTP, para a formação de flocos com G_f igual a 20 s^{-1} e T_f igual a 60 minutos, e G_f igual a 60 s^{-1} e T_f igual a 20 minutos. Ressalta-se que foram avaliadas 40 imagens para cada gradiente médio de velocidade, totalizando 4.397 flocos para o G_f de 20 s^{-1} e 29.345 flocos para G_f de 60 s^{-1} .

Figura 24 - Distribuição do tamanho de partículas obtidas para G_f de 20 s^{-1} com T_f de 60 min para a formação dos flocos



Fonte: Autor (2018).

Figura 25 - Distribuição do tamanho de partículas obtidas para G_f de 60 s^{-1} com T_f de 20 min para a formação dos flocos

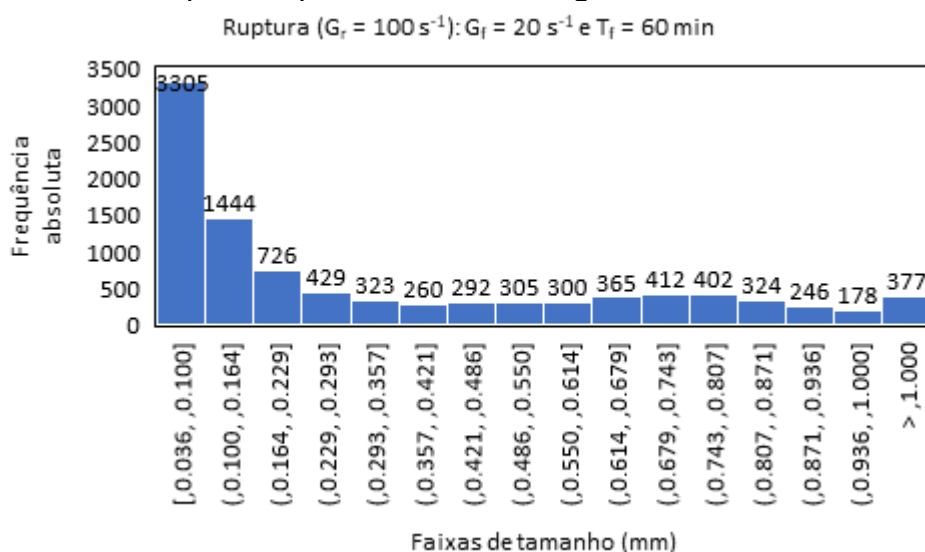


Fonte: Autor (2018).

Observa-se a predominância da concentração de partículas de diâmetros menores para G_f de 60 s^{-1} , enquanto que para G_f de 20 s^{-1} , há uma distribuição mais uniforme com partículas de maiores diâmetros, mostrando que o aumento do gradiente de floculação acarreta em uma maior taxa de ruptura das partículas e na consequente predominância de menores valores de diâmetro.

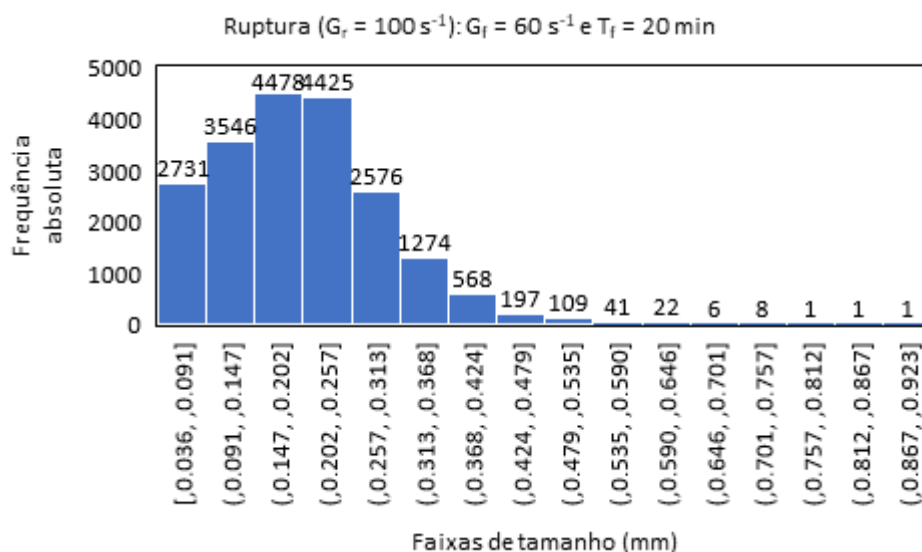
As Figuras 26 e 27 mostram um exemplo obtido da DTP para a ruptura dos flocos com gradiente G_r de 100 s^{-1} , após a refloculação com G_f igual a 20 s^{-1} e T_{rf} igual a 60 minutos, e G_f igual a 60 s^{-1} e T_{rf} igual a 20 minutos.

Figura 26 - Distribuição do tamanho de partículas obtidas para G_f de 20 s^{-1} com T_{rf} de 60 min para a ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1}



Fonte: Autor (2018).

Figura 27 - Distribuição do tamanho de partículas obtidas para G_f de 60 s^{-1} com T_{rf} de 20 min para a ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1}



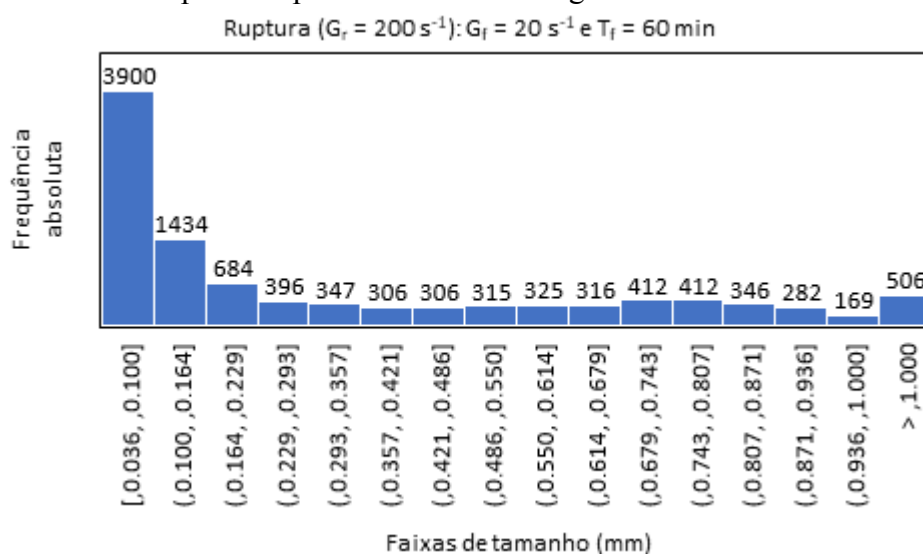
Fonte: Autor (2018).

Observa-se que há predominância da concentração de partículas com diâmetros menores para G_f de 60 s^{-1} , enquanto que para G_f de 20 s^{-1} , há uma distribuição mais uniforme, com partículas de maiores diâmetros, mostrando que o aumento do gradiente de velocidade de floculação acarreta em uma maior taxa de ruptura das partículas e na consequente predominância de menores valores de diâmetro. Observa-se também que a ruptura, em

poucos segundos, prejudicou a formação dos flocos, sendo que estes apresentaram capacidade limitada de recrescimento, resultando em flocos menores.

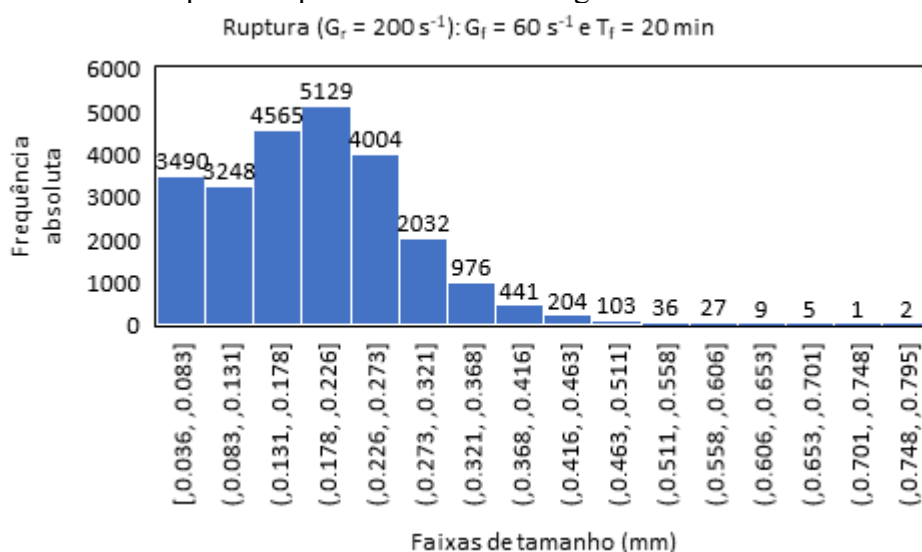
As Figuras 28 e 29 mostram um exemplo obtido da DTP, após o processo de ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1} , seguida da refloculação com G_f igual a 20 s^{-1} e T_f igual a 60 minutos, e G_f igual a 60 s^{-1} e T_f igual a 20 minutos.

Figura 28 - Distribuição do tamanho de partículas obtidas para G_f de 20 s^{-1} com T_{rf} de 60 min para a ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1}



Fonte: Autor (2018).

Figura 29 - Distribuição do tamanho de partículas obtidas para G_f de 60 s^{-1} com T_{rf} de 20 min para a ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1}



Fonte: Autor (2018).

Observa-se a predominância da concentração de partículas de diâmetros menores para G_f de 60 s^{-1} , enquanto que para G_f de 20 s^{-1} há uma distribuição mais uniforme com partículas de maiores diâmetros, mostrando que o aumento do G_f acarreta em uma maior taxa de ruptura das partículas e na consequente predominância de menores valores de diâmetro. Observa-se também que, com o aumento do gradiente de ruptura, a reformação dos flocos é prejudicada, apresentando capacidade limitada de recrescimento e, consequentemente, resultando em flocos menores. Para Bratby et al. (1977), quanto maior o gradiente de velocidade induzido no meio líquido, maior a ocorrência de agregação de partículas em um determinado momento. No entanto, quanto maior for o gradiente de velocidade, menor será o tamanho do floco final devido à quebra contínua dos flocos maiores. Por isto, para um determinado gradiente de velocidade, existe um tempo de floculação limitante além do qual os flocos não mostrarão crescimento adicional. Quanto menor for o gradiente de velocidade, mais tempo será necessário para alcançar o tamanho ideal do floco, entretanto, o tamanho final do floco será maior.

Jarvis et al. (2006) confirma que o conjunto de flocos estudados apresentaram capacidade limitada de recrescimento após a ruptura dos mesmos.

Para o estudo da cinética de floculação fundamentado na influência da concentração de partículas primárias, consideradas neste trabalho como àquelas enquadradas na primeira classe de tamanho, foi necessário ordená-las inicialmente em relação a cada gradiente médio de velocidade utilizados. As Tabelas 5, 6 e 7 apresentam tais dados para formação dos flocos, ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1} e ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1} . Foram considerados neste estudo os gradientes médios de velocidade de floculação de 20, 30, 40 e 60 s^{-1} .

Tabela 5 – Relação da quantidade de partículas primárias pelo tempo de floculação para a formação dos flocos

| Formação dos Flocos | | | Formação dos Flocos | | |
|----------------------|-------|---------------------|----------------------|-------|---------------------|
| G (s ⁻¹) | T (s) | Frequência Absoluta | G (s ⁻¹) | T (s) | Frequência Absoluta |
| 20 | 300 | 957 | 40 | 300 | 1463 |
| 20 | 600 | 1277 | 40 | 600 | 3561 |
| 20 | 1200 | 2107 | 40 | 1200 | 3952 |
| 20 | 1800 | 900 | 40 | 1800 | 2770 |
| 20 | 2400 | 1193 | 40 | 2400 | 1849 |
| 20 | 3600 | 1505 | 40 | 3600 | 2545 |
| 30 | 300 | 3061 | 60 | 300 | 913 |
| 30 | 600 | 2970 | 60 | 600 | 2008 |
| 30 | 1200 | 1773 | 60 | 1200 | 3709 |
| 30 | 1800 | 1763 | 60 | 1800 | 2528 |
| 30 | 2400 | 2100 | 60 | 2400 | 2642 |
| 30 | 3600 | 921 | 60 | 3600 | 4423 |

Fonte: Autor (2018).

Tabela 6 - Relação da quantidade de partículas primárias pelo tempo de floculação para a refloculação dos flocos após ruptura com gradiente de 100 s⁻¹

| Quebra dos Flocos - 100 s ⁻¹ | | | Quebra dos Flocos - 100 s ⁻¹ | | |
|---|-------|---------------------|---|-------|---------------------|
| G (s ⁻¹) | T (s) | Frequência Absoluta | G (s ⁻¹) | T (s) | Frequência Absoluta |
| 20 | 300 | 902 | 40 | 300 | 3075 |
| 20 | 600 | 1775 | 40 | 600 | 2771 |
| 20 | 1200 | 1797 | 40 | 1200 | 3075 |
| 20 | 1800 | 1215 | 40 | 1800 | 1248 |
| 20 | 2400 | 1011 | 40 | 2400 | 2086 |
| 20 | 3600 | 3305 | 40 | 3600 | 1963 |
| 30 | 300 | 2345 | 60 | 300 | 1787 |
| 30 | 600 | 2349 | 60 | 600 | 3978 |
| 30 | 1200 | 1747 | 60 | 1200 | 2731 |
| 30 | 1800 | 2019 | 60 | 1800 | 3668 |
| 30 | 2400 | 2085 | 60 | 2400 | 2869 |
| 30 | 3600 | 3335 | 60 | 3600 | 4358 |

Fonte: Autor (2018).

Tabela 7 - Relação da quantidade de partículas primárias pelo tempo de floculação para a refloculação dos flocos após ruptura com gradiente de 200 s^{-1}

| Quebra dos Flocos - 200 s^{-1} | | | Quebra dos Flocos - 200 s^{-1} | | |
|--|-------|---------------------|--|-------|---------------------|
| G (s^{-1}) | T (s) | Frequência Absoluta | G (s^{-1}) | T (s) | Frequência Absoluta |
| 20 | 300 | 1385 | 40 | 300 | 15191 |
| 20 | 600 | 1355 | 40 | 600 | 3972 |
| 20 | 1200 | 3543 | 40 | 1200 | 7012 |
| 20 | 1800 | 1746 | 40 | 1800 | 1367 |
| 20 | 2400 | 1793 | 40 | 2400 | 2226 |
| 20 | 3600 | 3900 | 40 | 3600 | 2656 |
| 30 | 300 | 4207 | 60 | 300 | 6246 |
| 30 | 600 | 3720 | 60 | 600 | 4440 |
| 30 | 1200 | 3322 | 60 | 1200 | 3490 |
| 30 | 1800 | 3267 | 60 | 1800 | 3061 |
| 30 | 2400 | 2409 | 60 | 2400 | 4297 |
| 30 | 3600 | 2804 | 60 | 3600 | 8231 |

Fonte: Autor (2018).

Ao analisar as tabelas em relação ao comportamento das partículas de primeira classe, observou-se que, durante a formação dos flocos e para G_f de 60 s^{-1} , houve um acréscimo de partículas nos minutos finais dos experimentos. Isso seria justificável pelo fato de, para elevados valores de gradiente médio de velocidade, o tamanho máximo dos flocos é atingido mais rapidamente, e o mecanismo de ruptura prevalece formando flocos cada vez menores, minimizando a eficiência, e assim aumentando o número de partículas de primeira classe.

Para a ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1} e G_{rf} de 40 s^{-1} , observou-se um comportamento dos flocos dentro do esperado, pois houve uma diminuição de partículas do início para o final do experimento. Este mesmo comportamento foi verificado também para o processo de ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1} e G_{rf} de 30 s^{-1} e 40 s^{-1} , com era de se esperar.

O estudo da cinética de floculação tendo por base as constantes de agregação e ruptura é discutido no item 4.3.2.

4.3.2 Obtenção das constantes cinéticas de agregação e ruptura a partir do número de partículas de primeira classe da DTP

Nesta metodologia foram consideradas partículas primárias como sendo as partículas pertencentes à primeira classe da Distribuição de Tamanho de Partículas.

De acordo os valores observados nas Tabelas 4, 5 e 6, foi considerado como número de partículas primárias, N_0 , a maior quantidade de partículas de primeira classe para as três condições analisadas, isto é, na etapa de formação dos flocos, na etapa de ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1} e na etapa de ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1} . Deste modo, para a formação dos flocos o N_0 teve o valor de 4.423, referente ao G_f de 60 s^{-1} e tempo de floculação de 3.600 segundos. Para a ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1} , o N_0 foi de 4.358, referente ao G_f de 60 s^{-1} e tempo de floculação de 3.600 segundos. Por fim, para a ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1} , o valor de N_0 foi igual a 15.191, referente ao G de 40 s^{-1} e tempo de floculação de 300 segundos. Tais valores foram utilizados para a obtenção da melhor descrição do comportamento das partículas de primeira classe quanto ao desempenho do processo de floculação, durante a formação, ruptura e recrescimento dos flocos.

As constantes cinéticas K_A e K_B foram obtidas por meio de duas maneiras distintas de convergência não linear, conforme descrito no item 3.2.2.8, com intervalo de confiança de 95% e para formação dos flocos, quebra dos flocos com gradiente de 100 s^{-1} e quebra dos flocos com gradiente de 200 s^{-1} .

Utilizando o programa *Origin* 2016, obteve-se para o conjunto de todos os gradientes de velocidade médio, o mesmo valor de K_A e K_B , conforme apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 - Constantes cinéticas de agregação (K_A) e ruptura (K_B) obtidas pelo programa *Origin* 2016

| Constantes Cinéticas de Floculação | Formação dos Flocos | Ruptura dos Flocos 100 s-1 | Ruptura dos Flocos 200 s-1 |
|------------------------------------|---|---|---|
| K_A | $1,28 \times 10^{-3} \pm 1,49 \times 10^{-3}$ | $1,63 \times 10^{-3} \pm 2,28 \times 10^{-3}$ | $9,53 \times 10^{-4} \pm 1,67 \times 10^{-3}$ |
| K_B | $1,53 \times 10^{-5} \pm 2,03 \times 10^{-5}$ | $2,45 \times 10^{-5} \pm 3,65 \times 10^{-5}$ | $5,94 \times 10^{-6} \pm 1,06 \times 10^{-5}$ |

Fonte: Autor (2018).

Pelo programa *Microsoft Excel*®, tem-se valores distintos das constantes de agregação e ruptura para cada gradiente de velocidade médio, conforme ilustrado pelas Tabelas 9, 10 e 11.

Tabela 9 - Constantes Cinéticas de agregação (K_A) e ruptura (K_B) para a formação dos flocos obtidas pelo programa *Microsoft Excel*®

| Formação dos Flocos | | |
|-----------------------------|---|---|
| $G \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | K_A | K_B |
| 20 | $1,05 \times 10^{-3} \pm 1,02 \times 10^{-3}$ | $1,42 \times 10^{-5} \pm 1,24 \times 10^{-5}$ |
| 30 | $4,25 \times 10^{-3} \pm 2,45 \times 10^{-3}$ | $5,61 \times 10^{-5} \pm 1,38 \times 10^{-5}$ |
| 40 | $1,54 \times 10^{-3} \pm 6,47 \times 10^{-4}$ | $2,19 \times 10^{-5} \pm 8,70 \times 10^{-6}$ |
| 60 | $3,52 \times 10^{-4} \pm 3,22 \times 10^{-4}$ | $2,57 \times 10^{-6} \pm 1,30 \times 10^{-6}$ |

Fonte: Autor (2018).

Tabela 10 - Constantes Cinéticas de agregação (K_A) e ruptura (K_B) para a ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1} , obtidas pelo programa *Microsoft Excel*®

| Ruptura dos Flocos – 100 s^{-1} | | |
|---|---|---|
| $G \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | K_A | K_B |
| 20 | $1,09 \times 10^{-3} \pm 1,17 \times 10^{-3}$ | $1,72 \times 10^{-5} \pm 1,22 \times 10^{-5}$ |
| 30 | $5,98 \times 10^{-4} \pm 4,81 \times 10^{-4}$ | $1,04 \times 10^{-5} \pm 8,77 \times 10^{-6}$ |
| 40 | $4,90 \times 10^{-4} \pm 2,83 \times 10^{-4}$ | $7,35 \times 10^{-6} \pm 5,72 \times 10^{-6}$ |
| 60 | $3,13 \times 10^{-4} \pm 2,58 \times 10^{-4}$ | $3,47 \times 10^{-6} \pm 2,41 \times 10^{-6}$ |

Fonte: Autor (2018).

Tabela 11 - Constantes Cinéticas de agregação (K_A) e ruptura (K_B) para a ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1} , obtidas pelo programa *Microsoft Excel*®

| Ruptura dos Flocos – 200 s^{-1} | | |
|---|---|---|
| $G (\text{s}^{-1})$ | K_A | K_B |
| 20 | $2,41 \times 10^{-3} \pm 2,13 \times 10^{-3}$ | $1,45 \times 10^{-5} \pm 1,20 \times 10^{-5}$ |
| 30 | $1,86 \times 10^{-3} \pm 1,83 \times 10^{-3}$ | $1,38 \times 10^{-5} \pm 1,32 \times 10^{-5}$ |
| 40 | $8,74 \times 10^{-4} \pm 5,93 \times 10^{-4}$ | $1,03 \times 10^{-5} \pm 1,32 \times 10^{-5}$ |
| 60 | $4,79 \times 10^{-4} \pm 4,71 \times 10^{-4}$ | $2,71 \times 10^{-6} \pm 3,30 \times 10^{-6}$ |

Fonte: Autor (2018).

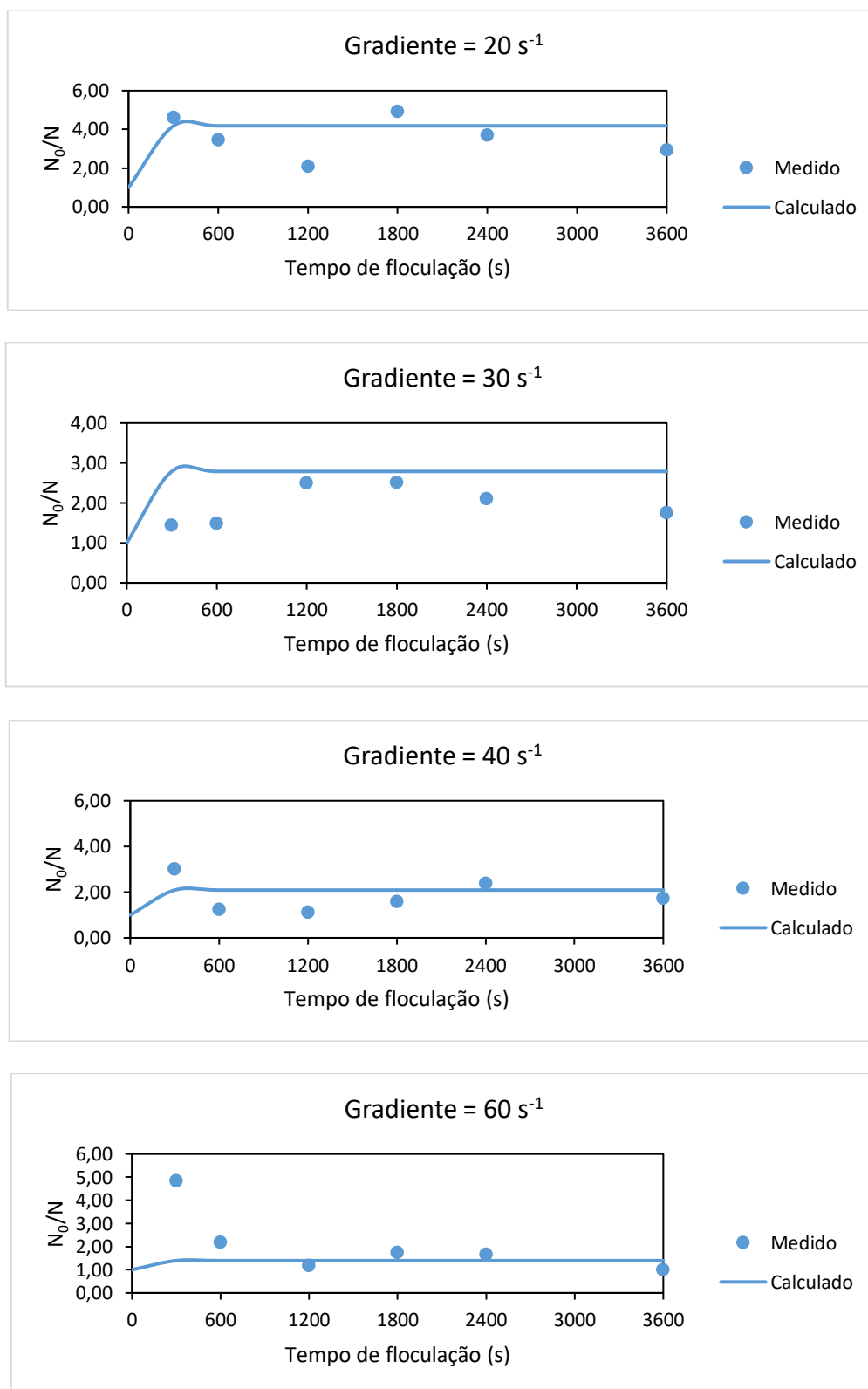
Nota-se que todos os valores de K_A e K_B obtidos possuem a mesma ordem de grandeza quando comparados com demais valores de constantes cinética observados em trabalhos recentes sobre o tema.

De acordo com Di Bernardo et al. (2005), os valores de K_A e K_B são específicos para as características de cada sistema e, por este motivo, deve-se evitar comparações mesmo que entre sistemas semelhantes.

Uma vez determinadas as constantes de agregação e ruptura para primeira classe de tamanho de partículas, e, com os valores de tempo de floculação e gradiente médio de velocidade, utilizou-se novamente a Equação (6) para a representação da curva do desempenho do processo de floculação para cada um dos gradientes de floculação estudados, considerando-se a formação dos flocos, ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1} e ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1} .

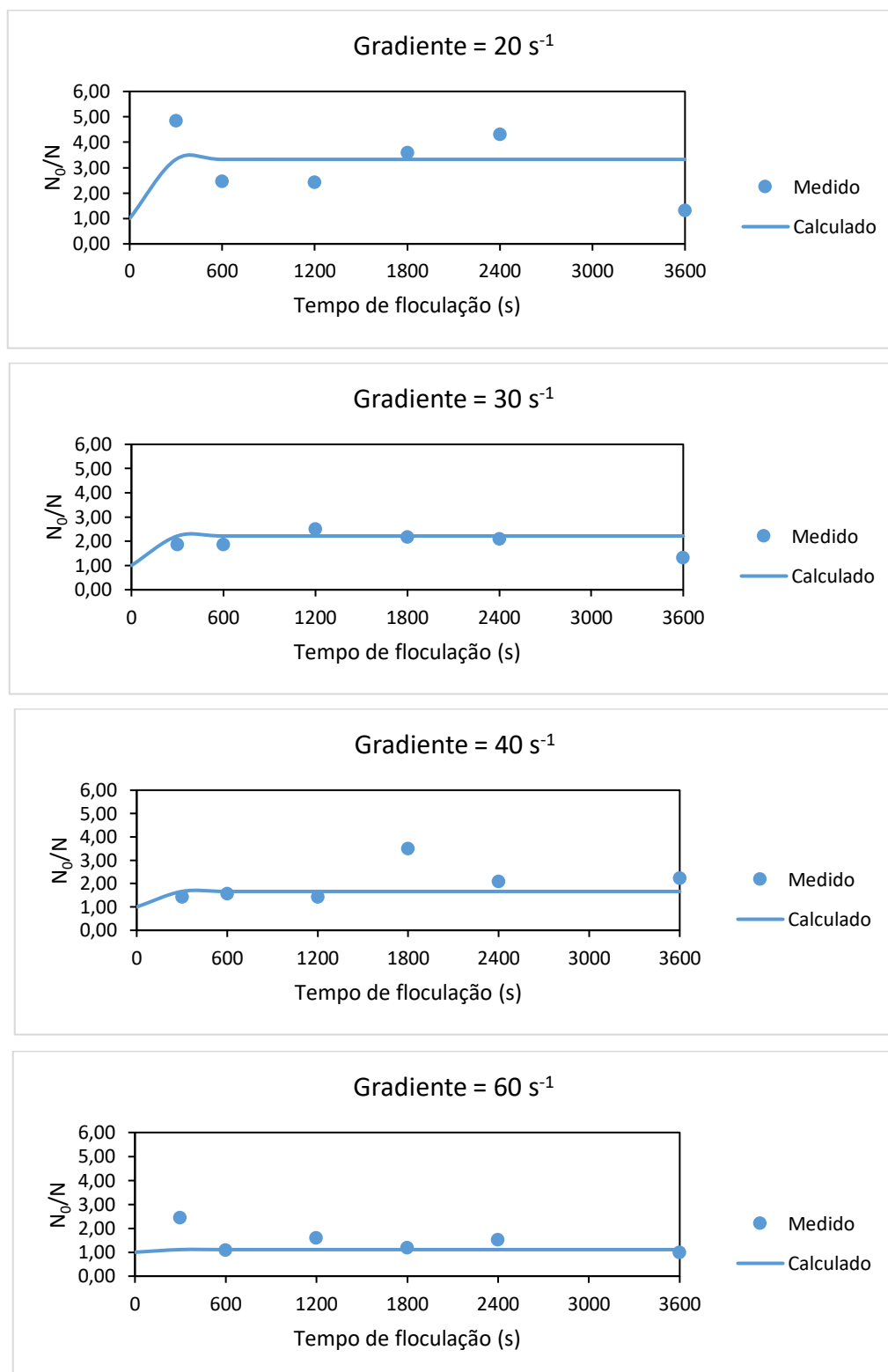
As Figuras 30, 31 e 32 ilustram as curvas de desempenho da floculação para os três casos adotados no presente estudo, cujas constantes cinéticas de agregação (K_A) e ruptura (K_B) estão apresentadas na Tabela 8.

Figura 30 - Aplicação da Equação 12 para número de partículas de primeira classe, sendo $K_A = 1,28 \times 10^{-3} \pm 1,49 \times 10^{-3}$ e $K_B = 1,53 \times 10^{-5} \pm 2,03 \times 10^{-5}$ para intervalo de confiança de 95% e considerando a formação dos flocos



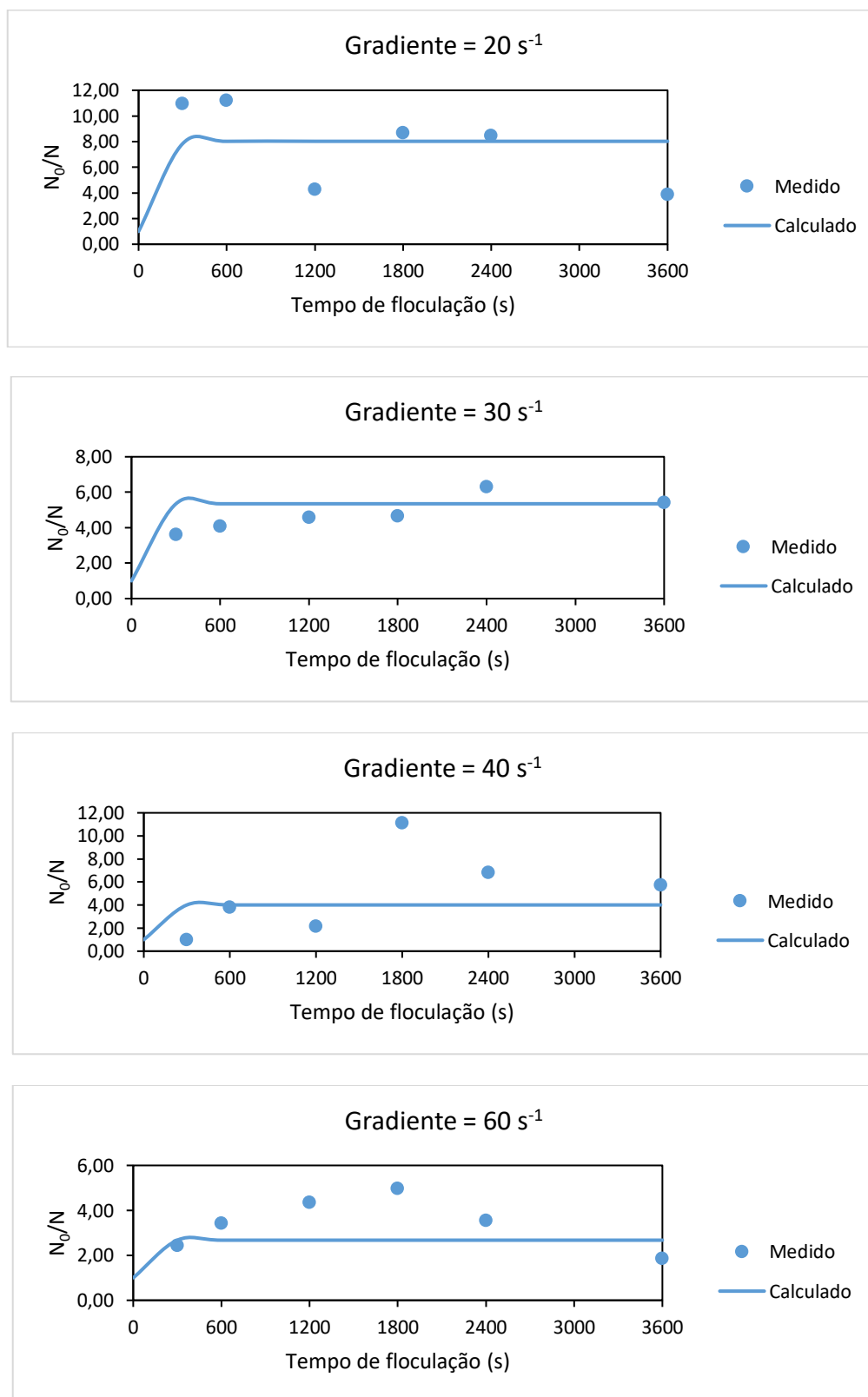
Fonte: Autor (2018).

Figura 31 - Aplicação da Equação 12 para número de partículas de primeira classe, sendo $K_A = 1,63 \times 10^{-3} \pm 2,28 \times 10^{-3}$ e $K_B = 2,45 \times 10^{-5} \pm 3,65 \times 10^{-5}$ para intervalo de confiança de 95% e ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1}



Fonte: Autor (2018).

Figura 32 - Aplicação da Equação 12 para número de partículas de primeira classe, sendo $K_A = 9,53 \times 10^{-4} \pm 1,67 \times 10^{-3}$ e $K_B = 5,94 \times 10^{-6} \pm 1,06 \times 10^{-5}$ para intervalo de confiança de 95% e ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1}



Fonte: Autor (2018).

Moruzzi e Oliveira (2013) observaram que, à medida que aumenta o gradiente médio de velocidade, observa-se uma maior taxa de ruptura dos flocos, influenciando negativamente o desempenho do processo de floculação.

Voltan (2007), em seus estudos, concluiu que a ruptura dos flocos, em poucos segundos, prejudicou a remoção dos flocos por sedimentação. Desta maneira, é possível verificar uma relação inversa entre o gradiente médio de velocidade na ruptura e a eficiência de remoção por sedimentação, ou seja, quanto maior a força de cisalhamento aplicada, pior é a eficiência de remoção por sedimentação, mesmo após a refloculação.

Analisando-se a Figura 30, correspondente à formação dos flocos, verifica-se a observação de Moruzzi e Oliveira (2013). O desempenho máximo ocorreu para o G_f de 20 s^{-1} logo nos primeiros minutos de floculação, seguida da tendência de equilíbrio das forças de agregação e ruptura a partir do instante de 10 minutos. Nota-se que o aumento do gradiente acarreta na redução dos valores máximos de desempenho obtidos. Para os valores de N_0/N determinados experimentalmente, constatou-se um ponto fora do esperado, correspondente ao G_f de 60 s^{-1} e $T_f = 5 \text{ min}$, que apresentou a maior eficiência. Verificou-se para os valores obtidos no laboratório um pior desempenho do processo de floculação para o G_f de 30 s^{-1} e não para o G_f de 60 s^{-1} , conforme esperado.

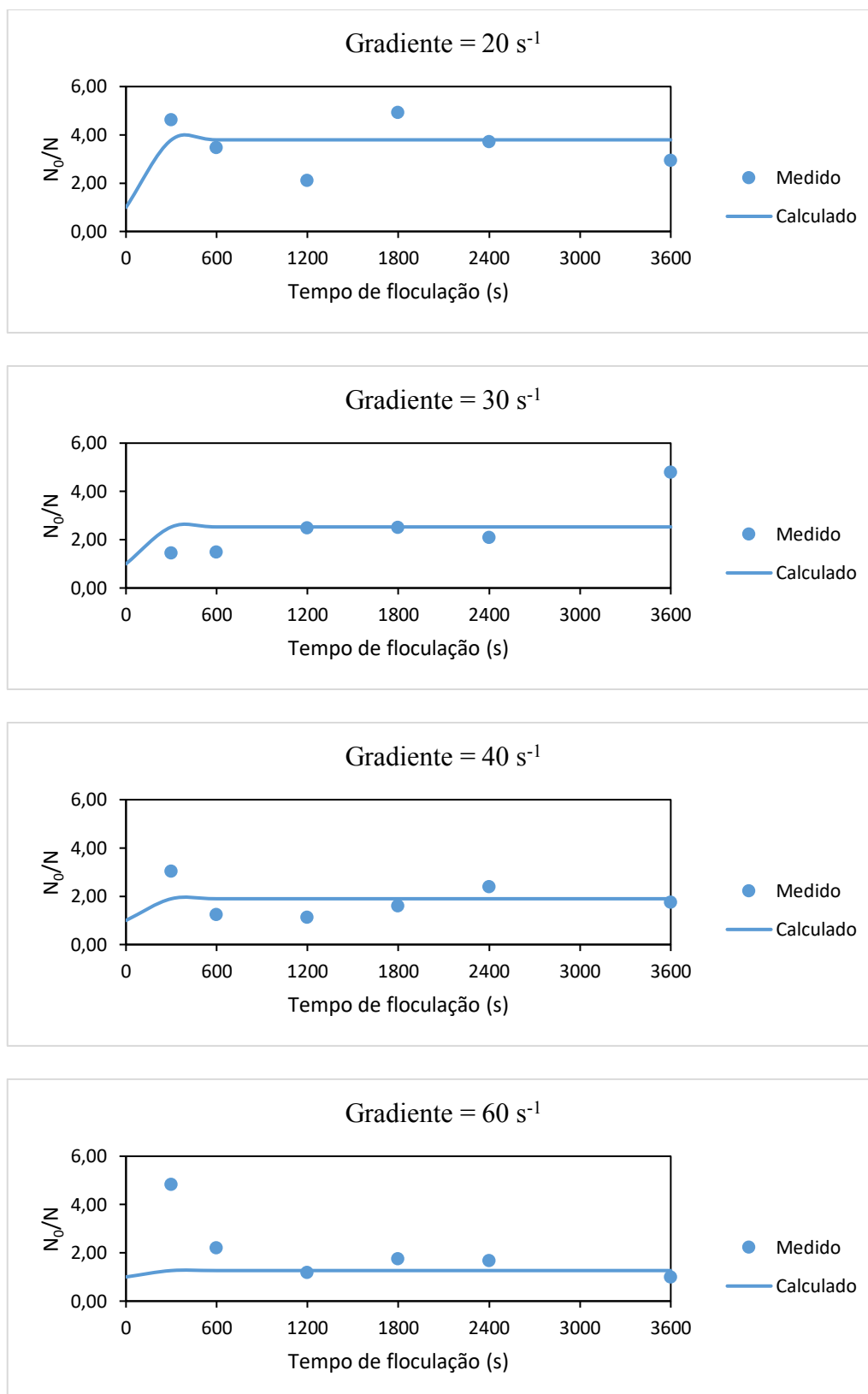
Observando-se a Figura 31, correspondente à ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1} , e depois sujeitos a refloculação, constatou-se a afirmativa de Moruzzi e Oliveira (2013). O desempenho máximo ocorreu para o G_f de 20 s^{-1} logo nos primeiros minutos de floculação, seguida da tendência de equilíbrio das forças de agregação e ruptura a partir do instante de 8 min. Além disso, notou-se que o aumento do gradiente de velocidade acarretou na redução dos valores máximos de desempenho obtidos. Este fenômeno pode ser observado, sobretudo, para o G_f de 60 s^{-1} , visto que o desempenho do processo de floculação diminuiu consideravelmente. A ruptura dos flocos, em poucos segundos, provocou um desempenho menor após a refloculação, conforme esperado, constatando a afirmação de Voltan (2007).

A afirmativa de Moruzzi e Oliveira (2013) também foi constatada para os resultados obtidos na Figura 32, correspondente à ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1} , sujeitos à

posterior refloculação. O desempenho máximo ocorreu nos minutos iniciais de floculação para o G_f de 20 s^{-1} , seguida da tendência de equilíbrio das forças de agregação e ruptura a partir do instante de 5 min. Da mesma forma, notou-se uma relação inversa entre o aumento do gradiente de velocidade e os valores máximos de desempenho. Novamente é possível observar a considerável redução do desempenho da floculação para a condição de G_f de 60 s^{-1} . Entretanto, a ruptura dos flocos, em poucos segundos, provocou uma melhoria do desempenho, refutando a afirmação de Voltan (2007).

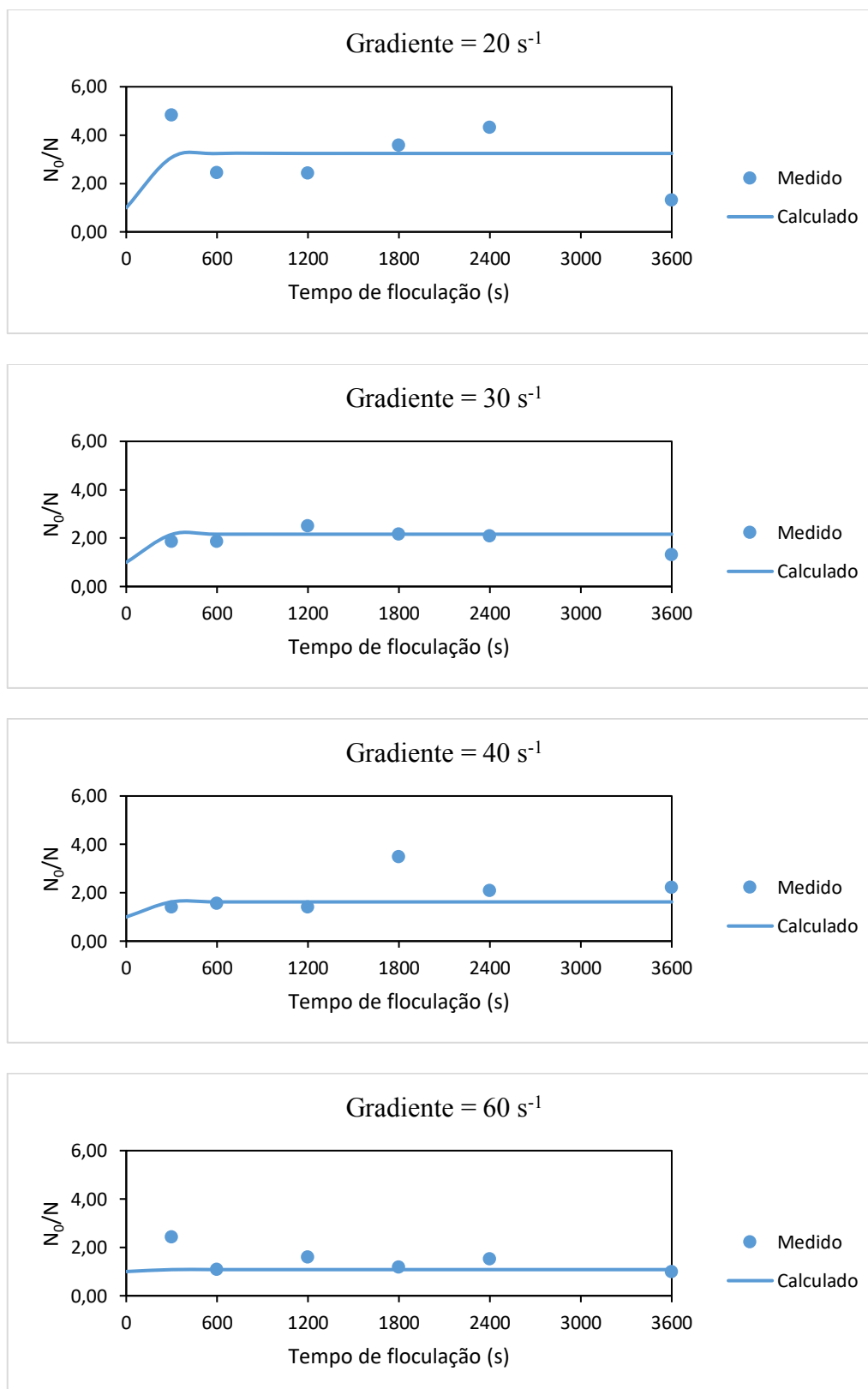
As Figuras 33, 34 e 35 ilustram as curvas de desempenho construídas a partir da utilização dos valores das constantes cinéticas de agregação (K_A) e ruptura (K_B), apresentadas nas Tabelas 9, 10 e 11.

Figura 33 - Aplicação da Equação 12 com os dados apresentados na Tabela 9, para intervalo de confiança de 95% e considerando a formação dos flocos



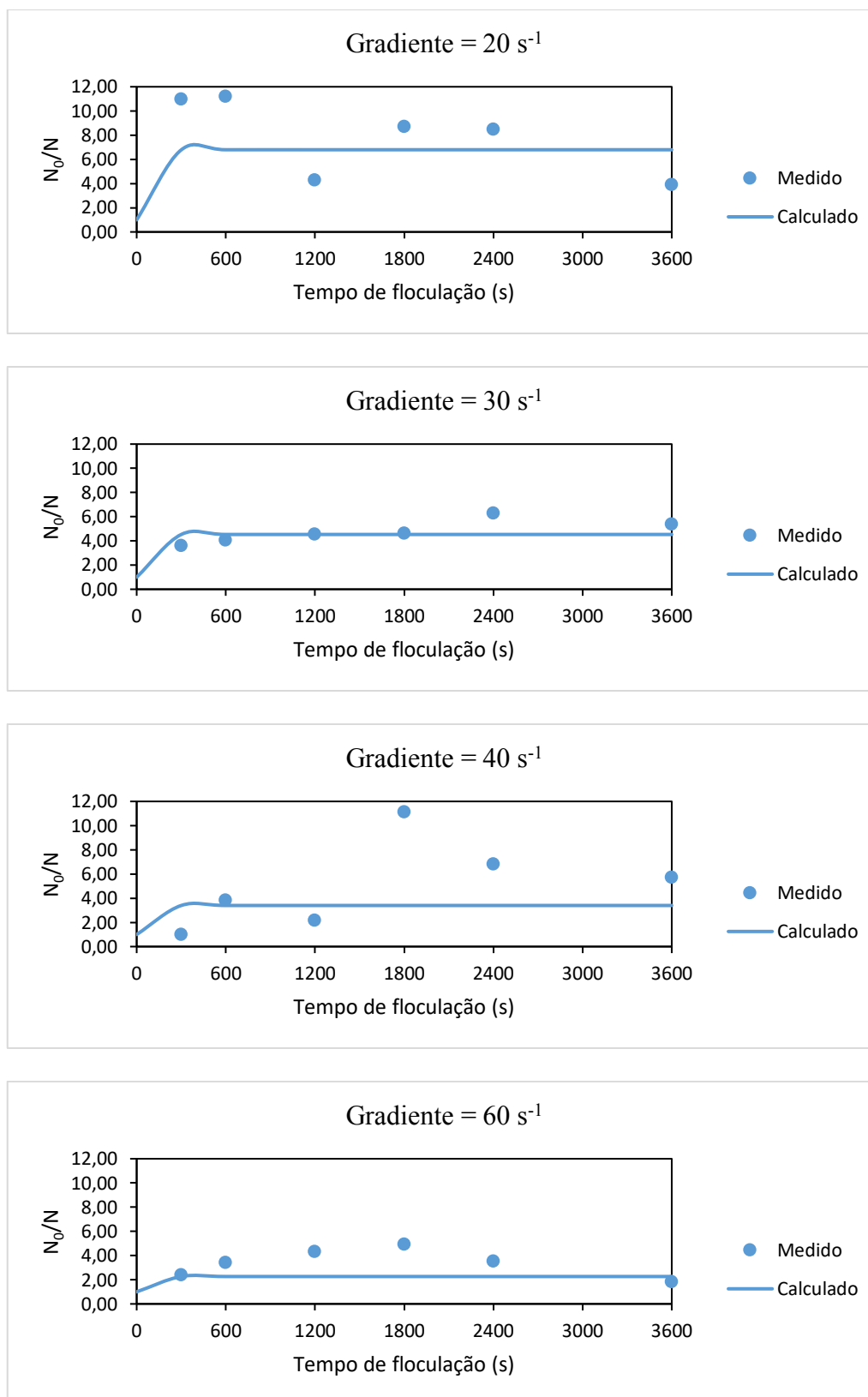
Fonte: Autor (2018).

Figura 34 - Aplicação da Equação 12 com os dados apresentados na Tabela 10, para intervalo de confiança de 95%, considerando a ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1}



Fonte: Autor (2018).

Figura 35 - Aplicação da Equação 12 com os dados apresentados na Tabela 11, para intervalo de confiança de 95%, considerando a ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1}



Fonte: Autor (2018).

A partir da Figura 33, verificou-se que o maior desempenho na formação dos flocos foi para a condição de G_f de 20 s^{-1} e o menor foi para o G_f de 60 s^{-1} .

Através da Figura 34, observa-se que, após o processo ruptura dos flocos sob gradiente de 100 s^{-1} , o melhor desempenho de floculação foi para o G_f de 20 s^{-1} e o pior foi para o G_f de 60 s^{-1} .

A Figura 35 mostra o comportamento do desempenho de floculação para a ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1} , em que o maior desempenho foi para o G_f de 20 s^{-1} e o menor foi para o G_f de 60 s^{-1} , com base nos valores calculados. Porém, o resultado obtido não condiz com os valores de diversos estudos sobre o tema na literatura, sendo que, a ruptura dos flocos, em poucos segundos, provocou um desempenho maior. Esta incoerência encontrada em alguns resultados pode ser atribuída por ser tratar de um trabalho experimental.

4.4 Obtenção das constantes cinéticas de agregação e ruptura a partir da consideração clássica de partículas primárias

Para obtenção das constantes cinéticas de agregação e ruptura foram consideradas como partículas primárias as remanescentes no jarro do *JarTest* após logo período de sedimentação, conforme metodologia clássica proposta por Argaman e Kaufman (1970) e Bratby et al. (1977).

Neste sentido as constantes cinéticas de agregação e ruptura foram obtidas em função das condições de sedimentabilidade dos flocos para cada gradiente de velocidade médio considerando-se a relação entre a cor inicial da água (N_0) e a cor remanescente da água tratada (N). Dessa maneira, a eficiência de tratamento após sedimentação foi estabelecida em termos de N_0/N .

Então, para a determinação das constantes cinéticas de agregação e ruptura deste trabalho, foram avaliadas as condições de sedimentabilidade dos flocos para cada gradiente de velocidade médio, bem como a relação entre a cor inicial da água (N_0) e a cor remanescente da água tratada (N) após o tempo de sedimentação considerado infinito (2 horas). Desta

maneira, a eficiência de tratamento após sedimentação foi estabelecida em termos de N_0/N , considerando-se a condição de equilíbrio dinâmico dos flocos, determinada conforme modelo proposto por Bratby et al. (1977) (Equação 12).

Assim, foi considerado como o número de partículas primárias, N_0 , a cor de 100 uH para a formação dos flocos, para a ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1} e para a ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1} .

As constantes cinéticas K_A e K_B foram obtidas por meio de duas maneiras distintas de convergência não linear, conforme descrito no item 3.2.2.8, com intervalo de confiança de 95% e para formação dos flocos, quebra dos flocos com gradiente de 100 s^{-1} e quebra dos flocos com gradiente de 200 s^{-1} .

Através do programa *Origin* 2016, obteve-se para o conjunto de todos os gradientes de velocidade médio o mesmo valor de K_A e K_B , conforme apresentado na Tabela 12.

Tabela 12 - Constantes cinéticas de agregação (K_A) e ruptura (K_B) obtidas pelo programa *Origin* 2016

| Constantes Cinéticas de Floculação | Formação dos Flocos | Ruptura dos Flocos 100 s^{-1} | Ruptura dos Flocos 200 s^{-1} |
|------------------------------------|---|---|---|
| K_A | $7,44 \times 10^{-4} \pm 2,92 \times 10^{-5}$ | $2,38 \times 10^{-3} \pm 1,96 \times 10^{-3}$ | $6,79 \times 10^{-4} \pm 5,71 \times 10^{-4}$ |
| K_B | $1,31 \times 10^{-6} \pm 8,64 \times 10^{-8}$ | $1,31 \times 10^{-5} \pm 1,62 \times 10^{-5}$ | $3,27 \times 10^{-6} \pm 2,84 \times 10^{-6}$ |

Fonte: Autor (2018).

Pelo programa *Microsoft Excel*®, determinou-se os valores distintos das constantes de agregação e ruptura para cada gradiente médio de velocidade, conforme mostrados nas Tabelas 13, 14 e 15.

Tabela 13 - Constantes Cinéticas de agregação (K_A) e ruptura (K_B) para a formação dos flocos obtidas pelo programa *Microsoft Excel*®

| Formação dos Flocos | | |
|-----------------------------|---|---|
| $G \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | K_A | K_B |
| 20 | $1,33 \times 10^{-3} \pm 1,33 \times 10^{-3}$ | $1,27 \times 10^{-5} \pm 1,90 \times 10^{-5}$ |
| 30 | $1,23 \times 10^{-3} \pm 1,16 \times 10^{-3}$ | $7,17 \times 10^{-6} \pm 6,81 \times 10^{-6}$ |
| 40 | $1,17 \times 10^{-3} \pm 1,13 \times 10^{-3}$ | $4,08 \times 10^{-6} \pm 4,82 \times 10^{-6}$ |
| 60 | $1,01 \times 10^{-3} \pm 9,07 \times 10^{-4}$ | $4,55 \times 10^{-6} \pm 7,38 \times 10^{-6}$ |

Fonte: Autor (2018).

Tabela 14 - Constantes Cinéticas de agregação (K_A) e ruptura (K_B) para a ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1} obtidas pelo programa *Microsoft Excel*®

| Ruptura dos Flocos - 100 s^{-1} | | |
|---|---|---|
| $G \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | K_A | K_B |
| 20 | $1,26 \times 10^{-3} \pm 1,39 \times 10^{-3}$ | $3,73 \times 10^{-6} \pm 3,27 \times 10^{-6}$ |
| 30 | $1,34 \times 10^{-3} \pm 1,18 \times 10^{-3}$ | $8,43 \times 10^{-6} \pm 8,59 \times 10^{-6}$ |
| 40 | $1,08 \times 10^{-3} \pm 1,19 \times 10^{-3}$ | $4,02 \times 10^{-6} \pm 4,16 \times 10^{-6}$ |
| 60 | $8,77 \times 10^{-4} \pm 9,17 \times 10^{-4}$ | $2,76 \times 10^{-6} \pm 3,50 \times 10^{-6}$ |

Fonte: Autor (2018).

Tabela 15 - Constantes Cinéticas de agregação (K_A) e ruptura (K_B) para a ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1} obtidas pelo programa *Microsoft Excel*®

| Ruptura dos Flocos - 200 s^{-1} | | |
|---|---|---|
| $G \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | K_A | K_B |
| 20 | $1,51 \times 10^{-3} \pm 1,77 \times 10^{-3}$ | $6,84 \times 10^{-6} \pm 8,52 \times 10^{-6}$ |
| 30 | $1,49 \times 10^{-3} \pm 2,09 \times 10^{-3}$ | $9,41 \times 10^{-6} \pm 1,28 \times 10^{-5}$ |
| 40 | $1,10 \times 10^{-3} \pm 1,12 \times 10^{-3}$ | $5,21 \times 10^{-6} \pm 4,86 \times 10^{-6}$ |
| 60 | $8,18 \times 10^{-4} \pm 7,09 \times 10^{-4}$ | $3,50 \times 10^{-6} \pm 4,22 \times 10^{-6}$ |

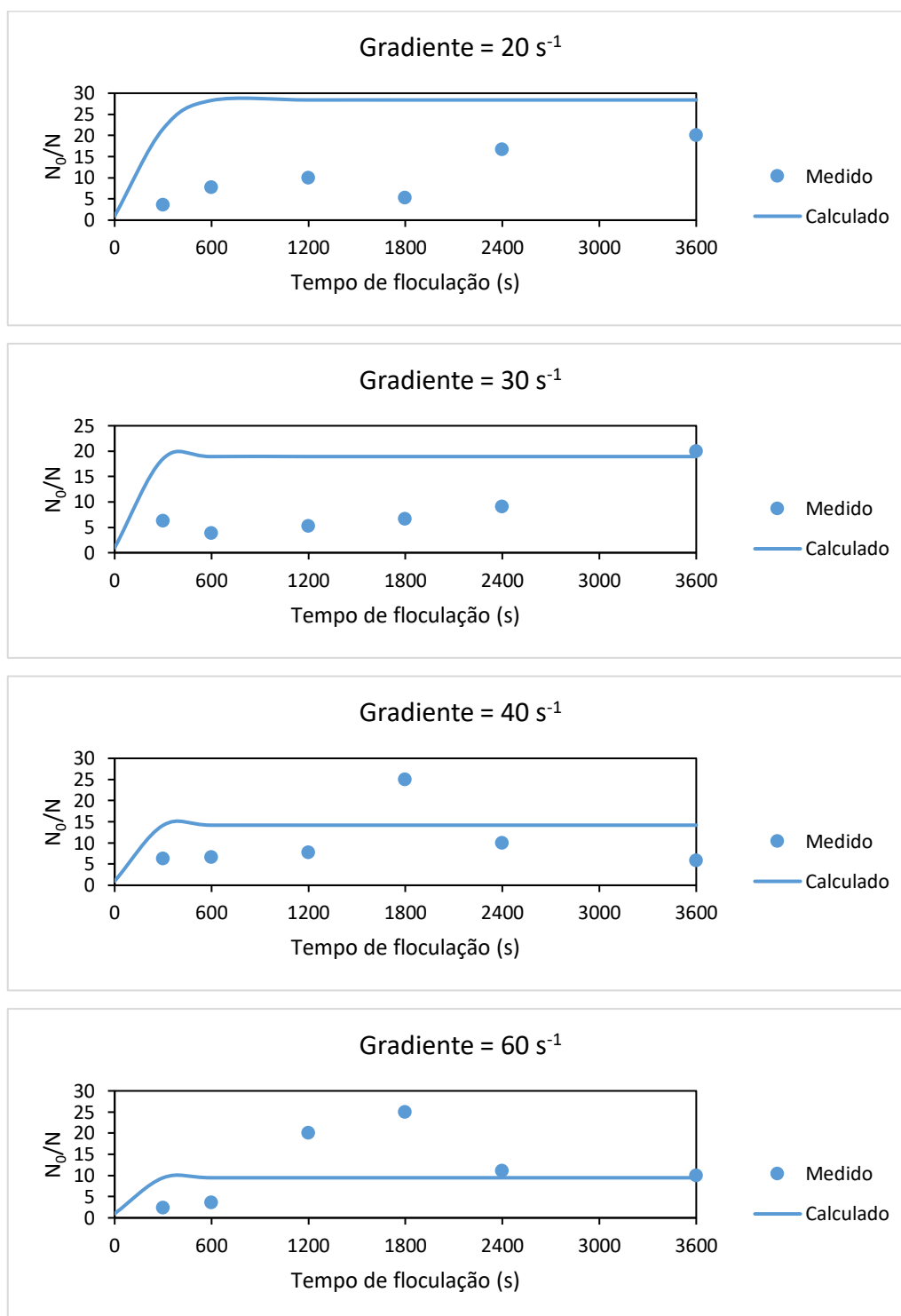
Fonte: Autor (2018).

Os valores das constantes K_A e K_B obtidos possuem a mesma ordem de grandeza quando comparados com outros valores de constantes cinética observados em trabalhos recentes sobre o tema.

Uma vez determinadas as constantes de agregação e ruptura pela metodologia clássica, e, de posse dos valores de tempo de floculação e gradiente médio de velocidade, utilizou-se novamente a Equação (6) para a representação da curva do desempenho do processo de floculação para cada um dos gradientes de floculação estudados considerando-se a formação dos flocos, ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1} e ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1} .

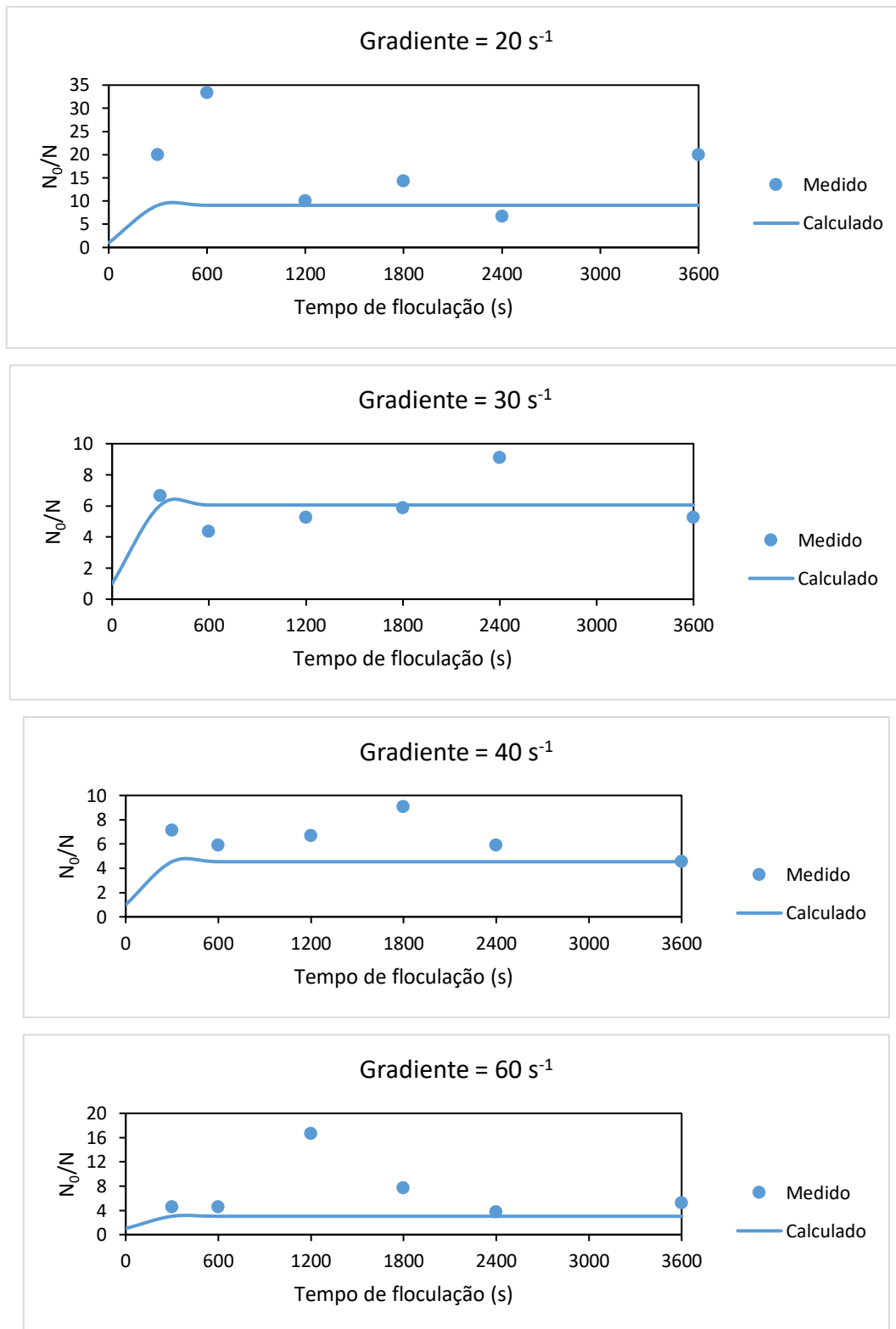
As Figuras 36, 37 e 38 ilustram as curvas de desempenho da floculação para os três casos adotados no presente estudo, cujas constantes cinéticas de agregação (K_A) e ruptura (K_B) estão apresentadas na Tabela 12.

Figura 36 - Aplicação da Equação 12 para a velocidade de sedimentação considerada infinita (2 horas), sendo $K_A = 7,44 \times 10^{-4} \pm 2,92 \times 10^{-5}$ e $K_B = 1,31 \times 10^{-6} \pm 8,64 \times 10^{-8}$ para intervalo de confiança de 95% e para a formação dos flocos



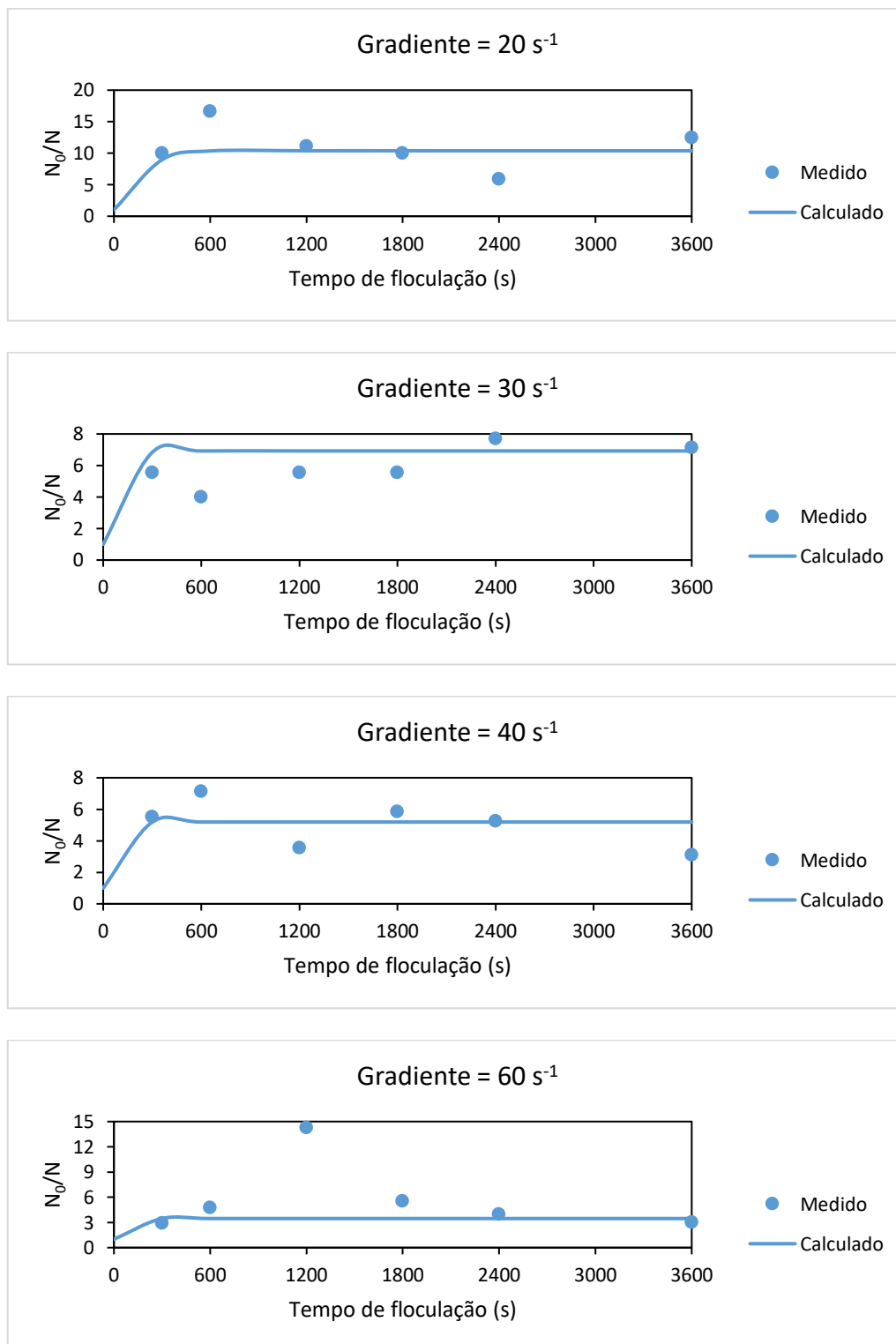
Fonte: Autor (2018).

Figura 37 - Aplicação da Equação 12 para a velocidade de sedimentação considerada infinita (2 horas), sendo $K_A = 2,38 \times 10^{-3} \pm 1,96 \times 10^{-3}$ e $K_B = 1,31 \times 10^{-5} \pm 1,62 \times 10^{-5}$ para intervalo de confiança de 95% e ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1}



Fonte: Autor (2018).

Figura 38 - Aplicação da Equação 12 para a velocidade de sedimentação considerada infinita (2 horas), sendo $K_A = 6,79 \times 10^{-4} \pm 5,71 \times 10^{-4}$ e $K_B = 3,27 \times 10^{-6} \pm 2,84 \times 10^{-6}$ para intervalo de confiança de 95% e ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1}



Fonte: Autor (2018).

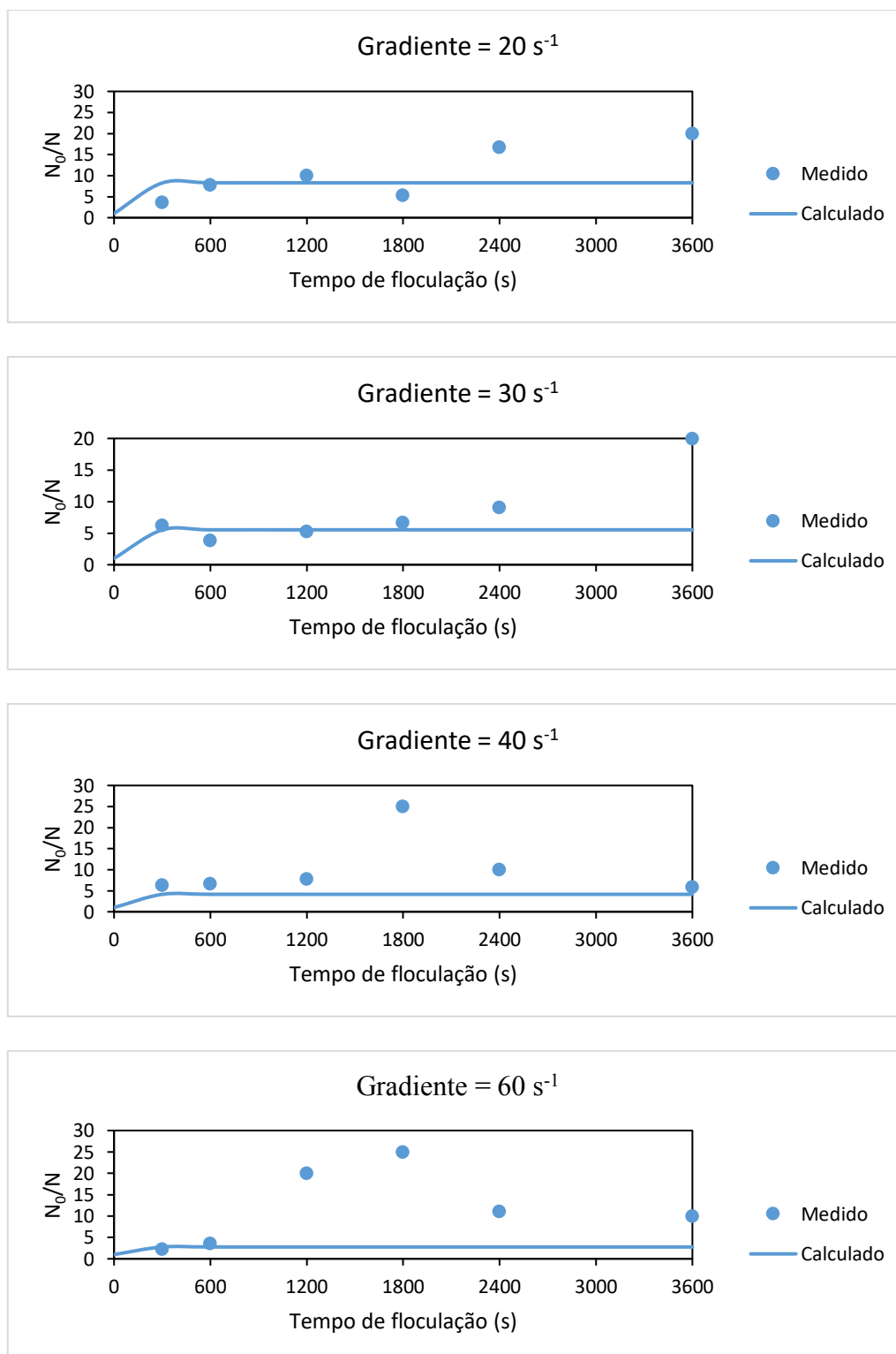
Analisando-se a Figura 36, correspondente à formação dos flocos, verifica-se a observação de Moruzzi e Oliveira (2013) apresentada anteriormente para os valores calculados. O desempenho máximo ocorreu para o gradiente G_f de 20 s^{-1} nos minutos iniciais da floculação, seguida da tendência de equilíbrio das forças de agregação e ruptura a partir do instante de 10 min. Nota-se que, com o aumento do gradiente, menores são os valores máximos de desempenho obtidos. Para os valores de N_0/N obtidos experimentalmente, constatou-se que os pontos de maior eficiência correspondem aos G_f de 40 s^{-1} e $T_f = 30 \text{ min}$ e G_f de 60 s^{-1} e $T_f = 30 \text{ min}$.

Observando-se a Figura 37, correspondente à ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1} , e depois sujeitos a refloculação, constatou-se a afirmativa de Moruzzi e Oliveira (2013). O desempenho máximo ocorreu para o G_f de 20 s^{-1} nos minutos iniciais da floculação, seguida da tendência de equilíbrio das forças de agregação e ruptura a partir do instante de 10 min. Nota-se que, com o aumento do gradiente, os valores máximos de desempenho obtidos tendem a ser menores. A ruptura dos flocos, em poucos segundos, provocou um desempenho menor após a refloculação conforme esperado, conforme a afirmação de Voltan (2007).

Para a Figura 38, correspondente à ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1} , posteriormente sujeitos à refloculação, constatou-se a afirmativa de Moruzzi e Oliveira (2013). O desempenho máximo ocorreu para o G_f de 20 s^{-1} nos minutos iniciais da floculação, seguida pela tendência de equilíbrio das forças de agregação e ruptura a partir do instante de 10 min. A ruptura dos flocos, em poucos segundos, seguida da refloculação, provocou um desempenho menor na eficiência de remoção por sedimentação, conforme afirma Voltan (2007). Porém, o desempenho da refloculação com o gradiente de ruptura maior (200 s^{-1}) foi relativamente melhor quando comparado com o gradiente de ruptura de 100 s^{-1} .

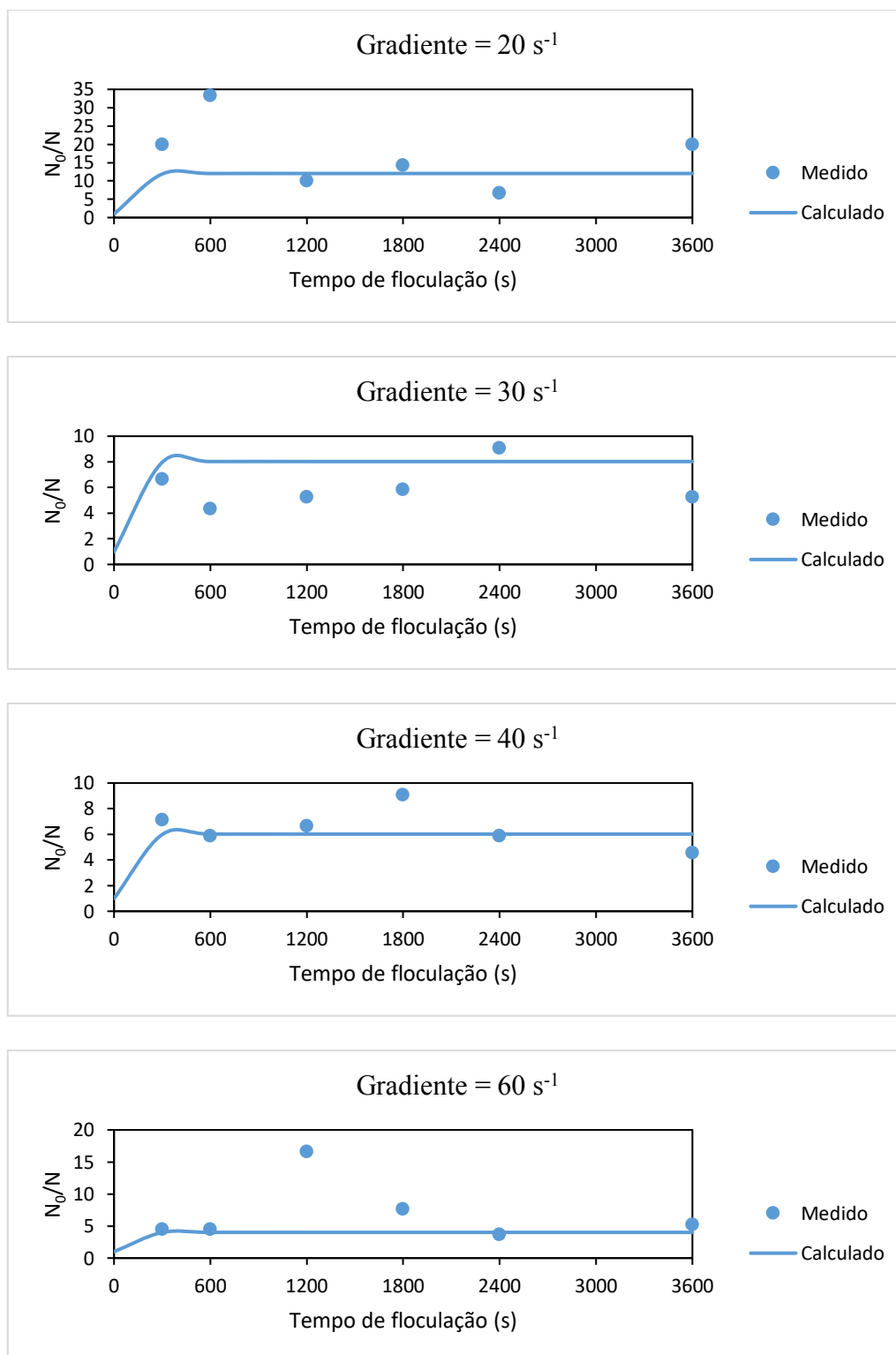
As Figuras 39, 40 e 41 ilustram as curvas de desempenho construídas a partir da utilização dos valores das constantes cinéticas de agregação (K_A) e ruptura (K_B) que foram apresentadas nas Tabelas 13, 14 e 15.

Figura 39 - Aplicação da Equação 12 com os dados apresentados na Tabela 13, para intervalo de confiança de 95% e considerando a formação dos flocos



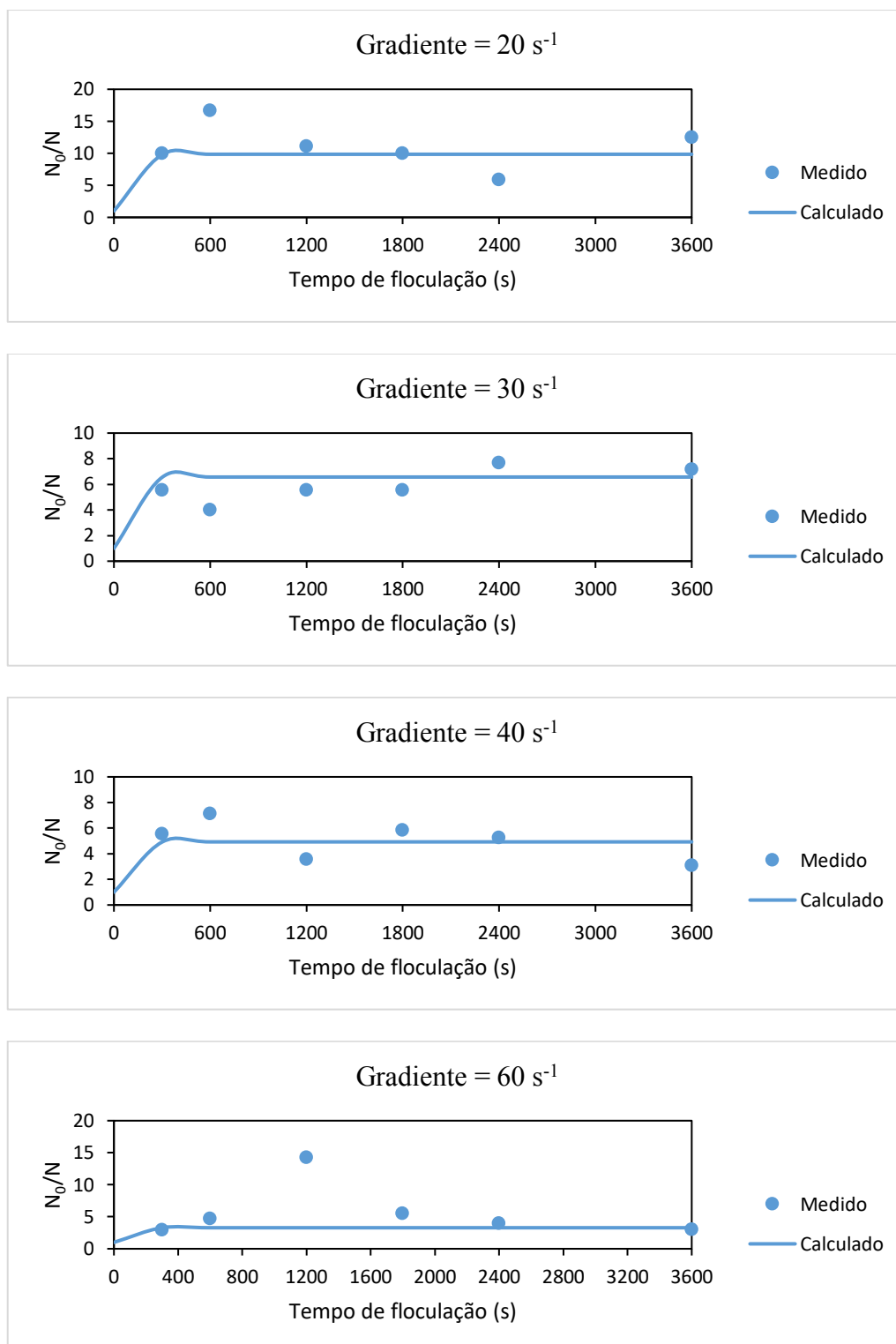
Fonte: Autor (2018).

Figura 40 - Aplicação da Equação 12 com os dados apresentados na Tabela 14, para intervalo de confiança de 95%, considerando a ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1}



Fonte: Autor (2018).

Figura 41 - Aplicação da Equação 12 com os dados apresentados na Tabela 15, para intervalo de confiança de 95%, considerando a ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1}



Fonte: Autor (2018).

A Figura 39 mostra que, para a formação dos flocos, o melhor desempenho foi observado na condição de G_f de 20 s^{-1} e o menor foi para o G_f de 60 s^{-1} para os valores calculados. Para os valores medidos em laboratório, os pontos com maior desempenho correspondem ao G_f de 40 s^{-1} e T_f de 30 min e G_f de 60 s^{-1} e T_f de 30 min, mostrando uma incoerência nos resultados.

Analizando a Figura 40, que mostra o comportamento do desempenho de floculação para a ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1} , tem-se que o maior desempenho foi para o G_f de 20 s^{-1} e o menor foi para o G_f de 60 s^{-1} para os valores calculados. Para os valores medidos em laboratório, o ponto com maior desempenho corresponde ao G_f de 20 s^{-1} e T_f de 10 min de refloculação.

A Figura 41 apresenta o comportamento do desempenho de floculação para a ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1} , em que o maior desempenho foi para o G_f de 20 s^{-1} e o menor foi para o G_f de 60 s^{-1} para os valores calculados. Para os valores medidos em laboratório, o ponto com maior desempenho corresponde ao G_f de 20 s^{-1} e T_f de 10 min de refloculação.

A incoerência encontrada em alguns resultados pode ser atribuída por ser tratar de um trabalho experimental.

4.5 Comparação entre a metodologia clássica e a metodologia por análise de imagens para obtenção das constantes cinéticas de agregação e ruptura

A Tabela 16 mostra as constantes de agregação e ruptura obtidas pelo programa *Origin* 2016, para o conjunto de todos os gradientes médios de velocidade, utilizando a metodologia clássica e a metodologia baseada em análise de imagens.

Tabela 16 - Constantes cinéticas de agregação (K_A) e ruptura (K_B) obtidas pelo programa *Origin 2016* pelas metodologias clássica e para análise por imagens

| Metodologia | Constantes Cinéticas de Floculação | Formação dos Flocos | Ruptura dos Flocos 100 s ⁻¹ | Ruptura dos Flocos 200 s ⁻¹ |
|--------------------|------------------------------------|---|---|---|
| Análise por imagem | K_A | $1,28 \times 10^{-3} \pm 1,49 \times 10^{-3}$ | $1,63 \times 10^{-3} \pm 2,28 \times 10^{-3}$ | $9,53 \times 10^{-4} \pm 1,67 \times 10^{-3}$ |
| | K_B | $1,53 \times 10^{-5} \pm 2,03 \times 10^{-5}$ | $2,45 \times 10^{-5} \pm 3,65 \times 10^{-5}$ | $5,94 \times 10^{-6} \pm 1,06 \times 10^{-5}$ |
| Clássica | K_A | $7,44 \times 10^{-4} \pm 2,92 \times 10^{-5}$ | $2,38 \times 10^{-3} \pm 1,96 \times 10^{-3}$ | $6,79 \times 10^{-4} \pm 5,71 \times 10^{-4}$ |
| | K_B | $1,31 \times 10^{-6} \pm 8,64 \times 10^{-8}$ | $1,31 \times 10^{-5} \pm 1,62 \times 10^{-5}$ | $3,27 \times 10^{-6} \pm 2,84 \times 10^{-6}$ |

Fonte: Autor (2018).

Analisando os dados obtidos pelo programa *Origin 2016* para as duas metodologias (Tabela 16), pode-se observar que as constantes cinéticas de agregação (K_A) e ruptura (K_B) apresentam a mesma ordem de grandeza. Para a formação dos flocos, a constante de agregação determinada pela técnica de análise por imagem apresentou valor menor quando comparada a metodologia clássica.

As Tabela 17, 18 e 19 mostram as constantes de agregação e ruptura obtidas pelo programa *Microsoft Excel®*, em que se tem valores distintos das constantes de agregação e ruptura para cada gradiente médio de velocidade, para as metodologias clássica e para a técnica de análise por imagens.

Tabela 17 - Constantes Cinéticas de agregação (K_A) e ruptura (K_B) para a formação dos flocos obtidas pelo programa *Microsoft Excel*® pelas metodologias clássica e para análise por imagens

| Formação dos Flocos | | | |
|---------------------|-----------------------------|---|---|
| Metodologia | $G \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | K_A | K_B |
| Análise por imagem | 20 | $1,05 \times 10^{-3} \pm 1,02 \times 10^{-3}$ | $1,42 \times 10^{-5} \pm 1,24 \times 10^{-5}$ |
| | 30 | $4,25 \times 10^{-3} \pm 2,45 \times 10^{-3}$ | $5,61 \times 10^{-5} \pm 1,38 \times 10^{-5}$ |
| | 40 | $1,54 \times 10^{-3} \pm 6,47 \times 10^{-4}$ | $2,19 \times 10^{-5} \pm 8,70 \times 10^{-6}$ |
| | 60 | $3,52 \times 10^{-4} \pm 3,22 \times 10^{-4}$ | $2,57 \times 10^{-6} \pm 1,30 \times 10^{-6}$ |
| Clássica | 20 | $1,33 \times 10^{-3} \pm 1,33 \times 10^{-3}$ | $1,27 \times 10^{-5} \pm 1,90 \times 10^{-5}$ |
| | 30 | $1,23 \times 10^{-3} \pm 1,16 \times 10^{-3}$ | $7,17 \times 10^{-6} \pm 6,81 \times 10^{-6}$ |
| | 40 | $1,17 \times 10^{-3} \pm 1,13 \times 10^{-3}$ | $4,08 \times 10^{-6} \pm 4,82 \times 10^{-6}$ |
| | 60 | $1,01 \times 10^{-3} \pm 9,07 \times 10^{-4}$ | $4,55 \times 10^{-6} \pm 7,38 \times 10^{-6}$ |

Fonte: Autor (2018).

Tabela 18 - Constantes Cinéticas de agregação (K_A) e ruptura (K_B) para a ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1} obtidas pelo programa *Microsoft Excel*® pelas metodologias clássica e para análise por imagens

| Formação dos Flocos | | | |
|---------------------|-----------------------------|---|---|
| Metodologia | $G \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | K_A | K_B |
| Análise por imagem | 20 | $1,09 \times 10^{-3} \pm 1,17 \times 10^{-3}$ | $1,72 \times 10^{-5} \pm 1,22 \times 10^{-5}$ |
| | 30 | $5,98 \times 10^{-4} \pm 4,81 \times 10^{-4}$ | $1,04 \times 10^{-5} \pm 8,77 \times 10^{-6}$ |
| | 40 | $4,90 \times 10^{-4} \pm 2,83 \times 10^{-4}$ | $7,35 \times 10^{-6} \pm 5,72 \times 10^{-6}$ |
| | 60 | $3,13 \times 10^{-4} \pm 2,58 \times 10^{-4}$ | $3,47 \times 10^{-6} \pm 2,41 \times 10^{-6}$ |
| Clássica | 20 | $1,26 \times 10^{-3} \pm 1,39 \times 10^{-3}$ | $3,73 \times 10^{-6} \pm 3,27 \times 10^{-6}$ |
| | 30 | $1,34 \times 10^{-3} \pm 1,18 \times 10^{-3}$ | $8,43 \times 10^{-6} \pm 8,59 \times 10^{-6}$ |
| | 40 | $1,08 \times 10^{-3} \pm 1,19 \times 10^{-3}$ | $4,02 \times 10^{-6} \pm 4,16 \times 10^{-6}$ |
| | 60 | $8,77 \times 10^{-4} \pm 9,17 \times 10^{-4}$ | $2,76 \times 10^{-6} \pm 3,50 \times 10^{-6}$ |

Fonte: Autor (2018).

Tabela 19 - Constantes Cinéticas de agregação (K_A) e ruptura (K_B) para a ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1} obtidas pelo programa *Microsoft Excel®* pelas metodologias clássica e para análise por imagens

| Formação dos Flocos | | | |
|---------------------|-----------------------------|---|---|
| Metodologia | $G \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | K_A | K_B |
| Análise por imagem | 20 | $2,41 \times 10^{-3} \pm 2,13 \times 10^{-3}$ | $1,45 \times 10^{-5} \pm 1,20 \times 10^{-5}$ |
| | 30 | $1,86 \times 10^{-3} \pm 1,83 \times 10^{-3}$ | $1,38 \times 10^{-5} \pm 1,32 \times 10^{-5}$ |
| | 40 | $8,74 \times 10^{-4} \pm 5,93 \times 10^{-4}$ | $1,03 \times 10^{-5} \pm 1,32 \times 10^{-5}$ |
| | 60 | $4,79 \times 10^{-4} \pm 4,71 \times 10^{-4}$ | $2,71 \times 10^{-6} \pm 3,30 \times 10^{-6}$ |
| Clássica | 20 | $1,51 \times 10^{-3} \pm 1,77 \times 10^{-3}$ | $6,84 \times 10^{-6} \pm 8,52 \times 10^{-6}$ |
| | 30 | $1,49 \times 10^{-3} \pm 2,09 \times 10^{-3}$ | $9,41 \times 10^{-6} \pm 1,28 \times 10^{-5}$ |
| | 40 | $1,10 \times 10^{-3} \pm 1,12 \times 10^{-3}$ | $5,21 \times 10^{-6} \pm 4,86 \times 10^{-6}$ |
| | 60 | $8,18 \times 10^{-4} \pm 7,09 \times 10^{-4}$ | $3,50 \times 10^{-6} \pm 4,22 \times 10^{-6}$ |

Fonte: Autor (2018).

Analisando a Tabela 17, com dados obtidos pelo programa *Microsoft Excel®*, para as duas metodologias, pode-se observar que as constantes cinéticas de agregação (K_A) e ruptura (K_B) apresentam a mesma ordem de grandeza. Para a formação dos flocos e G_f de 60 s^{-1} , K_A apresentou um valor menor na técnica por análise de imagens, e K_B apresentou um valor menor para G_f de 30 s^{-1} e 40 s^{-1} pela metodologia clássica.

Verificando a Tabela 18, pode-se observar que as constantes cinéticas de agregação (K_A) e ruptura (K_B) apresentam a mesma ordem de grandeza. Para a ruptura dos flocos com gradiente 100 s^{-1} , e para G_f de 30 s^{-1} e 40 s^{-1} , K_A apresentou um valor menor na técnica por análise de imagens, e K_B apresentou um valor menor para G_f de 20 s^{-1} e 30 s^{-1} pela metodologia clássica.

Observando a Tabela 19, pode-se observar que as constantes cinéticas de agregação (K_A) e ruptura (K_B) apresentam a mesma ordem de grandeza. Para a ruptura dos flocos com gradiente 200 s^{-1} , e para G_f de 40 s^{-1} , K_A apresentou um valor menor na técnica por análise

de imagens, e K_B apresentou um valor menor para G_f de 20 s^{-1} , 30 s^{-1} e 40 s^{-1} pela metodologia clássica.

Ao se comparar as curvas de desempenho da floculação pela metodologia de análise por imagens (Figuras 32, 33 e 34) e as curvas de desempenho da floculação pela metodologia clássica (Figuras 35, 36 e 37), tem-se:

- **Formação dos Flocos**: Pela metodologia clássica, obteve-se um desempenho melhor se comparada com a metodologia por análise por imagem em todos os gradientes. Para um G_f de 20 s^{-1} , o equilíbrio das forças de agregação e ruptura ocorreu antes na metodologia por análise por imagem. Observa-se certa fragilidade no método a partir da análise de imagens uma vez que os valores brutos do número de partículas de primeira classe pode ser bruscamente alterado em função das classes de tamanho escolhidas.
- **Ruptura dos Flocos com Gradiente de 100 s^{-1}** : Os resultados obtidos pela metodologia clássica apresentaram melhor desempenho quando comparada com a metodologia por análise por imagem para todos os gradientes. O equilíbrio das forças de agregação e ruptura ocorreu praticamente no mesmo instante nas duas metodologias. Independentemente da escolha da metodologia é possível inferir que a quebra dos flocos provoca redução da relação K_A/K_B que em linhas gerais significa superestimação dos valores de eficiência caso não sejam devidamente observados os efeitos da quebra dos flocos nas unidades dos sistemas de tratamento.
- **Ruptura dos Flocos com Gradiente de 200 s^{-1}** : Os resultados obtidos pela metodologia clássica apresentaram melhor desempenho quando comparada com a metodologia por análise por imagem para todos os gradientes. O equilíbrio das forças de agregação e ruptura ocorreu praticamente no mesmo instante nas duas metodologias;

Então, pode-se concluir que a obtenção das constantes cinéticas a partir da metodologia clássica, em que são considerados valores de cor remanescente como representativos de partículas primárias, conduz a valores superestimados de desempenho se comparado à

obtenção das constantes cinéticas considerando-se partículas primárias como sendo as pertencentes ao grupo de partículas de primeira classe da DTP.

4.6 Análise de dados

A partir dos resultados obtidos de frequência absoluta, representados nas Tabelas 5, 6 e 7, para a formação dos flocos, ruptura dos flocos com gradiente de 100 s^{-1} e ruptura dos flocos com gradiente de 200 s^{-1} , respectivamente, foi feita a análise de variância (ANOVA) com dois fatores: gradiente médio de velocidade e tempo de floculação, no qual foi utilizado o programa Origin 2016. A Tabela 20 mostra os dados obtidos na ANOVA.

Segundo Triola, Mario F. (2008), a análise de variância é um método utilizado para se testar a igualdade de três ou mais médias populacionais através da análise das variâncias amostrais. Um fator é uma propriedade, ou característica, que nos permite distinguir as diferentes populações umas das outras.

Tabela 20 - ANOVA com dois fatores

| | G.L. | Soma quadrática | Média quadrática | F-Valor | P-Valor |
|----------------------------|-------------|----------------------------|-----------------------------|----------------|----------------|
| Gradiente | 3 | 4,12E+07 | 1,37E+07 | 3,85956 | 0,01491 |
| Tempo | 5 | 1,97E+07 | 3,94E+06 | 1,10702 | 0,36916 |
| Interação | 15 | 5,81E+07 | 3,87E+06 | 1,0887 | 0,3912 |
| Modelo | 23 | 1,19E+08 | 5,17E+06 | 1,4541 | 0,13593 |
| Erro | 48 | 1,71E+08 | 3,56E+06 | - | - |
| Total corrigido | 71 | 2,90E+08 | - | - | - |

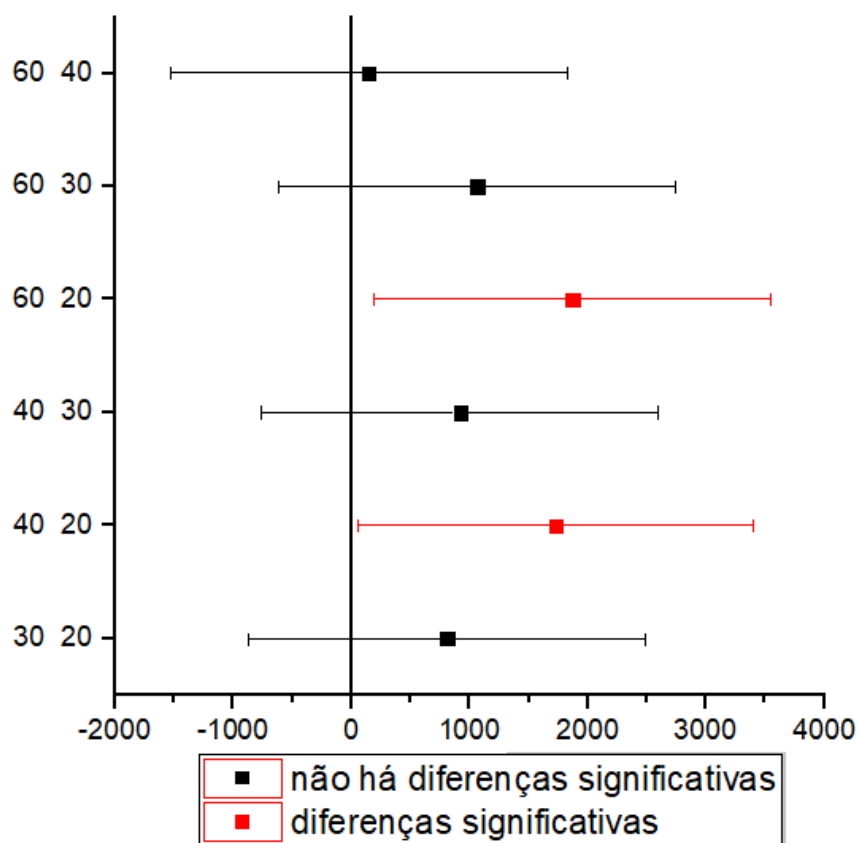
Fonte: Autor (2018).

A Tabela 20 mostra que, para um grande valor P (maior do que 0,05), as médias populacionais são significativamente diferentes e, para um pequeno valor P (tal como 0,05 ou menos), as médias populacionais não são significativamente diferentes. Sendo assim, somente as médias populacionais dos gradientes médios de velocidade são significativamente diferentes com 95% de significância.

A partir deste resultado, foi feito o Teste de Tukey para o gradiente de velocidade, também com o auxílio do programa Origin.

A Figura 42 mostra a comparação das médias obtidas com a frequência absoluta para os gradientes de velocidade de 20, 30, 40 e 60 s^{-1} , no qual foram comparadas dois a dois. A legenda indica que, para os marcadores na cor preto, os resultados são estatisticamente semelhantes. Já os marcadores na cor vermelho, os resultados são considerados diferentes com 95% de significância.

Figura 42 - Teste de comparação das médias de Tukey



Fonte: Autor (2018).

Pela Figura acima, pode-se concluir que não há diferenças significativas entre os gradientes de velocidade, exceto para o $G = 60 \text{ s}^{-1}$ com o $G = 20 \text{ s}^{-1}$, e para o $G = 40 \text{ s}^{-1}$ com o $G = 20 \text{ s}^{-1}$, mas mesmo assim apresentaram valores bem próximos aos demais. Isso pode ser justificado, pois, o aumento do gradiente de velocidade acarreta em uma maior taxa de

ruptura das partículas e na consequente predominância de menores valores de diâmetro dos flocos. Observa-se também que, com o aumento do gradiente de ruptura, a reformação dos flocos é prejudicada, apresentando capacidade limitada de recrescimento e, consequentemente, resultando em flocos menores.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

A obtenção das constantes cinéticas de agregação e ruptura por meio das duas metodologias distintas, para água com cor elevada (100 ± 5 uH) se mostrou eficaz conforme pode ser observado nas conclusões seguintes:

- Pelas curvas de DTP, observou-se uma predominância na concentração de partículas de diâmetros menores para gradientes maiores, enquanto que para gradientes menores, houve uma distribuição mais uniforme com partículas de maiores diâmetros, mostrando que o aumento do G_f acarreta em uma maior taxa de ruptura das partículas e na consequente predominância de menores valores de diâmetro, consequentemente, o aumento do gradiente médio de velocidade ocasionou a diminuição da eficiência da floculação.
- Observou-se também que a ruptura dos flocos, em poucos segundos, prejudicou a formação dos flocos, sendo que estes apresentaram capacidade limitada de recrescimento, resultando em flocos menores e um menor desempenho no processo de floculação.
- A tendência de equilíbrio entre as constantes de agregação e ruptura ocorreu nos primeiros 10 minutos de floculação.
- A utilização da metodologia de aquisição e tratamento de imagens, considerando as partículas concentradas na primeira classe da curva da DTP como sendo representativas de partículas primárias, para obtenção das constantes cinéticas de agregação e ruptura, se mostrou confiável, visto que os valores encontrados possuem a mesma ordem de grandeza que os valores apresentados por Crittenden et al. (2012), entretanto, frágil, considerando-se que o número de partículas primárias pode ser fortemente alterado em função da escolha das faixas de tamanho da DTP.
- A utilização da metodologia clássica, proposta por Bratby et al. (1977), por ter apresentado valores condizentes com os encontrados na literatura, se mostrou

eficiente para análise das condições de sedimentabilidade dos flocos para cada gradiente de velocidade médio e da relação entre a cor inicial da água (N_0) e a cor aparente remanescente da água tratada (N), sendo a eficiência de tratamento após sedimentação estabelecida em termos de N_0/N , para obtenção das constantes cinéticas se mostrou eficiente, pois apresentou valores condizentes com os encontrados na literatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMIRTHARAJH, A. (1989). Tecnologias para tratamento de águas de abastecimento – The mechanisms of coagulation. 20p., Jul.

AMIRTHARAJAH, A. and MILLS, K.M. **Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation.** J. Am. Wat. Wks. Assoc. 74, p. 210-216, 1982.
<https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1982.tb04890.x>

AMIRTHARAJAH, A. e O'MÉLIA, C.R. **Coagulation Processes: Destabilisation, Mixing and Flocculation.** In: Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies. MacGraw-Hill, New York, p. 269-365, 1990.

ARBOLEDA, J. **Teoria y Practica de la Purificación Del Agua.** In: Asociación Colombiana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental – ACODAL, 1992, Colombia, 684p.

ARGAMAN, Y.; KAUFMAN, W. **Turbulence and Flocculation**, JEED-ASCE, n. 96, p. 223-241, 1970.

BRATBY, J et al. **Design of flocculation systems from batch test data.** Water SA. v.3, n. 4, p. 173-182, 1977.

BRATBY, J. R. **Interpreting laboratory results for the design of rapid mix and flocculation systems.** Journal of the American Water Works Association, v. 73, n. 6, p. 318-325, 1981.
<https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1981.tb04721.x>

BRITO, S. A. **Influência da velocidade de sedimentação na determinação dos coeficientes de agregação e ruptura durante a floculação.** 1998. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

CHAKRABORTI, R.K.; GARDNER, K.H.; ATKINSON, J.F.; VAN BENSCHOTEN, J.E. **Changes in fractal dimension during aggregation.** Water Research 37, 873–883, 2003.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00379-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00379-2)

CLARK, M. M.; FLORA, J. R. V. Floc restructuring in varied turbulent mixing. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 147, n. 2, p. 407–421, 1991.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90174-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90174-7)

CONSTANTINO, L.T. **Ruptura e recrescimento de flocos em água com substâncias húmicas aquáticas coagulada com sulfato de alumínio e cloreto férrico.** 166 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

CRITTENDEN, J. C.; Trussell, R. R.; Hand, D. W., Howe, K. J. and Tchobanoglous, G. **Water Treatment: Principles and Design**. 2nd ed. 2005.

CRITTENDEN, J. C.; TRUSSEL, R. R.; HAND, D. W.; HOWE, K. J.; TCHOBANOGLIOUS, G.; BOCHARDT, J. H. **MWH's Water Treatment: Principles and Design**. 3^a ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012. 1901 p.
<https://doi.org/10.1002/9781118131473>

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. Di B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 2.ed. LDiBe. 2005.

DI BERNARDO, Luiz; SAGOBAL PAZ, Lyda Patricia. **Seleção de Tecnologias de Tratamento de Água**. São Carlos: LDIBE, 2008. 878 p. (Volume1).

DI BERNARDO, L.; BOTARI, A.; SABOGAL-PAZ, L. P. **Uso de modelação matemática para projeto de câmaras mecanizadas de floculação em série em estações de tratamento de água**. Engenharia Sanitaria e Ambiental, v. 10, n. 1, p. 82–90, mar. 2005.
<https://doi.org/10.1590/S1413-41522005000100010>

DUTRA, R. H. A. **Obtenção dos parâmetros cinéticos da floculação com utilização de técnica de análise por imagem**. 2017. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

GONÇALVEZ, L. S. M. **Evolução do diâmetro fractal de agregados formados a partir de água com baixa turbidez**. 2017. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

JARVIS, P.; JEFFERSON, B.; PARSONS, S.A. (2005a) **Breakage, regrowth, and fractal nature of natural organic matter flocs**. Environmental Science & Technology. UK, n.7, v.39, p.2307-2314.
<https://doi.org/10.1021/es048854x>

JARVIS, P.; GREGORY, J.; JEFFERSON, B.; PARSONS, S.A (2005b) **A review of floc strength and breakage**. Water Research, n.39, p. 3121-3137.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.022>

JARVIS, P.; JEFFERSON, B.; PARSONS, S.A. (2006) **Floc structural characteristics using conventional coagulation for a high doc, low alkalinity surface water source**. Water Research, Volume 40, Issue 14, August 2006, p 2727-2737.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.04.024>

JUNKER, B. Measurement of bubble and pellet size distributions: past and current image analysis technology. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 29, n. 3, p. 185-206, sep. 2006.
<https://doi.org/10.1007/s00449-006-0070-3>

KOBLER, D.; BOLLER, M. **Particle removal in different filtration systems for tertiary wastewater treatment – a comparison.** Wat. Sci. Tech., v. 36, n. 04, p. 259-267, 1997.
<https://doi.org/10.2166/wst.1997.0133>

LAWLER, D.F. **Particle size distribution in treatment processes: theory and practice.** Wat. Sci. Tech., v. 36, n. 4, p. 15-23, 1997.
<https://doi.org/10.2166/wst.1997.0075>

LETTERMAN, R. D. and YIACOUMI, S. Coagulation and flocculation. In: EDZWALD, J. K (editor). **Water Quality and treatment: A Handbook on Drinking Water.** 6^a ed. New York: McGraw-Hill, 2011. p.8.1-8.81.

LIBÂNIO, M. **Avaliação da floculação em reatores estáticos e de escoamento contínuo com gradientes de velocidade constante e variável.** São Carlos. 136p. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.

MARQUES, R. O. **Cinética de floculação de água bruta com baixa turbidez utilizando sais de alumínio e ferro como coagulante.** São Paulo. 2016. 118 p. (Mestrado) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.
<https://doi.org/10.11606/D.3.2016.tde-20072016-143140>

MORENO, P.; MORUZZI, R. B.; CONCEIÇÃO, F.T. Investigação da aplicação da lama vermelha 'red mud' na mistura rápida como nucleador de flocos visando sua remoção por sedimentação. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE AIDIS, 28., 2013, Tegucigalpa. **Anais...** Tegucigalpa, HN: AIDIS, 2013.

MORENO, P. **Emprego de técnica dedicada de análise de imagem na avaliação do produto GT no desempenho da floculação.** 2014. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Bauru, 2014.

MORENO, P. et al. Investigação do efeito do Número de Camp (NC) na distribuição de tamanho de partículas (DTP). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 28., 2015, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, RJ: ABES, 2015.

MORENO, P. et al. Aplicação de lama vermelha como nucleador de floco. **Hydro**, v. 12, p. 46-48, 2016.

MORUZZI, R. B. et al. **Aplicabilidade das técnicas de determinação de tamanho de partículas em sistemas de tratamento de água e esgoto sanitário.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 9, p. 291- 300, out./dez. 2004.
<https://doi.org/10.1590/S1413-41522004000400005>

MORUZZI, R. B. **Avaliação da influência da Distribuição do Tamanho de Partículas e do binômio de velocidade/tempo de detenção na zona de reação no desempenho da flotação com utilização de sonda ultrasônica e técnica de análise por imagem.** 2005. 240 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2005.

MORUZZI, R. B.; REALI, M. A. P. Método para determinação da distribuição do tamanho de microbolhas (DTMB) em sistemas flotação (FAD) para tratamento de águas utilizando a análise de imagem digital. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 12, n. 3, p. 273-283, jul./set. 2007.

<https://doi.org/10.1590/S1413-41522007000300007>

MORUZZI, R.B.; REALI, M.A.P. **Characterization of micro-bubble size distribution and flow configuration in DAF contact zone by anon-intrusive image analysis system and tracer tests**. IWA Publishing 2010 Water Science & Technology, WST, 61, (1), p.253-262, 2010.

<https://doi.org/10.2166/wst.2010.784>

MORUZZI, R. B.; OLIVEIRA, S. C. D. **Mathematical modeling and analysis of the flocculation process in chambers in series**. Bioprocess and Biosystems Engineering, n. 36, p. 357-363, 2013.

<https://doi.org/10.1007/s00449-012-0791-4>

MORUZZI, RODRIGO BRAGA, OLIVEIRA, ANDRÉ LUIZ DE, DE JULIO, MARCELO, DUTRA, RICARDO HENRIQUE DE ANDRADE, & SILVA, PEDRO AUGUSTO GRAVA DA. **Floculação: considerações a partir da análise clássica e da avaliação direta da distribuição de tamanho de partículas**. Engenharia Sanitaria e Ambiental, Rio de Janeiro, v. 21, n. 4, p. 817-824, dez. 2016.

MORUZZI, R. B. et al. Fractal dimension of large aggregates under different flocculation conditions. **Science of the Total Environment**, v.609, p. 807-814, dec. 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.194>

ODEGAARD, H. **Chemical floc formation in wastewater treatment – an introduction**. Prog. Wat. Tech., Supl. 1, p. 103-110, 1979, Pergamon Press.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-024855-4.50008-6>

O'MÉLIA, C.R. **Coagulation and Flocculation**. In: Weber, Jr. W.J. (ed.) Physicochemical Processes for Water Quality Control. Wiley-Interscience. E.U.A., 61-107, 1972.

OLES, V. Shear-induced aggregation and breakup of polystyrene latex particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 154, n. 2, p. 351–358, dez. 1992.

[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90149-G](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90149-G)

OLIVEIRA, A. L. et al. Avaliação da melhor distribuição de tamanho de partículas para a sedimentação mantendo-se fixo o número de Camp. In: CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, 34., 2014, Monterrey. **Anais...** Monterrey: AIDIS, 2014. p. 1.

OLIVEIRA, A. L. et al. Análise da distribuição do tamanho de partículas em função do tempo de floculação. In: 28º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 28., 2015, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2015a.

OLIVEIRA, A. L. et al. Avaliação de parâmetros representativos da distribuição de tamanho de partículas presentes em coleções hídricas. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 20, n. 4, p. 1084-1092, out./dez. 2015b.

<https://doi.org/10.21168/rbrh.v20n4.p1084-1092>

OLIVEIRA, A. L. et al. Effects of the fractal structure and size distribution of flocs on the removal of particulate matter. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 36, p. 16721-16732, aug. 2016.

Oliveira, A. S. **Avaliação da morfologia e da distribuição do tamanho de partículas para pontos distintos do diagrama de coagulação/floculação**. 154 p. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal de Uberlândia, 2018.

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 reatores estáticos**. Dissertação de Mestrado. Escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 1994.

PARKER, D.S.; KAUFMAN, W.J.; JENKINS, D. **Floc breakup in turbulent flocculation process**. JSED Proc. ASCE, v. 96, n. AS 1, p.79, Feb. 1972.

PAVANELLI, Gerson. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada**. 2001. 233 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2001.

PRATSINIS, S.E.; SPICER, P.T. **Shear-induced flocculation: The evolution of floc structure and the shape of the size distribution at steady-state**. Elsevier Science. Wat. Res. v.30, n5, p.1049-1056, 1996.

[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00253-7](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00253-7)

PRATSINIS, S.E.; KELLER, W.; SPICER, P.T. **The effect of impeller type on floc size and structure during shear – induced flocculation**. Journal of colloid and interface science. n.184, p.112-122, 1996.

RAWLE, A. **Basic principles of particle size analysis**.

[http://www.malvern.co.uk/malvern/kbase.nsf/0/5E3F5A148D336B0480256BF2006E2195/\\$file/](http://www.malvern.co.uk/malvern/kbase.nsf/0/5E3F5A148D336B0480256BF2006E2195/$file/Basic_principles_of_particle_size_analysis_MRK034-low_res.pdf)

Basic_principles_of_particle_size_analysis_MRK034- low_res.pdf. (sem data). (Acesso: 5 Jan. 2004).

SAMUEL DE CARVALHO BARCELLOS, BRUNNA. **Processo de agregação e ruptura: estudo experimental com carvão ativado e modelagem matemática por balanço populacional**/ BRUNNA SAMUEL DE CARVALHO BARCELLOS. - 2016. 84 f.

SANTOS, H.R.; PRADO, G.S.; VIDAL, C.M.S.; MORUZZI, R.B.; CAMPOS, J.R. **Aplicabilidade das técnicas de determinação de tamanho de partículas e sistemas de**

tratamento de água e esgoto sanitário. Engenharia Sanitária e Ambiental. v. 9, n. 4, p. 291-300, 2004.

<https://doi.org/10.1590/S1413-41522004000400005>

SILVA, A. F. T. **Avaliação da Distribuição Total de Partículas (DTP) em água com alta cor aparente por ácido húmico empregando técnica de análise de imagens.** 2017. 15 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) - Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2017.

SILVA, P. A. G. **Força e dimensão fractal para floco de caulinita coagulado com sal de alumínio aplicado ao tratamento de água para abastecimento.** 2016. 22 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 2016.

SILVA, P. A. G. **Estudo da resistência do floco e da refloculação visando o tratamento de águas de abastecimento utilizando técnica de monitoramento por análise de imagem digital e dispersão de luz.** 2017. 39 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 2017.

TCHOBANOGLIOUS, G. **Particle size characterization: the next frontier.** *Journal of Environmental Engineering*, ASCE. v.121, n.12, p. 844-845, 1995.

[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1995\)121:12\(844\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1995)121:12(844))

THOMAS, D. N.; JUDD, S. J.; FAWCETT, N. **Flocculation modeling: a review.** *Wat. Res.*, v. 33, n. 07, p. 1579-1592, 1999.

[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00392-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00392-3)

TRIOLA, MARIO F. **Introdução a estatística** / Mario F. Triola; tradução Vera Regina Lima de Farias e Flores, revisão técnica Ana Maria de Farias. 10.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

VOLTAN, P.E.N. **Avaliação da ruptura e do recrescimento de flocos na eficiência de sedimentação em água com turbidez elevada.** 2007. 135f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos: EESC – USP. 2007.

YUKSELEN, M.A.; GREGORY, J. **Breakage and re-formation of alum flocs.** *Environmental Engineering Science*, Mary Ann Liebert, Inc., v.19, n.4, p.229-236,2002.

YUKSELEN, M.A.; GREGORY, J. **The reversibility of floc breakage.** *International Journal of Mineral Processing*, Elsevier B.V., 73, p.251-259, 2004a.

YUKSELEN, M.A.; GREGORY, J. **The effect of rapid mixing on the break-up and re-formation of flocs.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Society of Chemical Industry*, 79, p.782-788, 2004b.

ZHANG, X.H.; ZHONG, R.S.; LI, X.Y.; LAM, K.M.; XIAO, F. **PIV characterisation of flocculation dynamics and floc structure in water treatment.** Elsevier. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 379, 27–35, 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.11.053>