

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PROCESSO DE AGREGAÇÃO E RUPTURA: ESTUDO  
EXPERIMENTAL COM CARVÃO ATIVADO E MODELAGEM  
MATEMÁTICA POR BALANÇO POPULACIONAL**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**BRUNNA SAMUEL DE CARVALHO BARCELLOS**

**PORTO ALEGRE, RS  
2016**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PROCESSO DE AGREGAÇÃO E RUPTURA: ESTUDO  
EXPERIMENTAL COM CARVÃO ATIVADO E MODELAGEM  
MATEMÁTICA POR BALANÇO POPULACIONAL**

**BRUNNA SAMUEL DE CARVALHO BARCELLOS**

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Modelagem, Simulação e Controle de Processos.

**Orientador:**

**Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.**

**Co-orientadora:**

**Liliana Amaral Féris, D.Sc.**

Porto Alegre, RS

2016

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.

Orientador: Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.  
Co-orientadora: Liliana Amaral Féris, D.Sc.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, BR-  
RS, 2016.

1. Floculação. 2. Análise de imagens. 3. Balanço  
Populacional. 4. EMSO. I. de Pelegrini Soares, D.Sc,  
Rafael , orient. II. Amaral Féris, D.Sc, Liliana,  
co-orient. III. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a dissertação *Processo de Agregação e Ruptura: Estudo Experimental com Carvão Ativado e Modelagem Matemática por Balanço Populacional* elaborada por Brunna Samuel de Carvalho Barcellos, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Alexandre Hahn Englert, D.Sc.

---

Prof. Elvis Carissimi, D.Sc.

---

Prof. Marcelo Farenzena, D.Sc.



*“Determinação, coragem e autoconfiança são fatores decisivos para o sucesso. Não importam quais sejam os obstáculos e as dificuldades. Se estamos possuídos de uma inabalável determinação, conseguiremos superá-los. Independentemente das circunstâncias, devemos ser sempre humildes, recatados e despidos de orgulho.”*

*Dalai Lama*





*Dedico este trabalho à minha família,  
em especial aos meus pais, Marcus A.  
Alvim de Barcellos e Carla S. de  
Carvalho Barcellos, e a minha avó,  
Juraci Samuel de Carvalho.*

# Agradecimentos

A Deus, primeiramente, pela força que me impulsionou a chegar ao final de mais uma etapa.

Aos meus orientadores, Professor Rafael e Professora Liliana, pela orientação e paciência.

Aos meus colegas e amigos do Departamento de Engenharia Química pela amizade, compreensão e incentivo.

Ao Luiz Gustavo pelo companheirismo, confiança e momentos de ausência.

À minha família pelo apoio e carinho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

E a todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste estudo.

# Resumo

Em um tratamento de águas de abastecimento ou residuárias, a coagulação/floculação é um processo de grande importância. A determinação dos agentes coagulante/floculante e a quantidade necessária de cada um deles são problemas rotineiros para os profissionais e podem influenciar na qualidade do tratamento. Determinar o tamanho dos flocos é fundamental para que a operação de floculação ocorra com melhor eficiência. Ainda, variáveis hidrodinâmicas, como a velocidade, volume das partículas e do recipiente, também têm a mesma importância nesta finalidade. No presente trabalho, a modelagem do processo de floculação via balanço populacional foi estudada com o objetivo de prever a formação de agregados/flocos em relação com o tempo até atingir o estado estacionário e em condições de operação distintas. Assim, um modelo de balanço populacional pela técnica de discretização por pivô fixo foi implementado no *software* EMSO. Um estudo foi realizado através de processamento/análise de imagens capturadas em um experimento de coagulação/floculação. As imagens obtidas do processo de floculação foram analisadas e foi verificado a distribuição do tamanho dos flocos. Com os dados de volume e concentração inicial de partículas foi possível a simulação no modelo matemático. Assim tornou-se possível observar o crescimento, a estabilização, o comportamento dos flocos em comparação com o modelo matemático e a frequência desses flocos em cada tamanho em diferentes condições, como o gradiente de velocidade e a concentração inicial de partículas. Os resultados obtidos em comparação com os dados experimentais e a simulação do modelo matemático foram possíveis verificar comportamento semelhante de distribuição de tamanho de flocos. A partir dessa análise, o modelo matemático mostrou-se satisfatório em prever o comportamento experimental. Em diferentes condições pode-se verificar que o gradiente de velocidade e a concentração inicial de partículas influenciam na formação e estabilização dos flocos. Este estudo teve a utilização de *softwares* de livre acesso para trazer a proposta de implementação a fim de trazer economia de agentes químicos utilizados e melhoria nos processos de operação da estação tratamento de efluentes.

Palavras-chave: 1. Floculação; 2. Processamento/Análise de imagens; 3. Balanço Populacional; 4. EMSO.

# Abstract

In a wastewater treatment, coagulation / flocculation is a process of great importance. The determination of coagulant / flocculant agent and the required amount of each problems are routine for professional and can influence the quality of treatment. Determination the flocs size is essential for flocculation operation to occur with greater efficiency. Still, hydrodynamic variables, such as speed, particles volume and the container also have the same importance in this purpose. In the present work, modeling of flocculation process by population balance was studied in order to predict the formation of aggregates / flocs in relation to time to reach steady state and at different operating conditions. Thus, a population balance model by discretization technique for fixed pivot was implemented in EMSO software. A study was conducted through the processing / analysis of images captured on an experiment coagulation / flocculation. Images obtained in the flocculation process were analyzed and it was found the size distribution of flocs. With the volume and initial particle concentration values, simulation was possible in mathematical model. Thus it became possible to observe the growth, establization and behavior of flocs in comparison with the mathematical model, and the frequency of such flocs in each size in different conditions, such as the velocity gradient and the initial particle concentration. The results obtained in comparison to experimental data and simulation of the mathematical model we observed behavior flocs size distribution similar. From this analysis, mathematical model was satisfactory to predict the experimental behavior. Under different conditions can be seen that the velocity gradient and the initial concentration of particles influence the formation and stabilization of flocs. This study was the use of software-free access to bring the implementation of proposal in order to bring savings of chemicals used and improvement in operating processes of wastewater treatment station.

Key-words:1. Flocculation; 2. Image Analysis; 3. Population Balance; 4. EMSO.

# Sumário

<b>Lista de Figuras .....</b>	<b>xv</b>
<b>Lista de Tabelas.....</b>	<b>xvii</b>
<b>Lista de Abreviaturas e Símbolos .....</b>	<b>xviii</b>
<b>Capítulo 1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2. Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>4</b>
2.1 Coagulação/Floculação .....	4
2.2 Floculação .....	8
2.2.1 Fatores e Parâmetros na Floculação .....	9
2.2.2. Formação e Quebra dos Flocos .....	9
2.2.3. Tamanho dos Flocos.....	11
2.2.4. Dimensionamento de Partículas .....	15
2.3. Modelagem Matemática para Floculação.....	17
2.3.1. Representação Matemática.....	19
2.3.2. Equação do Balanço Populacional - EBP.....	21
2.3.3. Técnica de Discretização.....	22
2.3.3.1. Técnica do Pivô Fixo.....	23
<b>Capítulo 3. Materiais e Métodos .....</b>	<b>28</b>
3.1. Balanço Populacional .....	28
3.1.1. Modelagem Matemática .....	29
3.2. Procedimento experimental .....	30
3.2.1. Materiais e equipamentos .....	30
3.2.2. Metodologia para Processamento/Análise de Imagens .....	35
3.2.2.1. Dimensões dos flocos.....	35
<b>Capítulo 4. Resultados e Discussão .....</b>	<b>38</b>
4.4.1. Simulação do Balanço Populacional com os dados de Spicer & Pratsinis (1996) .....	38
4.1. Condições de operação experimental .....	40
4.2. Análise das imagens .....	40
4.3. Análise dos dados.....	42

4.3.1. Comportamento dos flocos.....	43
4.4.2. Simulação com os dados experimentais.....	45
4.5. Simulação do comportamento dos flocos em diferentes condições .....	49
<b>Capítulo 5. Conclusões e Sugestões para futuros trabalhos .....</b>	<b>52</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>54</b>
<b>ANEXO 1 .....</b>	<b>61</b>

# Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Procedimentos gerais para coagulação-floculação (LEE; ROBINSON; CHONG, 2014).....	5
<b>Figura 2.</b> Agregação de partículas em relação ao tempo para formação de flocos .....	10
<b>Figura 3.</b> Dois mecanismos propostos para a quebra de flocos sob diferentes condições de cisalhamento, adaptado (JARVIS <i>et al.</i> , 2005). .....	11
<b>Figura 4.</b> (a) Variação da massa contida como uma função do aumento do raio. (b) Efeito fractal de separação e reinserção, levando eventualmente a estrutura dos agregados mais fortes e mais compactos (CHAKRABORTI <i>et al.</i> , 2003). .....	16
<b>Figura 5.</b> Representação esquemática de como o método de pivô fixo trata com as partículas recém-formadas que não coincidam com um pivô existente (NOPENS; BEHEYDT; VANROLLEGHEM, 2005). .....	23
<b>Figura 6.</b> Formação dos flocos em relação ao número de seções.....	24
<b>Figura 7.</b> Agregação e ruptura dinâmica do balanço populacional discretizado (BIGGS; LANT ,2002) (modificada). .....	25
<b>Figura 8.</b> Três tipos de distribuição de tamanho de fragmentos em floculação induzida por cisalhamento (SPICER; PRATSINIS, 1996) .....	27
<b>Figura 9.</b> Esquematização do procedimento experimental.....	32
<b>Figura 10.</b> Aparato para experimentos de floculação – (1) haste com braçadeira, (2) agitador em pá, (3) luminária, (4) becker, (5) hélice naval, (6) câmera.....	33
<b>Figura 11</b> Local de captura das imagens. ....	34
<b>Figura 12.</b> Calibração da escala. ....	35
<b>Figura 13.</b> Definição de comprimento e largura dos flocos (MORA; KWAN; CHAN, 1998).....	36
<b>Figura 14.</b> Formação de flocos em diferentes gradientes de velocidades, G. ....	39
<b>Figura 15.</b> Processamento de imagens. a) 8bits - Original e b) fundo com clareamento. ....	41
<b>Figura 16.</b> Flocos selecionados no ImageJ®.....	42
<b>Figura 17.</b> Área média de cada experimento em relação com o tempo.....	43
<b>Figura 18.</b> Dados experimento 1 x tempo .....	44
<b>Figura 19.</b> Visualização do pico de formação de flocos. ....	45
<b>Figura 20.</b> Estimativa de parâmetros pelo <i>software</i> EMSO. ....	46

<b>Figura 21.</b> Simulação com os dados experimentais nos intervalos de tempo de 1,34s. ....	47
<b>Figura 22.</b> Comparação dos dados experimentais com a simulação de t1 a t15. ....	47
<b>Figura 23.</b> Comparação dos dados experimentais com a simulação de t20 a t45. ....	48
<b>Figura 24.</b> Comparação entre o experimento e a simulação do modelo.....	49
<b>Figura 25.</b> Formação de flocos em diferentes gradientes de velocidades, G. ....	50
<b>Figura 26.</b> Formação de flocos em diferentes concentrações de partículas iniciais, N. ....	51



# Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Comparação entre com e sem agente coagulante (LEE; ROBINSON; CHONG, 2014).....	7
<b>Tabela 2.</b> Técnicas utilizadas para se determinar a força de flocos, adaptado (JARVIS <i>et al.</i> , 2005) .	12
<b>Tabela 3.</b> Revisão dos diferentes métodos utilizados para técnicas de ruptura para determinar a força de flocos (JARVIS <i>et al.</i> , 2005).....	14
<b>Tabela 4</b> Modos de colisão, adaptado (MEYER; DEGLON, 2011) .....	18
<b>Tabela 5.</b> Modelos matemáticos de floculação aplicado a sistemas reais, adaptado (THOMAS; JUDD; FAWCETT, 1999).....	20
<b>Tabela 6.</b> Determinação de condições adequadas para operação .....	31
<b>Tabela 7.</b> Descrição dos processos .....	32
<b>Tabela 8.</b> Parâmetros do estudo de Spicer & Pratsinis (1996). .....	38
<b>Tabela 9.</b> Número de seções.....	44
<b>Tabela 10.</b> Parâmetros experimentais para a simulação .....	46

# Lista de Abreviaturas e Símbolos

- $A$  – coeficiente de taxa de ruptura para a fragmentação induzida por cisalhamento (1/s)
- $A$  - soma das áreas de todas as partículas primárias contidas dentro de um círculo de raio  $r$  ( $\text{mm}^2$ )
- $\alpha$  (a) - eficiência de colisão (adimensional)
- $a$  (c) – coeficiente da taxa de ruptura (adimensional)
- $AI$  ( $A'$ ) – constante de proporcionalidade (1/s)
- $\beta$  (b) - frequência colisões ( $\text{cm}^3$ )
- $\beta_0$  (b0) - frequência colisões relacionado ao fluido ( $\text{cm}^3$ )
- $\beta_{ij}$  - frequência de colisão de agregados de volume  $i$  e  $j$  ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )
- $D$  - diâmetro do rotor (hélice) (m)
- DTF - distribuição de tamanho dos flocos
- $D_2$  - dimensão fractal bidimensional
- $D_p$  - diâmetro partícula/agregado/floco corresponde a uma esfera (mm)
- $\varepsilon$  - taxa de energia dissipada por unidade de massa do fluido (kW)
- EBP - equação do balanço populacional
- EMSO - *Environment for Modelling, Simulation and Optimisation*
- $G$  - gradiente de velocidade média ( $\text{s}^{-1}$ )
- $l$  - dimensão mais longa partícula/agregado/floco (mm)
- $max$  - maior tamanho de flocos
- $N$  - número de rotações por segundo (rps),
- $N_i$  - concentração de flocos de tamanho  $i$  ( $1/\text{cm}^3$ )
- $N$  - taxa de variação do número de agregados (flocos) ( $1/\text{cm}^3$ )

$n_i, n_j$  - concentrações de agregados de tamanho de  $i$  e  $j$  ( $1/\text{cm}^3$ )

$N_f$  - taxa de variação do número de agregados/flocos relativa

$N_p$  - número de potência do rotor do agitador (adimensional)

$NS$  - número de seções

$NT$  - taxa de variação do número de agregados (flocos) total ( $1/\text{cm}^3$ )

$r_i$  e  $r_j$  - agregados de tamanho  $i$  e  $j$  (mm)

SND- simulação numérica direta

$\Gamma_{i,j}$  (GM) - distribuição de quebra (adimensional)

$t$  - tempo (s)

$\nu$  é a viscosidade cinemática do fluido ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

$V$  é o volume do recipiente ( $\text{m}^3$ ).

$v_i$  (V) - volume de partícula primária ( $\text{mm}^3$ )

$VT$  - Volume total de flocos formados ( $\text{mm}^3$ )

$y$  - constante inversamente proporcional à resistência de floco (adimensional)

$S$  - taxa de fragmentação ( $\text{s}^{-1}$ )

$S_i$  - taxa de fragmentação de flocos de tamanho  $i$  ( $\text{s}^{-1}$ )



# Capítulo 1

## Introdução

Em tratamentos de águas de abastecimento ou residuárias, os processos de coagulação e de floculação são normalmente usados para agregação de coloides e materiais sólidos suspensos. A operação de coagulação consiste em desestabilizar coloides presentes em águas naturais ou em efluentes. A adição de coagulante e floculante altera a natureza das pequenas partículas em suspensão, instabilizando-as. A floculação estimula a interação entre as partículas desestabilizadas uma com as outras, formando agregados porosos e de forma irregular conhecido como floco (JARVIS et al., 2005).

Soos *et al.* (2008) ressalta que para um funcionamento eficiente do tratamento, a estrutura e o tamanho dos flocos são fatores considerados fundamentais. He *et al.* (2012) mencionou que a evolução do tamanho do floco durante floculação é realizado pela alteração da estrutura dos flocos (WANG et al., 2011). Com controle correto do processo de floculação pode-se produzir agregados com tamanho desejado, avaliando a distribuição, estrutura e a taxa de sedimentação. Na floculação existem várias fases de crescimento dos flocos. Breu *et al.* (2008) mencionou a partir de estudo desenvolvido por Yukselen & Gregory (2004) que no início, o processo predominante é a agregação, as partículas agregam-se rapidamente devido a taxa elevada de colisão entre partículas. A medida que os flocos crescem, tornando-os maiores, o crescimento é limitado pelo cisalhamento com o fluido pois ocorre a quebra. E Spicer *et al.* (1996) verificou em estudo que em um determinado tempo, ocorre o equilíbrio entre a agregação e a quebra, resultando em uma distribuição de tamanho de flocos em estado estacionário.

No processo de coagulação tem como objetivo, assim como da floculação, é a ligação de pequenas partículas, precipitadas ou em suspensão, formando partículas maiores chamados flocos (BREU; GUGGENBICHLER; WOLLMANN, 2008). Com a formação desses flocos podem ser facilmente removidos em processos subsequentes, tais como a sedimentação, flotação ou filtração.

Resumindo os conceitos dos processos, a coagulação ocorre adição de produtos químicos para auxiliar as partículas para o processo posterior que é a floculação ocorrendo o processo de agregação dessas partículas. As condições físico-químicas e hidrodinâmicas têm uma forte influência na eficiência da coagulação e floculação, estando relacionadas ao tipo e dose de coagulante e floculante, temperatura e pH. As condições hidrodinâmicas do sistema dependem tanto da geometria do recipiente, da velocidade e do tipo de rotor utilizados (BOUYER; ESCUDIÉ; LINÉ, 2005).

Como alternativa para verificar a formação dos flocos na operação de floculação através de determinadas condições experimentais é a partir de um modelo matemático. O modelo matemático para a descrição do processo de floculação, os fenômenos físico-químicos e hidrodinâmicos estão relacionados com a taxa de colisão e quebra dos agregados. A taxa de colisão depende das condições hidrodinâmicas e do tamanho de partícula. A eficiência de agregação depende das características físico-químicas das partículas (carga superficial, pH, etc.).

Em estações de tratamentos de águas de abastecimento ou residuárias, em sua rotina de diária, a adição de produtos químicos (coagulante e floculante) é feita de forma não exata para necessidade de poluentes que se encontra nas águas. Este presente estudo seria uma alternativa de verificar a distribuição do tamanho dos flocos (DTF) para futuramente chegar numa aproximação da necessidade ideal de produtos químicos que deveram ser adicionados no tratamento. Então está sendo proposta a implementação de um modelo matemático existente para estudar a distribuição de tamanho dos flocos em um processo de floculação. O objetivo desse estudo é verificar com mais precisão o comportamento dos flocos no processo de floculação, o modelo matemático, o balanço populacional, escolhido foi desenvolvido por Spicer & Pratsinis (1996). Este estudo foi desenvolvido com *softwares* de livre acesso, o EMSO e o Image J. O EMSO é um *software* para simulação matemática através de equações e o Image J é um *software* de análise de imagens para dimensionamento de objetos, células, flocos e outros.

Como objetivos específicos, tem-se:

- Implementar um modelo matemático já existente na literatura para descrever o processo de floculação utilizando o *software* EMSO (SOARES; SECCHI, 2003).
- Obter a distribuição de tamanho dos flocos e verificar as variáveis compatíveis para o modelo matemático.
- Comparar os dados experimentais com aqueles previstos pelo modelo matemático.

Assim, esta dissertação está dividida em 5 capítulos, estruturada da seguinte forma:

O Capítulo 1 (este capítulo) aborda uma introdução ao assunto que será detalhado nos capítulos seguintes para melhor entendimento e expõe os objetivos a serem alcançados.

O Capítulo 2 revisa os assuntos relacionados ao foco deste estudo, como o processo de floculação, a modelagem matemática deste processo e de uma forma sucinta, outros modelos matemáticos existentes na literatura.

O Capítulo 3 relata a metodologia experimental utilizada para o processo de floculação, a captura das imagens da floculação e como foi feita a simulação através do modelo matemático.

O Capítulo 4 discute os resultados obtidos a partir da metodologia, verificando se a distribuição de tamanho dos flocos se assemelha ao apresentado na simulação do modelo matemático.

Encerrando, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões deste estudo e as perspectivas de trabalhos futuros a serem desenvolvidos sobre o tema.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

*A revisão bibliográfica aborda tópicos que serão fundamentais para o esclarecimento deste estudo, como os processos de coagulação e floculação e a influência dos agentes coagulante e floculante. Em seguida, aborda o processo de floculação, focando na formação, o dimensionamento e a distribuição de tamanho dos flocos (DTF). A abordagem final será a modelagem matemática, as equações em que consiste e a relação do experimento com a modelagem.*

### 2.1 Coagulação/Floculação

As águas residuárias produzidas a partir de processos industriais distintos apresentam, normalmente, um sistema de particulados que contém sólidos suspensos. A remoção efetiva das partículas depende do tamanho e da carga superficial, força iônica, pH das mesmas. Assim, a remoção das partículas de águas residuárias torna-se um sério desafio para as indústrias (DIVAKARAN; SIVASANKARA PILLAI, 2001; NASSER; JAMES, 2006). Para a remoção dessas partículas (coloidais e não-coloidais) de águas residuárias existem várias tecnologias de tratamento tradicionais e avançados, como a coagulação, a floculação e a flotação.

Entre estas operações, a coagulação/floculação consiste em um processo de separação sólido-líquido. Estes são os mais utilizados para a remoção de sólidos suspensos e de partículas coloidais presentes no efluente industrial. Neste processo, após a adição de coagulante e/ou floculante, as partículas são agregadas para formar flocos, em um tamanho permite a clarificação do sistema.



Em um processo tradicional de tratamento de águas residuais, representado pela Figura 1, inicialmente ocorre a coleta e a verificação das condições da água residual (caracterização). Com essas características do efluente é necessária a dosagem ideal dos agentes coagulante e floculante que, geralmente, consistem em sais inorgânicos e polímeros aniônicos e não-iônicos, respectivamente, para melhor remoção das partículas em suspensão. Cada agente tem sua peculiaridade para cada tipo de efluente como o pH da água residual, por exemplo.

Em águas residuárias, as impurezas presentes tipicamente apresentam carga superficial negativa, impedindo que se aproximem umas das outras. Devido ao pequeno tamanho das partículas coloidais, as forças de repulsão entre si são consideravelmente maiores do que as forças de atração, permanecendo estáveis no meio em que se encontram, se suas características não forem alteradas. Para remoção dessas partículas deve haver uma desestabilização de cargas, alterando-se algumas características do meio e, conseqüentemente, das impurezas, o que pode ser obtido através da coagulação (METCALF & EDDY, 2002).



**Figura 1.** Procedimentos gerais para coagulação-floculação (LEE; ROBINSON; CHONG, 2014)

Para Metcalf & Eddy (2002), a coagulação é o processo químico de desestabilização das partículas coloidais ou em suspensão, por meio da redução das forças de repulsão. Seu objetivo é viabilizar a colisão entre as partículas e conseqüente floculação, com formação de partículas de

maiores dimensões – os flocos – que podem posteriormente ser removidos de forma mais eficiente em processos como a filtração, sedimentação ou flotação. E para Cornwell & Bishop (1983), a coagulação é o processo de desestabilização de coloides, quimicamente, agregando partículas umas às outras e aumentando o tamanho dos agregados formados. Isto ocorre através da compressão da dupla camada elétrica das partículas, por camada dupla ou enredamento físico de coloides, nos coagulantes precipitados ou por reação química ou sorção química.

Geralmente a maioria das partículas em suspensão em água residual transporta carga negativa em meio aquoso. Após a adição do coagulante inorgânico, o sal do íon metálico irá hidrolisar-se rapidamente na água residual no ponto isoelétrico para formar espécies catiônicas, que são adsorvidos pelas partículas coloidais carregadas negativamente, resultando em redução simultânea, carga superficial e formação de micro flocos (SUOPAJÄRVI *et al.*, 2013). No entanto, o processo de coagulação não é sempre perfeito, pois pode resultar em flocos pequenos quando a coagulação ocorre a baixas temperaturas ou produzir flocos frágeis que quebram quando sujeito a forças físicas.

Os agentes coagulantes são geralmente sais inorgânicos, tais como sulfato de alumínio e cloreto férrico. Em alguns casos de tratamento de águas residuais, a adição de sais de metais ocorre sem o agente floculante (WANG *et al.*, 2011; ZHONG; SUN; WANG, 2003). O sulfato de alumínio é a substância química mais utilizada para coagulação em tratamento de águas residuais, devido à excelente formação dos flocos, facilidade no manuseio e custo. Para uma coagulação eficaz, a quantidade de sulfato de alumínio não é predita teoricamente por análise química ou outras hipóteses. A utilização desse coagulante, dependendo da dosagem, é tóxica e pode provocar doenças, como a demência, Alzheimer, mal de Parkinson, Síndrome de Down, entre outras, devido à deficiência renal em filtrar os metais no sangue. Os estudos realizados mostram um possível efeito neurotóxico devido a uma prolongada exposição ao alumínio (LUO *et al.*, 2014; PERL; GOOD, 1988; SIMPSON; HATTON; BROCKBANK, 1988).

Os floculantes poliméricos aniônicos/não-iônicos são utilizados para reunir e aglomerar os micro flocos formados pelo coagulante e formando flocos maiores e mais densos facilitando assim a remoção nos outros processos do tratamento, filtração e sedimentação (LEE *et al.*, 2012). A utilização de floculantes não só pode aumentar a densidade e a solidez dos flocos formados, mas também pode reduzir o consumo de coagulantes e aumentar a credibilidade e a capacidade de processamento de uma estação de tratamento (RADOIU *et al.*, 2004). Na maioria dos casos, floculantes poliméricos são preferíveis a fim de facilitar o processo de separação, quer com ou sem coagulante. Um estudo relatou que a utilização combinada de coagulante (cloreto férrico) e polieletrólito (poliacrilamida não-iônica) resultou na redução de 60% da quantidade produzida de lodo utilizado para o tratamento de águas residuais industriais de bebidas (AMUDA; AMOO, 2007). Até agora, uma grande variedade de

floculantes têm sido desenvolvida ou projetada para melhorar o processo de floculação no tratamento de águas residuais, incluindo floculantes orgânicos sintéticos ou naturais.

Os floculantes poliméricos sintéticos, bem como os naturais, tornaram-se muito populares no tratamento de efluentes industriais, devido à sua resistência a mudanças de pH, da alta eficiência com baixa dosagem e de fácil manuseio (SINGH *et al.*, 2000). No entanto, os floculantes poliméricos sintéticos não são biodegradáveis e prejudiciais ao meio ambiente, ao contrário dos floculantes naturais que tem eficiência moderada e vida útil curta. No estudo desenvolvido por Lee *et al.* (2014) fez a comparação sobre os dois métodos (com e sem agente coagulante), com diferentes tipos de agentes coagulantes e floculantes, assim como para cada aplicação de águas residuais e os custos operacionais (Tabela 1).

Tabela 1. Comparação entre com e sem agente coagulante (LEE; ROBINSON; CHONG, 2014).

Critério de comparação	Com coagulante	Sem coagulante
Aplicação	Águas residuais contendo orgânicos e inorgânicos	Águas residuais contendo orgânicos
Capacidade de tratamento	Partículas sólidas suspensas e dissolvidas	Partículas coloidais e suspensas
Tipos de produtos químicos a serem utilizados	Coagulante(s) (por exemplo, sais inorgânicos metálicos) seguido de floculante(s) polimérico (geralmente aniônico)	Floculantes poliméricos catiônico ou aniônico (normalmente utilizado o catiônico)
Processo de tratamento	Complicado, requer ajuste de pH	Simples, sem ajuste de pH
Lodo gerado	Grande produção de lodo que pode conter resíduos de metais	Pouco lodo gerado, pode conter resíduos de monômeros
Custos do tratamento	Processos caros devido ao custo dos produtos químicos (coagulante e floculante) e alto custo do tratamento de lodo residual	Baixo custo, somente é utilizado um produto químico e o custo do tratamento do lodo gerado
Mecanismo de floculação	Neutralização de cargas (coagulação) e efeito de ponte (floculação)	Neutralização de cargas e ponte ocorrem simultaneamente

## 2.2 Floculação

O processo de floculação é muito utilizado para a retenção de sólidos através da agregação com os sais inorgânicos, utilizando polímeros ou polieletrólitos e surfactantes. Essa é uma etapa importante no processo envolvendo a separação sólido-líquido para a determinação do tamanho e da estrutura dos flocos, a qual influencia diretamente as próximas etapas de separação. De acordo com Di Bernardo (2005), a floculação é um processo mais demorado do que a coagulação e requer agitação mais lenta, garantindo um maior contato entre os flocos em formação e as impurezas ainda dispersas no meio, além de evitar a quebra dos flocos formados. Para Amuda & Amoo (2007) uma característica essencial da floculação é a eliminação dos sólidos em suspensão e do material orgânico tanto quanto possível. A agitação lenta é para que ocorram choques entre as impurezas, que se aglomeram formando partículas maiores, denominadas flocos, que podem ser removidos por sedimentação, flotação ou filtração rápida, denominando a floculação (DI BERNARDO, 2005).

As principais variáveis de processo que são medidas para justificar a eficiência da floculação incluem a taxa de sedimentação dos flocos, o volume de sedimento, a percentagem de sólidos dissolvidos, a turbidez, e a percentagem de remoção de poluentes. Essas variáveis dependem da aplicação industrial (DOBIAS; STECHEMESSER, 2005). Ainda, deve-se considerar a distribuição de tamanho dos agregados e a forma e a estrutura dos flocos produzidos durante o processo. Os flocos maiores, mais fortes e mais densos são melhores para uma boa sedimentação, filtração e clarificação.

Existem vários estudos realizados para avaliar a DTF, seja por sedimentação ou por dispersão de luz. Normalmente esses estudos avaliam a influência das variáveis de processo, como a temperatura (AMAL *et al.*, 1990), pH (RATTANAKAWIN; HOGG, 2001), a taxa de cisalhamento (FLESCH; SPICER; PRATSINIS, 1999; KOH; ANDREWS; UHLHERR, 1984; SELOMULYA *et al.*, 2002), a concentração de sais (AMAL; RAPER; WAITE, 1990; KUSTERS; WIJERS; THOENES, 1997) e a concentração de polímero (BIGGS, 2000; DAS, 1998; FERRETTI; ZHANG; BUFFLE, 1998; RATTANAKAWIN; HOGG, 2001; ZHANG; BUFFLE, 1995) em floculação. Esses estudos são úteis não só para a compreensão da floculação, mas também para testar os modelos teóricos que predizem a evolução da DTF com o tempo. Os balanços populacionais são normalmente utilizados para modelar processos de grande escala, como a floculação, com o objetivo de prever a evolução da distribuição de tamanho dos agregados com o tempo. Smoluchowki (1916) foi o primeiro a modelar um processo de floculação como taxa.

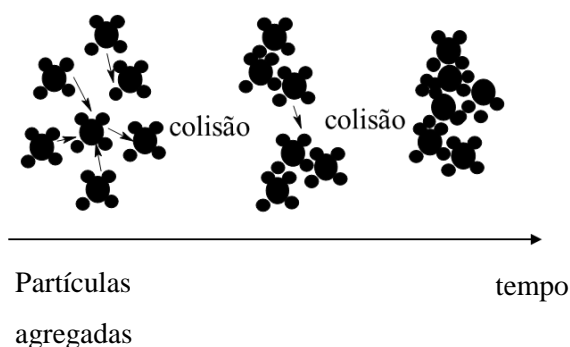
## 2.2.1 Fatores e Parâmetros na Floculação

Como observado na Figura 1, para tratamento de águas residuais, o primeiro passo é o de caracterizar as águas residuais, o que irá determinar a seleção de produtos. Os processos de coagulação/floculação são normalmente adequados para qualquer tipo de efluente que contém partículas suspensas e dissolvidas. Existe grande variedade de flocculantes disponíveis no mercado com diferentes pesos moleculares e densidade de carga. Normalmente, os flocculantes de alto peso molecular são preferíveis porque estão associados ao mecanismo de ponte que é forte em comparação a outros mecanismos de floculação. Vários parâmetros físicos, químicos e físico-químicos ajudam a controlar os mecanismos de floculação, contanto que a escolha de reagentes seja adequada.

Para eficiência da floculação, diversos autores destacam os seguintes fatores: a concentração de partículas, o tipo, o peso molecular e a concentração do polímero, o pH, a temperatura do meio e a agitação do sistema (cisalhamento dos flocos) (DOBIAS; STECHEMESSER, 2005; OWEN *et al.*, 2008). As interações entre as partículas e o polímero ocorrem devido à agitação do sistema. Esse parâmetro tem sua importância para que ocorra de forma satisfatória. Vários autores relatam que a agitação não satisfatória pode provocar a ruptura de agregados, podendo influenciar na eficiência da separação sólido-líquido. Outros fatores são considerados importantes, como a concentração de sólidos devido à influência direta sobre a probabilidade de colisão entre partículas que influenciam na eficiência da floculação (OLIVEIRA; RODRIGUES; RUBIO, 2010). Avaliando o processo global, a influência desses parâmetros é pouco vista na literatura, diferente da influência da concentração de polímeros, que apresentam em estudos suas concentrações adequadas para ocorrer a floculação.

## 2.2.2. Formação e Quebra dos Flocos

Um parâmetro também importante, em relação à separação sólido-líquido, é a resistência do floco para que ocorra uma remoção eficiente das partículas agregadas. As unidades de tratamento são projetadas para minimizar a quebra dos flocos, mas nem sempre isso ocorre (MCCURDY; CARLSON; GREGORY, 2004). A resistência do floco está diretamente relacionada à estrutura do agregado que depende do processo da sua formação. Os processos combinados, a coagulação e a floculação, tem o objetivo de aumentar o tamanho do agregado (Figura 2).



**Figura 2.** Agregação de partículas em relação ao tempo para formação de flocos

A formação dos flocos envolve uma sequência de eventos que são normalmente:

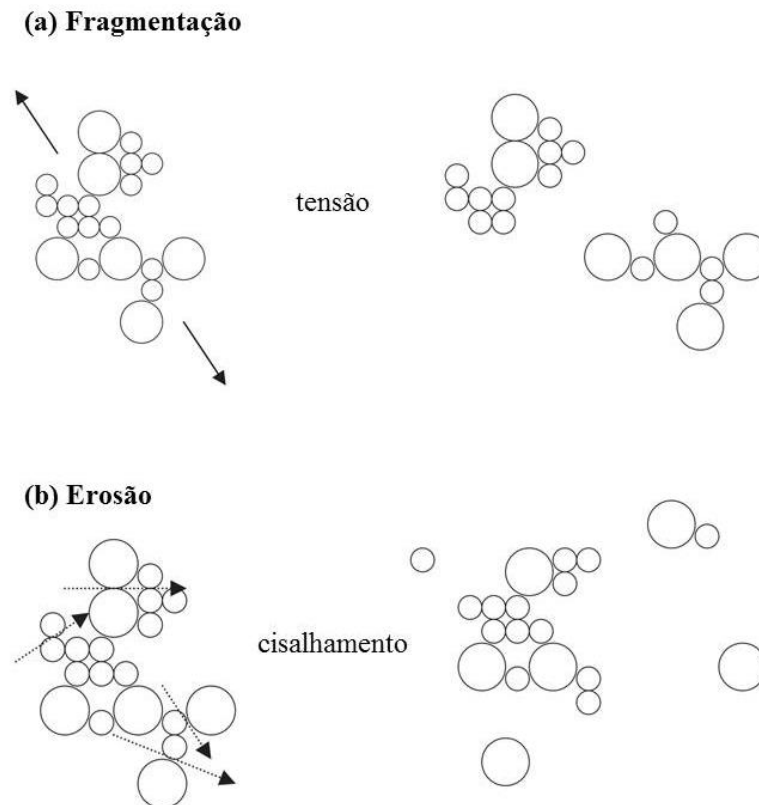
- dispersão do floculante na solução;
- difusão do floculante para a interface sólido-líquido;
- adsorção do floculante na superfície das partículas;
- colisão de agregados que transportam floculante adsorvido com outras partículas;
- adsorção do floculante sobre outros agregados de modo a formar micro flocos;
- crescimento dos micro flocos de flocos maiores e mais fortes por colisão sucessiva e adsorção.

As partículas agregadas inicialmente devem colidir umas nas outras e depois se aderirem pela colisão tem a formação dos flocos que, assim, depois de um tempo, não vão continuar crescendo, chegando a um tamanho em estado estacionário, a uma condição de cisalhamento. É considerado que a taxa de agregação é o equilíbrio entre a formação e a ruptura dos flocos (BIGGS; LANT, 2002; DUCOSTE; CLARK; WEETMAN, 1997; SPICER; PRATSINIS, 1996).

A estabilidade dos flocos em suspensão, portanto, está relacionada à força e ao número de flocos agregados. Durante a formação inicial rápida de micro flocos, a agregação domina sobre flocos de quebra; no entanto, a importância de ruptura aumenta à medida que o tamanho dos flocos cresce até que uma DTF de estado estacionário é atingida. Assim, o tamanho dos flocos de estado estacionário é regido pelas condições prevalentes de cisalhamento / tensão dentro do recipiente (JARVIS *et al.*, 2005).

Os flocos são suscetíveis a várias tensões, então, devem resistir a isso pra que não ocorra a ruptura em agregados menores, que são mais difíceis de remoção. A resistência dos flocos depende das ligações entre os agregados (BACHE *et al.*, 1997), que é o número de ligações de cada flocos. Se ocorrer uma tensão maior do que a resistência da ligação do flocos, haverá a ruptura dele (BOLLER; BLASER, 1998). O aumento dessas ligações se dá pelo número de ligações que prendem os

agregados. Isso se considera como erosão superficial do floco, que resulta em um aumento de pequenos intervalos de tamanho de agregados, já a fragmentação é a clivagem dos flocos em tamanhos semelhante, sem aumentar a concentração de partículas primárias. A problemática se dá a partir do fato que essas duas formas de ruptura são causados por diferentes tensões (YEUNG; PELTON, 1996). A fragmentação é a partir da tensão de tração que atua normalmente em todos os flocos, enquanto a erosão deve-se a tensão de cisalhamento agindo tangencialmente a superfície do floco (Figura 3).



**Figura 3.** Dois mecanismos propostos para a quebra de flocos sob diferentes condições de cisalhamento, adaptado (JARVIS *et al.*, 2005).

### 2.2.3. Tamanho dos Flocos

Existem duas formas de medir os flocos: a macroscópica que verifica a quebra dos flocos e a microscópica que mede as forças interpartículas de cada floco. Um resumo destas técnicas é mostrado na Tabela 2. A maioria dos trabalhos sobre a força dos flocos tem sido na área macroscópica.

**Tabela 2.** Técnicas utilizadas para se determinar a força de flocos, adaptado (JARVIS *et al.*, 2005).

Técnicas	Descrição
<b><i>Macroscópica</i></b>	
Agitação	Comparação do tamanho dos flocos antes e após a ruptura (FRANCOIS, 1987). Medição da energia da ruptura dos flocos em diferentes níveis de cisalhamento (LEENTVAAR; REBHUN, 1983).
Ultrassom	Observar a erosão dos flocos em exposição ao ultrassom (CHU <i>et al.</i> , 2001).
Misturador	Os flocos são expostos ao estresse hidrodinâmico de um misturador oscilante controlável (BACHE <i>et al.</i> , 1999). Ou são colocados em uma coluna de vibração com diferentes variações de oscilação.
<b><i>Microscópica</i></b>	
Micromecanismos	Submetendo por tração um único floco a fim de verificar a força necessária de ruptura para separá-lo (YEUNG; PELTON, 1996).
Micromanipulação	Compressão de um único agregado em suspensão entre uma lâmina de vidro até a ruptura dos flocos (ZHANG <i>et al.</i> , 1999).

As técnicas tendem a ser o menos destrutivas embora existam algumas que se baseiam no floco visto por cima, que é coletado de um recipiente e observando através de um microscópio e a análise de imagem (WU *et al.*, 2003). No entanto, é difícil imaginar que a remoção de flocos desta maneira não pode danificar e quebrar os flocos. As demais técnicas são feitas por equipamentos industriais que verificam o tamanho de partícula (floco) através da dispersão de luz (BIGGS, 2000; FRANCOIS, 1987; SPICER *et al.*, 1998) ou a partir de análise de vídeo ou fotografias utilizando a análise das imagens (BACHE *et al.*, 1999; BOUYER *et al.*, 2001; LEENTVAAR; REBHUN, 1983)

A forma de medir o tamanho dos flocos a partir da dispersão de luz é através de um feixe de luz em uma suspensão de partículas que dependem de um fluxo constante da suspensão através do aparelho durante o ciclo de medição (FARROW; WARREN, 1993). Isso permite o desenvolvimento de uma metodologia menos destrutiva para medir tamanho dos flocos (BIGGS, 2000; SPICER *et al.*, 1998). Para realizar este método, foi utilizado um tanque/recipiente/célula com agitação contendo a suspensão com os agregados que geralmente estão ligados ao dispositivo de dimensionamento de partículas por tubos. Então a suspensão é bombeada para uma unidade ótica que analisa o tamanho dos flocos. Spicer & Pratsinis (1996) compararam três tipos de técnicas de bombeamento na entrada de uma célula ótica: uma bomba peristáltica, a bomba de uma seringa e uma pipeta. Segundo os autores,



com uma reciclagem contínua, utilizando uma bomba peristáltica em retorno da célula de medição, foi a técnica menos agressiva para flocos e permitiu facilmente o monitoramento contínuo da suspensão, embora possa ocorrer um problema devido ao volume de suspensão que pode afetar o gradiente de velocidade do recipiente. Sistemas dinâmicos semelhantes foram empregados utilizando o PDA (*Photometric Dispersion Analyser*) para dar uma indicação do tamanho do floco (BURGESS; PHIPPS, 2000; GREGORY; DUPONT, 2001; MCCURDY; CARLSON; GREGORY, 2004; YUKSELEN; GREGORY, 2004). Nessa técnica, um fino feixe de luz atravessa a suspensão e a intensidade da luz transmitida é medida juntamente com o valor médio quadrático das flutuações de componentes. O PDA foi relatado como uma ferramenta comparativa fácil que mostra mudanças qualitativas na agregação de flocos (GREGORY; NELSON, 1986). No entanto, o instrumento não é capaz de dar uma dimensão absoluta de partículas em a comparação com outras técnicas.

Uma combinação de fotografia/vídeo e a análise de imagens, também, tem sido amplamente utilizada para monitorar as suspensões de flocos, de modo que a suspensão floculada pode ser observada através da captura de imagens de uma suspensão agitada (BACHE; RASOOL, 2001; CHAKRABORTI; ATKINSON; VAN BENSCHOTEN, 2000; DUCOSTE; CLARK, 1998; LEENTVAAR; REBHUN, 1983). Com a chegada das câmeras digitais com boas resoluções e *softwares* para análise de imagem, as medições tornaram-se muito mais rápidas de um número quase inesgotável de diferentes medidas de tamanho de flocos a serem feitas a partir de amostras de flocos (WANG; JIN; GREGORY, 2002).

Nenhum método para verificar o tamanho de flocos é considerado ideal. Os agregados são geralmente porosos e irregulares, de modo que seus padrões de dispersão tendem a ser muito diferentes do que para esferas sólidas equivalentes do mesmo material em dispositivos de dispersão de luz. Farrow & Warren (1993) concluíram que, semelhante ao dispositivo de PDA, técnicas de luz/dispersão a laser e de transmissão de imagens são boas para mostrar mudanças qualitativas (e não absolutas) no tamanho dos flocos em agregação. Além disso, a capacidade para medir uma vasta gama de tamanhos de flocos torna-os muito adequados para o controle de flocos e de sistemas coloidais, embora o custo desses instrumentos limite a sua aplicação em larga escala. A inclusão de instrumentos de medição, sem dúvida, pode alterar o perfil de cisalhamento no recipiente e provavelmente afeta o tamanho dos flocos. Os flocos são expostos apenas à taxa de cisalhamento do rotor do agitador e não precisam passar por um sistema de bombeamento, tornando-se, assim, uma boa técnica a utilização da fotografia.

Essa técnica de fotografias tem algumas limitações, como o tempo e os cuidados na preparação do aparato, como iluminação de fundo, o que permite o contraste entre o floco e o fundo. Os flocos muito pequenos podem se perder na detecção da câmera que está sendo usada (LEENTVAAR; REBHUN, 1983). Os efeitos de sobreposição também podem ocorrer com os flocos

em suspensões muito concentrados. Dadas estas limitações, os cuidados devem ser tomados quando se comparam com dados de tamanho de flocos obtidos a partir de diferentes metodologias.

Portanto, não há comprovação sobre como os flocos formados irão se comportar em um aumento da taxa de cisalhamento. A força de flocos pode ser medida pelo aumento da velocidade de cisalhamento ou em uma tensão normal nos agregados formados, relacionando o gradiente de velocidade ou de dissipação de energia aplicada ao tamanho máximo médio de flocos ou remanescente (BOLLER; BLASER, 1998; LEE; LIU, 2001; YEUNG; GIBBS; PELTON, 1997). O principal problema com essas técnicas é o fato de que a dissipação de energia nunca está distribuída de forma homogênea no recipiente de ensaio.

Jarvis *et al.* (2005) fizeram uma revisão de diferentes métodos de técnicas baseadas em cisalhamento para determinar a força dos flocos, como pode ser visto na Tabela 3. A maioria dos testes de força dos flocos macroscópicos foram usados em sistemas com impulsor, com a taxa de cisalhamento conhecida, e aplicada a uma suspensão de flocos já formados dentro de um recipiente de volume de 1 a 4L.

**Tabela 3.** Revisão dos diferentes métodos utilizados para técnicas de ruptura para determinar a força de flocos (JARVIS *et al.*, 2005).

Tipo de flocos	Sistema de cisalhamento	Método de determinação do tamanho do floco	Níveis de cisalhamento investigados	Referências
Água + cloreto férrico	Tanque de vidro (2l) com turbina tipo impulsor	Fotografia + análise imagens não-invasiva	G 160-500 s <sup>-1</sup>	LEENTVAAR; REBHUN (1983)
Água + cloreto férrico				
Caulim + alumínio	Recipiente com agitação (não informado qual tipo)	Espalhamento de luz de ângulo pequeno (Malvern Mastersizer 2200) medição in situ. Única passagem para o resíduo.	G 30-1000 s <sup>-1</sup>	FRANCOIS (1987)
Lodo ativado	Tanque de mistura (1,2l) com impulsor de seis lâminas planas	Espalhamento de luz de ângulo pequeno (Malvern Mastersizer 2200) medição in situ. Bomba em "loop" com reciclo contínuo.	100-700 rpm G 19.4-444s <sup>-1</sup>	BIGGS; LANT (2002)

**Tabela 3 (continuação).** Uma revisão dos diferentes métodos utilizados para técnicas de ruptura para determinar a força de flocos (JARVIS *et al.*, 2005).

Bentonita + alumínio	Teste de jarros (não informado o volume e o impulsor)	Câmera de vídeo + análise de imagem. Medição não invasiva.	30-150rpm G 9-33s <sup>-1</sup> G <sub>max</sub> 35-360s <sup>-1</sup>	BOUYER <i>et al.</i> (2001)
Ácido húmico + alumínio	Recipiente quadrado (2L) com impulsor de pá única plana	Câmera de vídeo + análise de imagem. Medição não invasiva.	G 10-400s <sup>-1</sup>	BACHE; RASOOL, (2001)
Lodo de esgoto + polímero catiônico	Floculador com escoamento de couette com motor de velocidade variável	Análise de imagens com flocos removido ex situ	G 10-400s <sup>-1</sup>	WU <i>et al.</i> , (2003)
Caulim + alumínio/ cloreto de polialumínio	Teste de jarros (1L) com impulsor de pá única plana	Analizador de dispersão fotométrica (PDA). Bomba em "loop" com reciclo contínuo.	500-400 rpm G 23-520s <sup>-1</sup>	GREGORY; DUPONT, (2001);

A ruptura dos flocos foi monitorada verificando as mudanças de tamanho dos flocos ao longo de um intervalo de taxas de cisalhamento. Esses intervalos estudados variam de estudo para estudo, como pode ser visto na Tabela 3. Variam também as técnicas do método para determinação dos flocos, o que é fundamental. É importante ressaltar que, devido à natureza altamente frágil dos flocos, a medição do tamanho foi feita para minimizar o dano nos flocos (WU *et al.*, 2003). A maioria das técnicas referidas procuraram ser o menos destrutiva, embora alguns retirem amostras dos flocos no recipiente para a observação por microscopia e análise de imagem.

## 2.2.4. Dimensionamento de Partículas

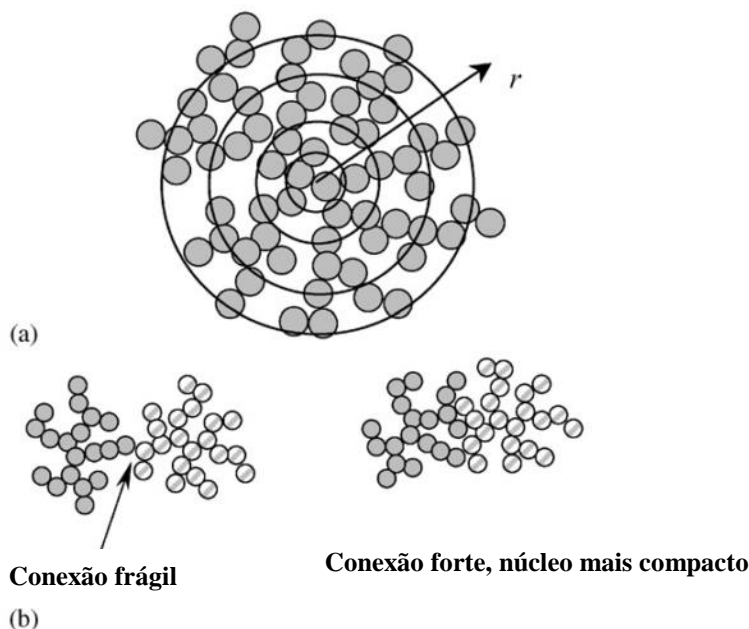
O dimensionamento de agregados está relacionado ao dimensionamento fractal. Vários modelos abordam a formação dos flocos simulando sua agregação. Esses modelos têm como base a equação de Smoluchowski (1916), que considera os agregados como esferas impermeáveis. Estudos recentes mostram que, na realidade, os flocos possuem estruturas multiramificadas que não são compatíveis com a estrutura de flocos descrita pela geometria euclidiana clássica (CHAKRABORTI; ATKINSON; VAN BENSCHOTEN, 2000; LOGAN, 2012). O conceito fractal fornece uma nova maneira de descrever a geometria e propriedades físicas do floco, tais como densidade, porosidade e

velocidade de sedimentação. O conceito fractal facilita a aplicação e proporciona uma melhoria na modelagem da agregação. A modelagem é realizada através de métodos simples e viáveis para determinar as dimensões fractais e entender a relação entre dimensões fractais e processos de agregação.

A teoria da agregação fractal mostra o quanto as partículas primárias ocupam o espaço em um volume nominal, formando, assim, um agregado (GARDNER; THEIS; YOUNG, 1998). As dimensões fractais de um agregado podem ser definidas em: linear, planar ou termos volumétricos, resultando em uma, duas ou três dimensões, respectivamente. Por exemplo, considerando o agregado planar (Figura 4a), em que cada círculo sólido representa uma partícula primária, fica claro que os diferentes círculos (raios) desenhados sobre o centro do agregado incluem diferentes massas. A dimensão fractal bidimensional,  $D_2$ , está relacionada ao aumento de massa no interior do círculo devido ao aumento do raio ou, em termos geométricos:

$$A \propto r^{D_2} \tag{1}$$

em que  $A$  é a soma das áreas de todas as partículas primárias contidas dentro de um círculo de raio  $r$ . As dimensões fractais uni e tridimensionais podem ser definidas de forma análoga, mas para análise através de imagens, o  $D_2$  é avaliado diretamente pela área. Como os agregados crescem (Figura 4b) durante o processo, aumenta a porosidade e diminui a concentração de partículas primárias que ocupam o volume de agregados, assim resultando na diminuição da dimensão fractal.



**Figura 4.** (a) Variação da massa contida como uma função do aumento do raio. (b) Efeito fractal de separação e reinserção, levando eventualmente a estrutura dos agregados mais fortes e mais compactos (CHAKRABORTI *et al.*, 2003).

Em estrutura fractal, a agregação é normalmente um processo irreversível, como as partículas se aglomeram umas nas outras e não se separam posteriormente. Naturalmente, o tamanho dos agregados é definido pelas condições físico-químicas do local. Na realidade, ocorre uma reestruturação das partículas primárias devido à quebra o que resulta devido ao cisalhamento e às condições expostas (CLARK; FLORA, 1991; OLES, 1992), como pode ser visto na Figura 4b. Como esse processo pode deixar os agregados mais fortes e compactos e com dimensões fractais maiores, então a dimensão fractal aumenta com a compactação das partículas primárias. O que pode ser visto nos estudos de Kaye *et al.*, (1985) e Spicer & Pratsinis (1996), por exemplo.

As dimensões fractais de uma amostra de partículas podem ser desenvolvidos por uma abordagem análoga como uma partícula ilustrada na Figura 4a. Neste caso, no entanto, são analisados diferentes agregados em uma amostra, cada uma com o seu respectivo comprimento e área. Uma vez que os agregados não são circulares (ou esféricos), a dimensão mais longa,  $l$  é geralmente usada em lugar de  $r$  (LOGAN, 2012), assim

$$A \propto l^{D_2} \quad (2)$$

### 2.3. Modelagem Matemática para Floculação

No último século, os modelos de colisão de partículas em escoamento em fluido foram desenvolvidos para fluxos de cisalhamento simples, laminares, colisões ortocinéticas e pericinéticas associados à sedimentação diferencial. Esses modelos estão desenvolvidos por diversos autores (MEYER; DEGLON, 2011). Nos últimos anos, a simulação numérica direta (SND) de colisão de partículas em escoamento turbulento tem sido preferida como um meio de preservar os dados de modelos de colisão na qual são baseados. A principal vantagem de um método numérico é o melhor controle das variáveis e assim a precisão da taxa de colisão. Com os recursos computacionais está ocorrendo um crescimento de estudos relacionados ao desenvolvimento de modelos de colisão mais abrangentes e precisos.

A colisão de partículas é um importante subprocesso que ocorre naturalmente, assim como em processos industriais, onde a agregação e/ou quebra das partículas são muito relevantes. Esses processos têm uma fase contínua (líquido ou gás) e uma ou mais fases dispersas (sólido e/ou líquido e/ou gás). A colisão de partículas é importante para muitos processos industriais. Algumas aplicações são a agregação das partículas sólidas em floculação/sedimentação (BALTHASAR *et al.*, 2002), a taxa de coalescência das gotículas/bolhas em dispersões líquidas e gasosas (KAMP *et al.*, 2001; NARSIMHAN, 2004), a interação entre as partículas e as bolhas de espuma de flutuação (BLOOM; HEINDEL, 2002; SCHUBERT, 1999), a nucleação secundária de cristais cristalização (ten CATE *et*

*al.*, 2001) e a formação de fuligem em fornos (BALTHASAR *et al.*, 2002) entre outros. A colisão de partículas é particularmente relevante para o processamento mineral como sistemas polifásicos turbulentos, que são subprocessos comuns e muitos são controlados/influenciados pela colisão turbulenta. Uma forma de descrever o modelo de colisão foi desenvolvido por Smoluchowski (1916), que traz uma abordagem de Balanço Populacional, Equação 3, para quantificar a agregação das partículas devido à agitação do fluido (HOUNSLOW; RYALL; MARSHALL, 1988; SPICER; PRATSINIS, 1996):

$$\frac{\partial N(r_i, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \beta(r_i - r_j, r_j) N(r_i - r_j, t) N(r_j, t) - \sum_{j=1}^{\infty} \beta(r_i, r_j) N(r_i, t) N(r_j, t) \quad (3)$$

onde  $N$  é a concentração de agregados e  $\beta$  é a frequência colisões (número de colisões por unidade de volume e tempo) e a taxa com a qual os agregados de tamanho  $(r_i - r_j)$  colidem com agregados de tamanho  $r_j$  para formar agregados de tamanho  $r_i$  (primeiro termo) e também como agregados de tamanho  $r_i$  colidem com agregados de tamanho  $r_j$  para reduzir o número de agregados com tamanho  $r_i$  (segundo termo).

Para soluções analíticas da equação do balanço populacional (EBP), Equação 3, é preciso assumir que o núcleo de colisão  $\beta$  é simples, como um valor constante, por exemplo. Contudo, na maioria das aplicações práticas o núcleo assume uma forma mais complexa que depende, em grande parte, da cinemática de fluxo e das partículas. O trabalho desenvolvido por Meyer e Deglon (2011) detalha os mecanismos de colisão. Alguns dos mecanismos primários de colisão estão listados na Tabela 4.

**Tabela 4** Modos de colisão, adaptado (MEYER; DEGLON, 2011).

Mecanismos	Descrição	Regime de fluxo da fase contínua
Movimento Browniano (Pericínético - P)	Colisão de partículas devido ao movimento browniano aleatório de partículas.	Laminar
Cisalhamento (Ortocinético - O)	Partículas seguem linhas de corrente e colidem devido as diferentes posições dentro fluxo contínuo de cisalhamento.	Laminar e turbulento
Sedimentação diferencial (SD)	As partículas de tamanhos diferentes apresentam diferentes velocidades de sedimentação que conduzem a colisões.	Laminar

Acelerado - correlacionado	As partículas sofrem desvio, devido as linhas de corrente, e colidem. As partículas e as velocidades do fluido transportador estão correlacionadas ou parcialmente correlacionadas	Turbulento
Acelerado – independente	As partículas são jogadas aleatoriamente e colidem. As partículas e as velocidades do fluido transportador não estão correlacionadas.	Altamente turbulento

---

### 2.3.1. Representação Matemática

A representação matemática de floculação (THOMAS *et al.*, 1999), isto é, o modelo matemático que corresponde à agregação das partículas suspensas e desestabilizadas é representado em duas etapas: o transporte e a fixação. A etapa de transporte, a colisão de duas partículas, corresponde às variações da velocidade do fluido em relação às partículas através: (a) do movimento “Browniano” (floculação pericinética), (b) da exposição em um gradiente de velocidade de mistura (floculação ortocinética) e (c) da sedimentação diferencial. A etapa de fixação é dependente de uma série de forças de curto alcance que, em grande parte, estão relacionadas à natureza da própria superfícies das partículas.

As duas etapas são escritas matematicamente, Equação 4, simplificada, como uma taxa de floculação (colisão) entre partículas de tamanho  $i$  e  $j$ :

$$\text{Taxa de floculação} = \alpha\beta(i,j)n_i n_j \quad (4)$$

onde  $\alpha$  é a eficiência de colisão,  $\beta(i,j)$  representa a frequência de colisão entre agregados de tamanho de  $i$  e  $j$ , e  $n_i, n_j$  são as concentrações de agregados de tamanho de  $i$  e  $j$ , respectivamente.

A frequência de colisão  $\beta$  é uma função do modo de floculação, ou seja, movimento pericinético, ortocinético ou diferencial. A eficiência de colisão,  $\alpha$  (sendo valores de 0 a 1), é uma função do grau de desestabilização dos agregados: quanto maior o grau de desestabilização, maior o valor de  $\alpha$ . Assim, na realidade,  $\beta$  é medida da eficiência de transporte onde ocorrem as colisões, enquanto que  $\alpha$  representa o percentual de colisões daqueles que levam à fixação. A maioria dos modelos de floculação são baseados na equação fundamental, Equação 3. Os valores dos parâmetros de  $\alpha$  e  $\beta$  dependem de vários fatores que vão desde a natureza das partículas originárias, o método de desestabilização até qual o regime de fluxo prevalecente durante floculação. Várias pesquisas em modelagem de floculação estão sendo feitas para estabelecer equações e valores específicos para esses

dois parâmetros. Os termos  $n_i n_j$  da equação são importantes, pois estão relacionados a taxa global que está diretamente proporcional a concentração de agregados. Assim, aumentando a concentração de agregados, aumenta a taxa global.

Pelo que foi acima, percebe-se que os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  são independentes um do outro. Mas também pode haver uma segunda interpretação de  $\alpha$  e  $\beta$ , que faz a distinção entre eles menos clara. Pode-se considerar  $\alpha$  como o grau de desestabilização dos agregados, mas também um fator de correção experimental para compensar deficiências na representação teórica de  $\beta$ , de tal forma que os valores para  $\alpha$  já não estão limitados a ser entre 0 e 1.

Vários pesquisadores estão tentando alternativas para modelar um processo de floculação mais próximo da realidade e estão abordando algumas restrições identificadas nas equações Smoluchowski (1916), Equação 3, com sucesso. A Tabela 5 resume alguns desses modelos e os resultados obtidos.

**Tabela 5.** Modelos matemáticos de floculação aplicado a sistemas reais, adaptado (THOMAS; JUDD; FAWCETT, 1999).

Referências	Quebra	Mecanismo	Frequência de colisão	Material	com sucesso	sem sucesso
Herbert, Hudson (1965)	Ignorado	SD	Variável	Água de rio		Erro nas equações
Delichatsios; Probststein (1975)	Ignorado	O	1	Látex	Modelo dentro de 12% dos valores teóricos.	Não é possível estender os resultados mais de 10s após floculação inicial
Gregory (1981)	Ignorado	O	Variável	Látex	Verificou a evolução da contagem de partículas	Taxa prevista superior a de floculação
Wiesner (1992)	Tamanho máximo igual a escala de Kolmogorov <sup>1</sup>	O,P,SD	1	Hidróxido de ferro	A fração volumétrica prevista foi maior que 1mm	Não foi possível modelar a distribuição de tamanho
Dharmappa <i>et al.</i> (1994)	Tamanho máximo	O,P,SD	0,2-0,4	Caulim	Demonstrou que as melhorias de floculação foram mais sensíveis no tempo de mistura do que pela intensidade de mistura	Não teve comparação o experimental.
Bhaskar <i>et al.</i> (1993)	Tamanho máximo	O	1	Caseína mineral ácida	Demonstraram que o número de Camp <sup>2</sup> caracteriza o grau inicial de floculação	Não foi possível comparar o experimental com o modelo.
Spicer and Pratsinis (1996)	Vários modelos discretos	O	1	Poliestireno	Previu tamanho final de partícula médio	Não foi possível prever corretamente taxa inicial de floculação



O estudo de Thomas *et al.*(1999) salienta a relação dos fenômenos em aplicações reais com a importância da dimensão fractal. Esses fenômenos podem ser analisados de duas formas, em aplicações reais: concentrando em ambos os fenômenos microscópicos, como colisões simples, ou avaliar com medidas empíricas, ou analisando em medidas macroscópicas de floculação. A medida macroscópica é a partir de uma dimensão fractal,  $D$ , que corresponde aos flocos formados durante o processo de floculação. Para flocos com uma dimensão fractal  $D$  e de comprimento  $L$ , a massa do floco é proporcional ao  $L^D$ . O valor da dimensão fractal tem interferências importantes em relação à floculação. Uma vez que a dimensão fractal em parte define a relação entre massa, porosidade e tamanho, tem-se os seguintes efeitos:

- grau de ligação através de um floco;
- proporção de água contida dentro de um floco;
- velocidade de sedimentação de um floco;
- taxa de colisão de um floco; e
- força de um floco.

Com os referenciais listados acima, para uma boa tentativa para modelagem de floculação é necessário o conhecimento da dimensão fractal. Esse parâmetro tem consequências importantes em termos de tratamento de água e águas residuais. Os flocos com dimensão fractal inferior, além de se estabelecer de forma mais lenta, também contêm uma proporção maior de água, como consequência lodos mais volumosos e caros de desidratar. Para um tratamento de águas residuais é importante observar a relação entre os custos de remoção dos sólidos e tratamento do lodo.

### **2.3.2. Equação do Balanço Populacional - EBP**

A Equação do Balanço Populacional tem origem no trabalho de Smoluchowski (1916), a partir de uma equação discreta para a agregação pura para estudo do movimento browniano, como já foi citado anteriormente. A equação foi mais tarde estabelecida de forma contínua, incluindo o processo de quebra. Os pesquisadores Hulburt e Katz (1964) e Randolph (1964), na década de 60, formularam a EBP para fenômenos de nucleação e crescimento. As etapas seguintes, em uma maior abrangência o estudo de Drake (1972), a análise de Ramkrishna & Borwanker (1973), e a revisão do Ramkrishna (1985), fizeram que a EBP fosse racionalizada e estabeleceram como um método convencional para a análise de sistemas particulados. Em geral, a EBP contínua é uma equação de transporte dinâmico que descreve a evolução temporal da densidade populacional como resultado de quatro mecanismos de

partículas: nucleação, crescimento, agregação e ruptura, bem como o transporte devido ao campo de fluxo.

Desta forma a EBP refere-se a um estado constituído de tempo, espaço físico, e um número adicional de dimensões que representam as propriedades características das partículas. O gradiente (é usado para índices repetidos, somatórios). Infelizmente, a EBP tem soluções analíticas em alguns casos especiais. A solução numérica da EBP continua está sendo um desafio, no entanto, devido à forma integral dos termos de agregação e de ruptura, a maioria das abordagens parecem ter sido adaptados para aplicações específicas (RAWLINGS *et al.*, 1993). A obtenção de melhor resultado na utilização das EPBs depende diretamente da resolução numérica, mas as soluções analíticas são raras. Para o controle do modelo em sistemas de partículas, além das soluções numéricas, é necessário que seja em relação a tempo real.

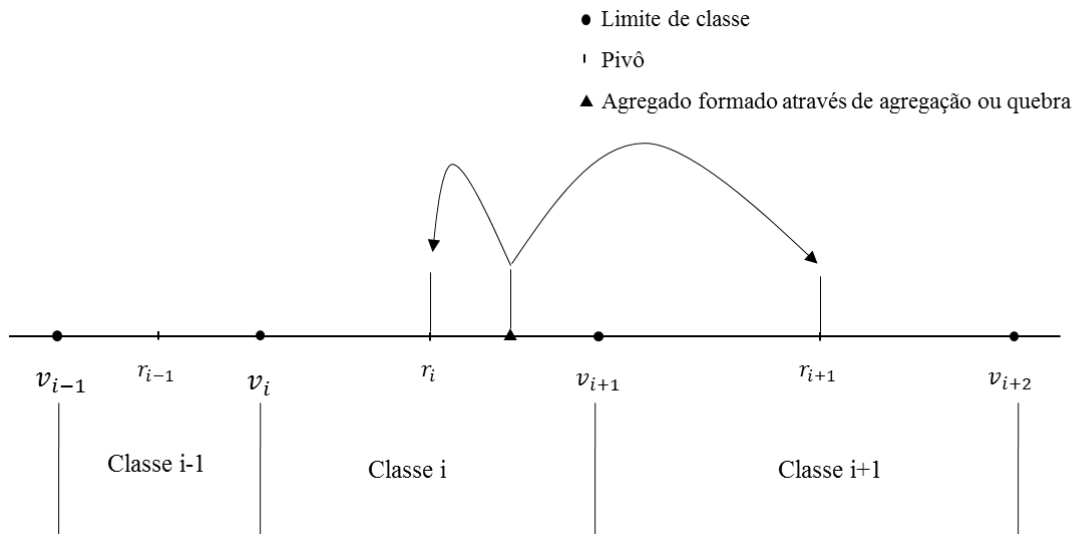
Muitas diferentes técnicas têm sido propostas na literatura para resolver as equações do balanço populacional, incluindo método diferenças finitas (RIGOPOULOS; JONES, 2003), o método dos elementos finitos (KIM; SEINFELD, 1990), volumes finitos (KUMAR; RAMKRISHNA, 1996; NANDANWAR; KUMAR, 2008; QAMAR; WARNECKE, 2007) e método de Monte Carlo (LAURENZI; BARTELS; DIAMOND, 2002). Utilizando o método de elementos finitos, Alexopoulos *et al.*(2009) desenvolveu a solução para a agregação e crescimento em multivariáveis. Mais tarde, Attarakih *et al.*(2010) resolveu pelo método de quadratura de momentos multivariadas. Dentre as várias técnicas discutidas acima, a técnica de discretização de volumes finitos é muito popular por sua velocidade e precisão, e computacionalmente atraente. As propriedades dos agregados na distribuição podem prever de forma correta a sua quantidade, a massa total e etc. que são relevantes para muitos sistemas particulados. A partir disso é feita a escolha de um método seccional, que são técnicas de discretização, que aproximam a DTF contínuo por um número finito de seções (intervalos de tamanho).

### **2.3.3. Técnica de Discretização**

Ramkrishna (2000) realizou um estudo com diversas técnicas de formas numéricas ou alternativas para poder resolver as equações do balanço populacional. Neste estudo será focada a técnica de discretização de volumes finitos. Essa técnica baseia-se em representar a distribuição da população em um número finito de classes, formando um intervalo de tamanho de partículas e as manter constante em um tamanho de classe. A partir disso é possível transformar a EBP integro-diferencial em um sistema de equações diferenciais com solução numérica bem estabelecida.

### 2.3.3.1. Técnica do Pivô Fixo

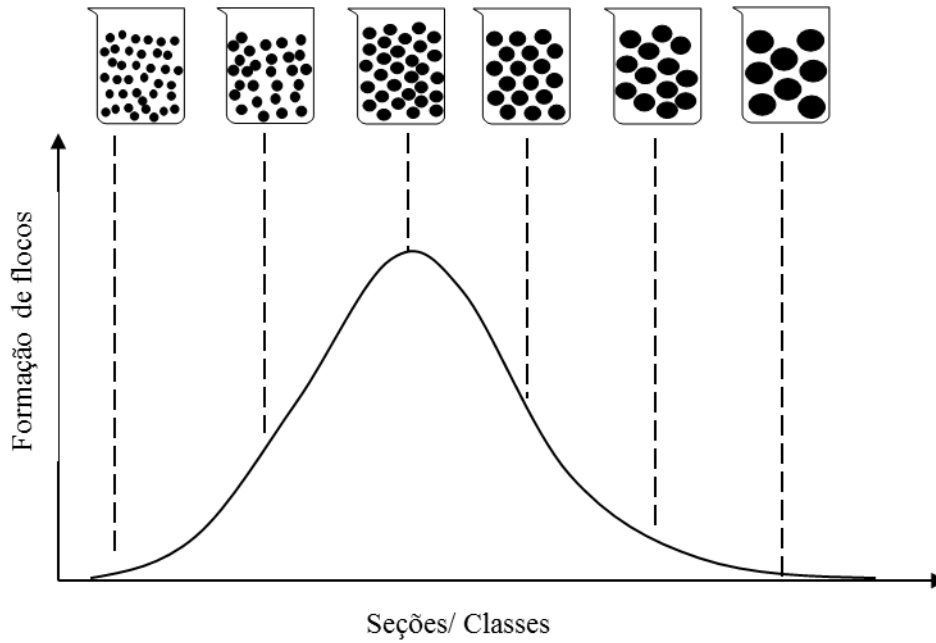
Com o intuito de facilitar a solução numérica, Kumar e Ramkrishna (1996) propuseram uma técnica que relaciona a distribuição da agregação e a ruptura. A principal dificuldade que surge é a ligação de partículas na agregação ou na quebra em que a propriedade  $r$  não coincida com um dos diâmetros representativos da malha ou dos pivôs. Duas propriedades do balanço são usadas para realocar tais partículas para os pivôs adjacentes (vizinhos, esquematicamente mostrados na Figura 5). Então duas propriedades na distribuição foram arbitrariamente escolhidas e conservadas.



**Figura 5.** Representação esquemática de como o método de pivô fixo trata com as partículas recém-formadas que não coincidam com um pivô existente (NOPENS; BEHEYDT; VANROLLEGHEM, 2005).

A discretização do balanço populacional desenvolvido por Hounslow *et al.* (1988) e Spicer & Pratsinis (1996) é utilizada para modelar a taxa de variação do número de agregados de um dado tamanho durante a floculação que pode ser representado esquematicamente pela Figura 6. A base para a discretização é uma série geométrica para o volume os agregados (BIGGS; LANT, 2002):

$$v_{i+1} = 2v_i \tag{9}$$

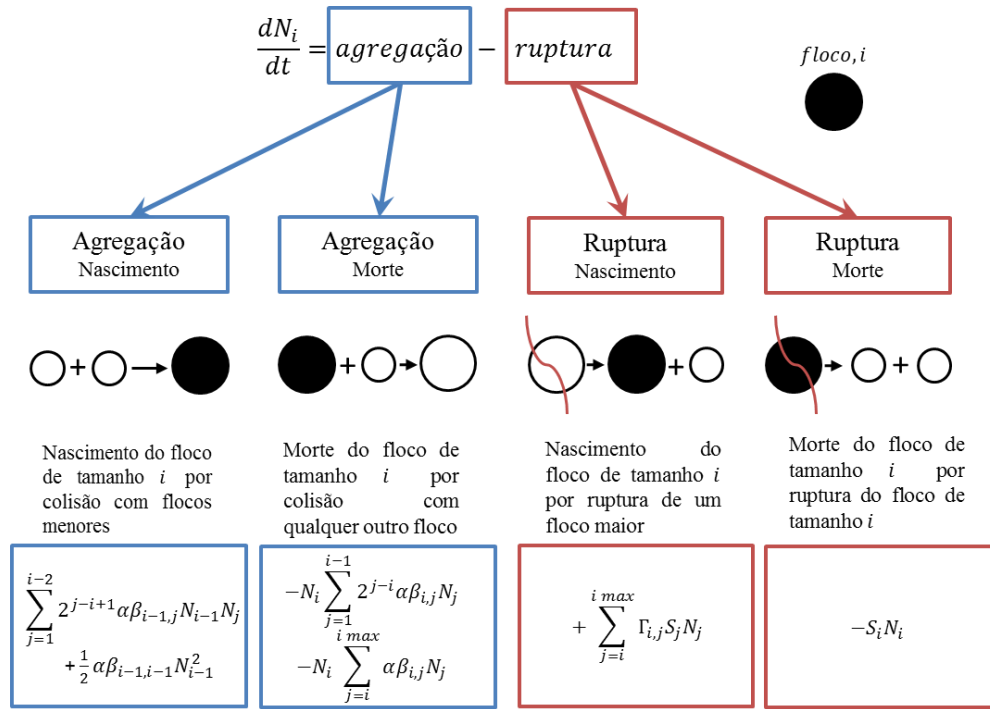


**Figura 6.** Formação dos flocos em relação ao número de seções.

A taxa de variação do número de agregados (flocos) em cada classe de tamanho é descrito por:

$$\begin{aligned}
 \frac{dN_i}{dt} = & \sum_{j=1}^{i-2} 2^{j-i+1} \alpha \beta_{i-1,j} N_{i-1} N_j + \frac{1}{2} \alpha \beta_{i-1,i-1} N_{i-1}^2 \\
 & - N_i \sum_{j=1}^{i-1} 2^{j-i} \alpha \beta_{i,j} N_j - N_i \sum_{j=i}^{i \max} \alpha \beta_{i,j} N_j \\
 & - S_i N_i + \sum_{j=i}^{i \max} \Gamma_{i,j} S_j N_j
 \end{aligned}
 \tag{10}$$

onde  $N_i(1/\text{cm}^3)$  é a concentração de flocos de tamanho  $i$ ,  $\alpha$  é a eficiência de colisão e  $\beta_{ij}(\text{cm}^3/\text{s})$  é frequência de colisão de agregados de volume  $v_i(\text{cm}^3)$  e  $v_k(\text{cm}^3)$ .  $S_i(\text{s}^{-1})$  é taxa de fragmentação de flocos de tamanho  $i$ ,  $\Gamma_{i,j}$  é a função de distribuição de ruptura (adimensional), o qual define a fração de volume dos fragmentos de tamanho  $i$  produzidos a partir de flocos de tamanho  $j$ - e  $\max$  representa o maior tamanho de flocos que irá formar fragmentos de tamanho  $i$  sobre a ruptura. A Figura 7 representa esquematicamente a agregação e ruptura dinâmica da Eq. 10.



**Figura 7.** Agregação e ruptura dinâmica do balanço populacional discretizado (BIGGS; LANT ,2002) (modificada).

### Eficiência de colisão

A eficiência de colisão,  $\alpha$ , é introduzida no modelo de balanço de população para incorporar os efeitos de retardamento de colisão da camada de fluido viscoso que existe entre agregados (FLESCH *et al.*, 1999). Se a suspensão de partículas primárias está completamente desestabilizada e cada colisão é um sucesso, então  $\alpha = 1$ .

### Frequência de colisão

Para floculação induzida por cisalhamento, Spicer & Pratsinis (1996) descreveram a frequência de colisão,  $\beta_{ij}$ , em termos do volume de agregados em cada classe de tamanho da seguinte forma:

$$\beta_{ij} = 0,31G(V_i^{1/3} + V_j^{1/3})^3 \quad (11)$$

onde  $G$  ( $s^{-1}$ ) é o gradiente de velocidade média.

## Taxa de Ruptura

A taxa de Ruptura é dada como uma função do volume de agregados por

$$S_i = Av_i^a \quad (12)$$

em que  $a = 1/3$ . Isto é consistente com a expectativa de que a taxa de ruptura teórica é proporcional ao diâmetro dos flocos (PENG; WILLIAMS, 1994), e  $A$  é o coeficiente de taxa de ruptura para a fragmentação induzida por cisalhamento (PANDYA; SPIELMAN, 1982).

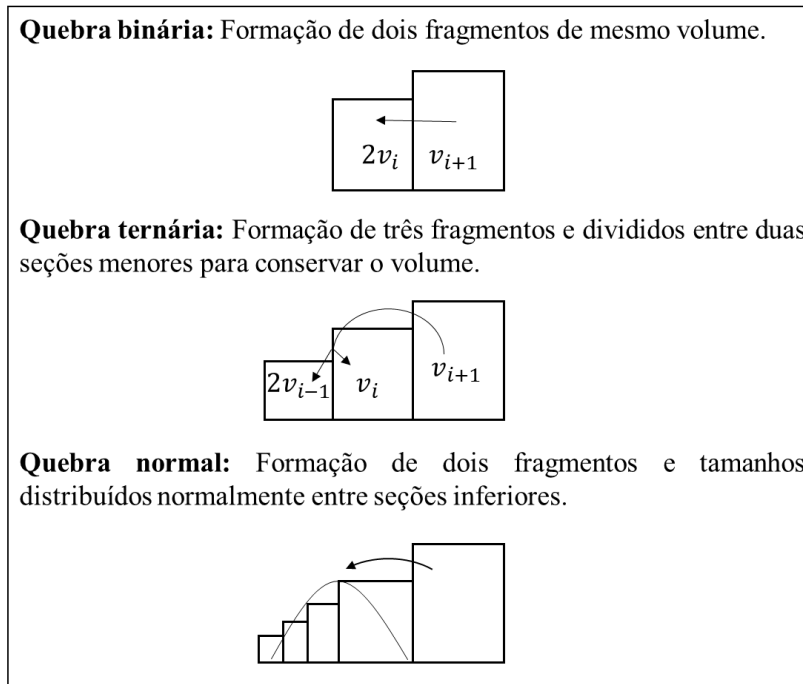
$$A = A'G^y \quad (13)$$

em que  $y$  é uma constante inversamente proporcional à resistência de flocos e  $A'$  é uma constante de proporcionalidade, que é determinado experimentalmente. O valor de  $y=1,6$  foi utilizado em todos os cálculos correspondentes a polímeros (PANDYA; SPIELMAN, 1982; SPICER; PRATSINIS, 1996). A constante  $A'$  afeta a força relativa de fragmentação em relação à coagulação e um valor de 0,0047 foi utilizado (OLES, 1992; SPICER; PRATSINIS, 1996).

## Função da distribuição de ruptura

A literatura apresenta diversas alternativas para a distribuição de ruptura dos flocos. A ruptura binária refere-se à situação em que os flocos sofrem a ruptura gerando duas partes de mesmo tamanho (metade do original). A ruptura ternária refere à ruptura em três fragmentos. Na ruptura *normal*, os flocos da ruptura são normalmente distribuídos em intervalos de tamanho inferior. Spicer & Pratsinis (1996) mostraram que a aplicação de qualquer uma das funções de ruptura resulta na conservação da distribuição de tamanho de flocos. A função de distribuição de ruptura binária (Figura 8) foi selecionada para ser utilizado neste estudo:

$$\Gamma_{i,j} = \frac{V_j}{V_i} = 2 \quad \text{para } j = i + 1$$
$$\Gamma_{i,j} = 0 \quad \text{para } j \neq i + 1$$
(14)



**Figura 8.** Três tipos de distribuição de tamanho de fragmentos em floculação induzida por cisalhamento (SPICER; PRATSINIS, 1996)

# Capítulo 3

## Materiais e Métodos

*O presente trabalho, inicialmente, foi desenvolvido para simular o modelo matemático realizado no estudo de Spicer & Pratsinis (1996) através do software EMSO. Em um segundo momento, foram realizados experimentos da operação de floculação realizados no Laboratório de Separação e Operações Unitárias do Departamento de Engenharia Química (LASOP).*

*Com a transcrição do modelo matemático no software EMSO e a análise das imagens foi possível simular o Balanço Populacional com os dados experimentais, avaliando a formação de flocos. A simulação da modelagem do balanço populacional foi feita inicialmente com os dados do estudo desenvolvido por Spicer & Pratsinis (1996) para analisar o comportamento dos flocos e comparar com os dados obtidos nos experimentos.*

### 3.1. Balanço Populacional

Para realizar a simulação do processo de floculação, foi necessário um modelo de Balanço Populacional que seja baseado na equação padrão descrita por Smoluchowski (1916) (Equação 3) e como discretização o método de pivô fixo (HOUNSLOW *et al.*, 1988). Como existem vários modelos baseados nesse método, este estudo foi baseado no trabalho de Spicer & Pratsinis (1996), ou seja, em um modelo já existente.



### 3.1.1. Modelagem Matemática

O modelo matemático foi simulado através do *software* EMSO (*Environment for Modelling, Simulation and Optimisation*). Este *software* tem como objetivo simplificar a utilização dos recursos disponíveis. Os softwares disponíveis no mercado, os recursos são limitados, com dificuldade para usar / aprender e caros. Pode também ocorrer a falta de compatibilidade do software gerando a lentidão da inclusão de novos métodos e algoritmos (SOARES; SECCHI, 2003). As principais características e recursos disponíveis em EMSO são sua interface gráfica de fácil entendimento assim tornando possível manipular vários modelos, juntamente com os resultados e ilustrações gráficas, e a linguagem da modelagem com conceitos de programação orientada a objetos, tais como interface e composição inerente (RODRIGUES; SOARES; SECCHI, 2010).

Para a simulação do modelo matemático foi necessária uma adaptação numérico/matemática da Equação 10 para poder originar a Equação 17. A partir da Equação 17 pode-se verificar a distribuição dos flocos. As equações em questão ficaram da seguinte forma:

Para  $i = 1$

$$\frac{dN_1}{dt} = -\alpha N_1 \sum_{j=1}^{i_{max}-1} \beta_{ij} N_i + \beta_{ii} N_i + \sum_{j=i}^{i_{max}+1} \Gamma_{ij} S_j N_j \quad (15)$$

Para  $i = 2$  até  $i = N_s - 1$

$$\frac{dN_i}{dt} = \alpha \frac{N_{i-1}}{v_i} \sum_{j=1}^{i_{max}-1} (v_i + v_j) \beta_{ij} N_i - \alpha N_i \sum_{j=1}^{i_{max}-1} \beta_{ij} N_i - S_i N_i + \sum_{j=i}^{i_{max}+1} \Gamma_{ij} S_j N_j \quad (16)$$

$$\frac{dN_s}{dt} = \alpha \frac{N_{s-1}}{v_s} \sum_{j=1}^{N_s-1} (v_i + v_j) \beta_{ij} N_i - S_i N_i \quad (17)$$

onde  $N_s$  corresponde ao  $i_{max}$ .

Para a resolução das Equações 15, 16 e 17, foram utilizadas as equações 11, 12, 12 e 14. Os parâmetros correspondentes, respectivamente, são  $A' = 0,0047$ ,  $y = 1.6$ ;  $a = 1/3$ ; e a eficiência de

colisão,  $\alpha = 1$ . Como condições iniciais foram consideradas:  $N_1 = 9,3 \times 10^6 \text{cm}^{-3}$  e  $v_1 = 5,36 \times 10^{-12} \text{cm}^3$  (OLES, 1992).

Em um processo de floculação, um dos fatores para melhor eficiência da operação, além dos agentes coagulantes e floculantes, é a velocidade em que ocorre a mistura para aumentar a concentração desses flocos. Os gradientes de velocidade foram analisados em  $G = 50, 100, 150 \text{ s}^{-1}$ . Os tempos de simulação foram de  $t = 500$  e  $1000 \text{ min}$ . O número de seções foi utilizado da literatura e como teste no modelo é de  $i_{max} = 16$  e  $i_{max} = 30$ .

Este modelo matemático já foi utilizado em diversos trabalhos na literatura (FLESCH; SPICER; PRATSINIS, 1999; XU; WANG; RIEMER, 2008). Dessa forma, foi utilizado como referência e como comparativo com os dados obtidos nos experimentos realizados. Os dados experimentais necessários para que ocorra a simulação foram: a quantidade de partículas primárias em  $t=0$ ,  $N(\text{cm}^{-3})$ , o gradiente de velocidade,  $G(\text{s}^{-1})$  e o volume da partícula primária ( $v_1$ ). Os dados obtidos foram somente na floculação na fase lenta, e o volume de partícula foi calculado através do  $D_p$  correspondendo a uma esfera. O gradiente de velocidade foi determinado pela Equação 15.

## 3.2. Procedimento experimental

Para os experimentos de floculação, foram necessárias análises das condições adequadas para que o processo ocorra. Primeiramente, um teste de jarros para avaliar a concentração de água e carvão ativado, que foi a partícula escolhida devido a não interação com a água (hidrofóbica), e a concentração de agentes coagulantes e floculantes. Com as condições estabelecidas, foi necessário fazer um aparato para poder capturar as imagens que foram analisadas através do *software* ImageJ<sup>®</sup>, onde serão obtidos os parâmetros necessários para simulação do modelo.

### 3.2.1. Materiais e equipamentos

Para determinação das melhores condições de operação de floculação, foi realizado um teste de jarros para avaliar a melhor concentração de partículas, agentes coagulantes e floculantes. A partícula escolhida foi o carvão ativado em pó (Nuclear<sup>®</sup>). A determinação da distribuição de tamanho de partícula foi feita por peneiramento. Utilizou-se como agente coagulante solução de Sulfato de Alumínio e o agente floculante MAFLOC 2880A, aniônico e de alto peso molecular (Union Química). Um estudo semelhante usando partículas de carvão ativado foi desenvolvido por Oliveira *et al.*(2010).

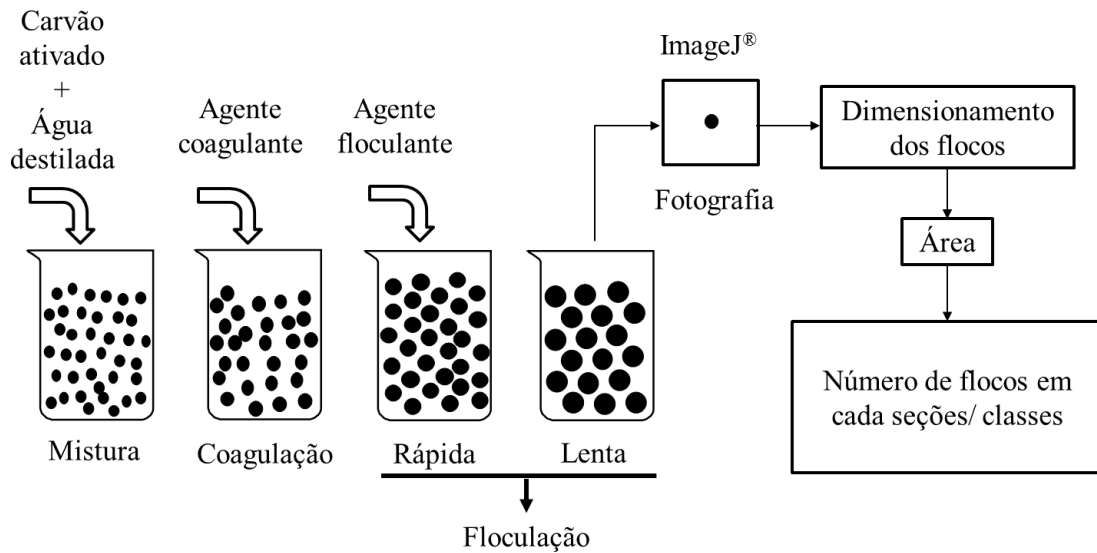
Os experimentos foram feitos em beakers de 600mL, com o volume de 500 mL de água destilada. Foi feita a escolha do uso de agente coagulante, pois mesmo havendo agentes floculantes que fazem a agregação das partículas, a intensão foi reproduzir um processo de tratamento de água. Foram realizados testes, inicialmente, com diferentes concentrações de carvão ativado ( $1\text{g.L}^{-1}$ ,  $2\text{g.L}^{-1}$  e  $3\text{g.L}^{-1}$ ) para verificar a melhor condição de operação. Para verificar a melhor condição de operação foi pelo critério de visualização da água, por ser em pó e partículas muito pequenas ficam em excesso no sobrenadante da água, de difícil homogeneização. Sob agitação, foi analisada visualmente a concentração, na qual não houve um excesso de sólido para efetivação do experimento. Depois de escolhida a quantidade de carvão ativado, foi feito o teste de jarros em diferentes concentrações de coagulante e floculante, como evidenciado na Tabela 6 que segue.

**Tabela 6.** Determinação de condições adequadas para operação

Testes	Coagulante	Floculante
	Sulfato de Alumínio ( $\text{mg L}^{-1}$ )	MAFLOC 2880 A ( $\text{mg L}^{-1}$ )
1	4	1
2	6	2
3	4	1,8
4	6	2,4

Como resultado, foi avaliada a clarificação da água visualmente, não ressaltando a quantidade de sedimentos, pois o foco da presente dissertação é verificar o comportamento dos flocos na operação de floculação. Outro parâmetro importante para avaliar a eficiência da formação de flocos é através da velocidade de rotação das paletas, que determina o tipo de escoamento dentro do recipiente (célula), e o tempo de mistura, para que minimize as rupturas de partículas no processo.

Como nas operações de coagulação e floculação de uma estação de tratamento convencional, a coagulação e a primeira fase da floculação são executadas em agitação (mistura) rápida e, em um segundo momento, a floculação em agitação lenta para que na operação seguinte ocorra a sedimentação. Os experimentos, como se trata da reprodução de um processo de tratamento convencional, foram feitos em etapas: inicialmente, a agitação rápida, para a mistura do carvão com a água; em seguida foi adicionado o coagulante e o floculante. A metodologia do procedimento experimental foi esquematizada através da Figura 9 mostrando cada etapa, a obtenção de imagens e os dados obtidos para posterior simulação.



**Figura 9.** Esquematização do procedimento experimental.

Para que ocorra uma boa mistura entre as partículas é necessário fazer a agitação para aumentar a afinidade com a água. Assim, foi executada uma mistura inicial de 5 min. A partir dos testes de jarros foram determinadas duas velocidades de agitação, para agitação rápida de 90rpm e para agitação lenta de 50rpm. Os tempos e a agitação de cada etapa do processo de floculação foram descritas na Tabela 7:

**Tabela 7.** Descrição dos processos

Processos	Velocidade (rpm)	Gradiente de velocidade ( $s^{-1}$ )	de Tempo (min)
Mistura carvão ativado + água	90	317,46	5
Coagulação	90	317,46	1
Floculação rápida	90	317,46	1
Floculação lenta	50	176,37	1

Para determinar o gradiente de velocidade, foi utilizada a relação do número de potência do rotor, as propriedades do fluido e o tamanho do recipiente descrito por Tekchandaney(2012). Nos experimentos foi utilizado um hélice naval com diâmetro de 6 cm. Com a determinação do número de potência e com as equações 18 e 19 pode ser determinado o gradiente de velocidade nos experimentos:

$$G = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}}$$

(18)

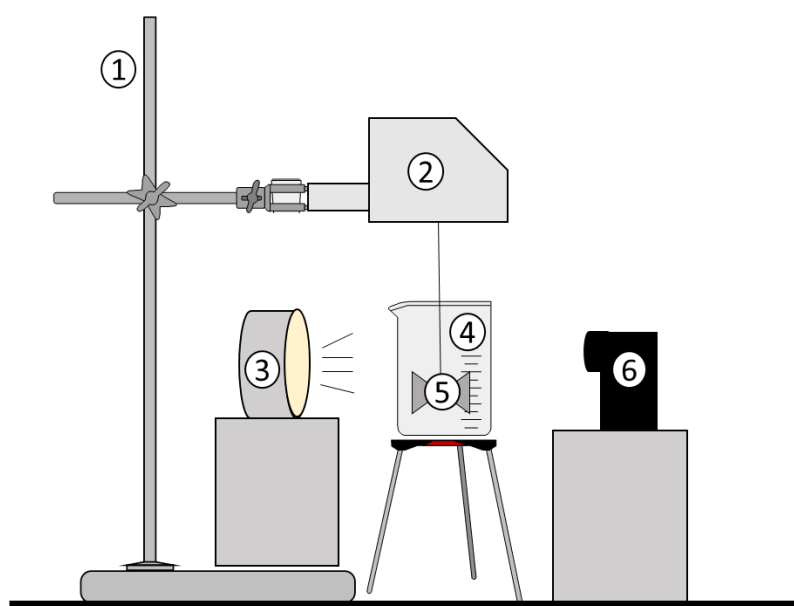
onde  $\nu$  é a viscosidade cinemática do fluido, no experimento foi utilizada a água e  $\varepsilon$  é a taxa de energia dissipada por unidade de massa do fluido (kW) que é dada pela equação:

$$\varepsilon = \left( \frac{N_p N^3 D^5}{V} \right) \times 101,97$$

(19)

onde  $N_p$  é o número de potência do rotor do agitador (adimensional),  $N$  é o número de rotações por segundo (rps),  $D$  é o diâmetro do rotor (hélice) (m) e  $V$  é o volume do recipiente ( $m^3$ ). Conforme explicitado anteriormente, a velocidade de rotação e o volume do recipiente de trabalho foram de 50 rpm e 0,5L.

Para capturar imagens foi necessária a construção de um aparato conforme esquema apresentado na Figura 10. O intuito foi reproduzir em escala de bancada um processo de floculação, que pode ser visto nos estudos de Leentvaar & Rebhun (1983), Biggs & Lant (2002) e Bouyer *et al.* (2001). O aparato consta de uma braçadeira (1) para sustentar o agitador mecânico (2), com hélice naval (5) de 6 cm de diâmetro e 28 cm de altura. Foi utilizado um béquer (4) de 600ml, e entre a haste da braçadeira e o becker. Também fez-se uso de uma luminária (3) para melhorar o foco e a claridade, e do outro lado a câmera Nikon Coolpix L315 (6) para captura da imagem, 10MP e 4x de ampliação (*zoom*). Comparado a outras técnicas (microscopia, granulometria a laser), esta técnica tem a vantagem de ser não invasiva, não destrutiva e de baixo custo.



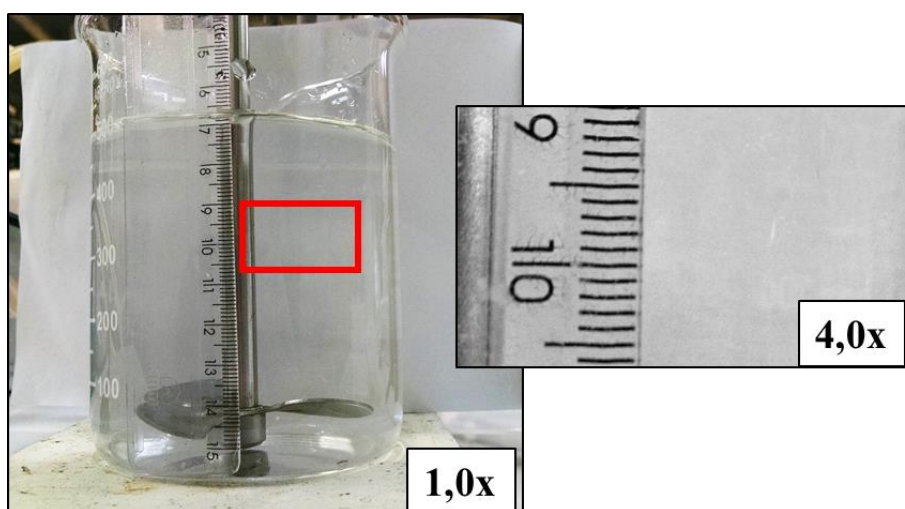
**Figura 10.** Aparato para experimentos de floculação – (1) haste com braçadeira, (2) agitador em pá, (3) luminária, (4) becker, (5) hélice naval, (6) câmera.

A técnica baseia-se em três passos:

- (i) iluminar um plano de recipiente (célula) e o outro plano com uma folha branca, a fim de visualizar os flocos com mais nitidez,
- (ii) capturar as imagens dos flocos utilizando uma câmera digital,
- (iii) processar as imagens através de um *software* de análise de imagem. No presente trabalho foi utilizado o ImageJ<sup>®</sup>.

Para obter maior confiabilidade na técnica, algumas precauções foram tomadas. Uma delas foi o ponto de onde foram capturadas as imagens. Uma vez que o *software* utilizado faz as medições pela quantidade de pixels das fotos, foi necessária uma padronização de escala. Para a escolha do local de referência foi levado em consideração a melhor visualização dos flocos. Não muito perto da hélice, porém antes do menisco do líquido. A distância da câmera foi de 8 cm do becker e utilizado o zoom de 4x para melhor visualização dos flocos.

Todas as fotos foram capturadas nesse ponto com uma iluminação no fundo, melhorando a visualização dos flocos e diminuindo a sobreposição dos mesmos. Para estabelecer a escala foi necessário fixar uma distância (unidade de medida) de cada pixel na foto. Como pode ser visto nas Figuras 11 e 12 foi introduzido num becker com água destilada uma régua e foi retirado a foto no local onde foram feitas as imagens.



**Figura 11** Local de captura das imagens.

Para obter o tamanho dos flocos mais próximo do real foi necessário verificar quantos pixels de imagem há em 1mm de distância. Neste caso a medida foi de 149,6 pixels/mm (Figura 12). A partir disso foram realizados experimentos para obtenção de imagens da floculação com as condições descritas anteriormente. As imagens foram obtidas na etapa de floculação lenta. Nesta etapa a visualização é facilitada e mantém-se uma velocidade constante. As fotos foram capturadas em 1,34s cada.

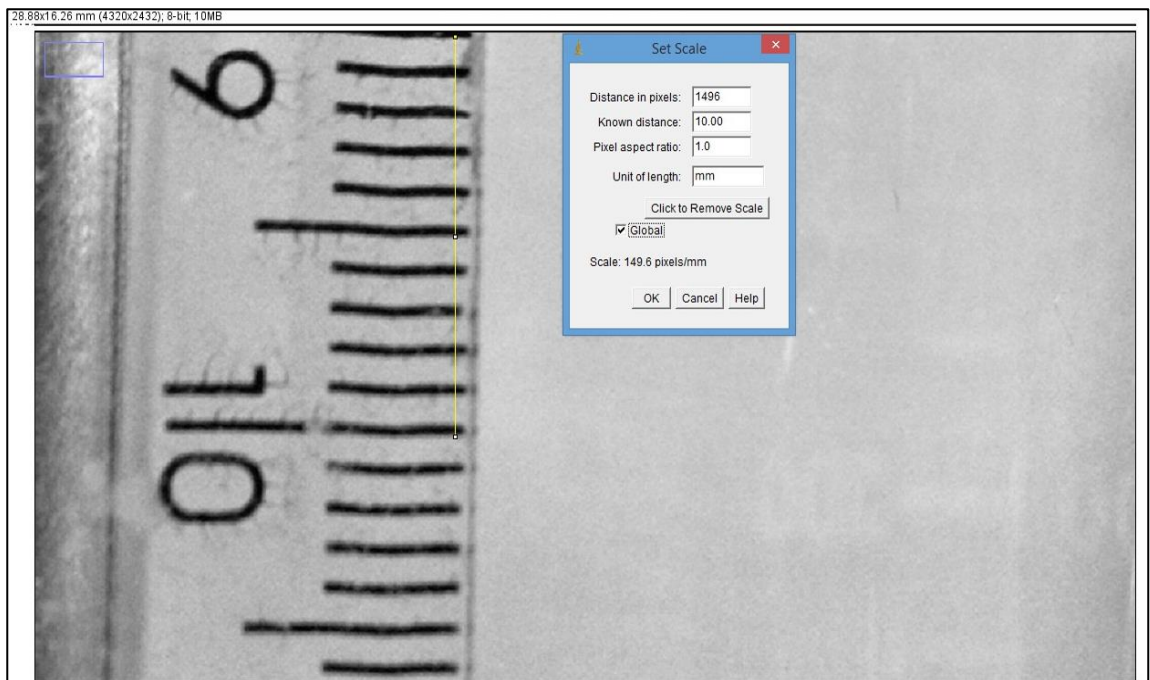


Figura 12. Calibração da escala.

### 3.2.2. Metodologia para Processamento/Análise de Imagens

O Processamento de Imagens através do *software* ImageJ<sup>®</sup> analisou as fotos através da intensidade de cor em cada pixel. Para facilitar a visualização de cada floco foi necessário fazer alguns ajustes nas imagens exigidos pelo programa. A partir da imagem original, foi necessário minimizar as diferenças de cores colocando a foto em resolução de 8bits. Devida qualidade das imagens obtidas pode-se necessitar de outros tratamentos nas imagens como iluminamento do plano de fundo das imagens destacando as de interesse. Depois de tratamento das imagens originais para ainda diminuir as diferenças de cores, foi necessário colocar em preto e branco, já que a análise foi através da intensidade de cor em cada pixel. Assim o *software* analisou todos os objetos em preto que referencia os flocos.

#### 3.2.2.1. Dimensões dos flocos

As imagens obtidas permitiram examinar a morfologia de cada agregado (floco) e a DTF em instantes diferentes durante cada experimento. Para extrair a maior quantidade de informação, este

passo requer imagens de boa qualidade, com o mínimo de “distorção” da borda das partículas (MILLER; LINES, 1988). Uma imagem bem focada permite a análise de mais objetos, enquanto que uma imagem com resolução relativamente pobre requer um tratamento superior para proporcionar o contraste entre a imagem e o fundo, resultando numa possível perda de informação (CHAKRABORTI *et al.*, 2003). Por isso foram capturadas várias imagens em espaços curtos de tempo.

Os parâmetros morfológicos medidos são: área, comprimento e largura de cada floco. A área foi definida como a área projetada dos flocos na sua posição estável. Isto envolve a contagem do número de pixels dentro do limite fechado da imagem do floco e a conversão em área de dimensões reais, de acordo com o fator de escala determinada pela calibração. Por outro lado, o comprimento e a largura de um floco são definidos como comprimento e largura do retângulo delimitador que incluirá a área do floco a ser analisada, tal como mostrado na Figura 13 (MORA; KWAN; CHAN, 1998).



**Figura 13.** Definição de comprimento e largura dos flocos (MORA; KWAN; CHAN, 1998).

Cada imagem foi tratada utilizando o realce do contraste, a fim de produzir imagens mais nítidas. O processamento das imagens foi feito com o *software* ImageJ<sup>®</sup>, que é utilizado para fins científicos para diversas análises relacionadas a imagens. Foram capturadas 45 imagens consecutivas dentro de um minuto para analisar os parâmetros morfológicos dos flocos em diferentes tempos, como já foi citado anteriormente.

O ImageJ<sup>®</sup> (Wayne Rasband, Instituto Nacional de Saúde Mental, EUA ) é um *software* para processamento e análise de imagens, pela intensidade, ou nível de cinza dos pixels. A partir de ferramentas disponíveis neste *software*, é possível analisar diversos parâmetros como área, perímetro, dimensões elípticas e de Feret, por exemplo. Com esses dados foi possível o cálculo de diversos parâmetros, o de interesse é o diâmetro da partícula.



Para determinação do parâmetro que verifica o tamanho dos flocos partiu-se da superfície de diâmetro equivalente, através da área projetada como foi vista na Figura 13. O diâmetro da partícula foi relacionada como diâmetro de uma esfera levando em consideração a área projetada (BILLIONES; TACKX; DARO, 1999; FLORY et al., 2004; VERNEY; LAFITE; BRUN-COTTAN, 2009), que está determinada da seguinte forma:

$$D_p = \sqrt{\frac{4A}{\pi}}$$

(20)

# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

### 4.4.1. Simulação do Balanço Populacional com os dados de Spicer & Pratsinis (1996)

A modelagem matemática em que este estudo foi baseado é o modelo que Spice & Pratsinis (1996) desenvolveram. Com as equações 18, foi feita a simulação com os dados experimentais utilizados no trabalho do Spice & Pratsinis (1996).

As Equações 15,16 e 17 foram simuladas com os parâmetros da Tabela 8. Esses parâmetros estão no estudo de Spicer & Pratsinis (1996).

**Tabela 8.** Parâmetros do estudo de Spicer & Pratsinis (1996).

Parâmetros (OLES, 1992):	
<b>Eficiência de colisão</b>	$\alpha = 1$
<b>Coeficiente de taxa de ruptura</b>	$A' = 0,0047 ; y = 1.6; a = 1/3$
<b>Concentração de partículas</b>	$N_1 = 9,3 \times 10^6 \text{cm}^{-3}$
<b>Volume de partícula</b>	$v_1 = 5,36 \times 10^{-12} \text{cm}^3$
<b>Gradiente de velocidade</b>	$G = 50, 100, 150 \text{ s}^{-1}$

Foi realizado a simulação com diferentes gradientes de velocidade  $G = 50, 100, 150 \text{ s}^{-1}$  e o comportamento dos flocos pode ser visualizado na Figura 14. A partir da análise dos gráficos, percebe-se um crescimento na quantidade de flocos de acordo com o aumento do gradiente de velocidade. Outra observação seria que a estabilização de formação dos flocos antes das seções 16, não sendo, assim, necessário um número maior de seções. Segundo Spicer & Pratsinis (1996), a taxa de ruptura tem como parâmetros o coeficiente de ruptura, como está descrito na equações 12 e 13, respectivamente. Os dados  $A'$  e  $y$  foram estabelecidos experimentalmente no estudo desenvolvido por Oles (1992). A determinação desses parâmetros tem como associar a taxa de crescimento dos flocos, segundo o estudo em questão.

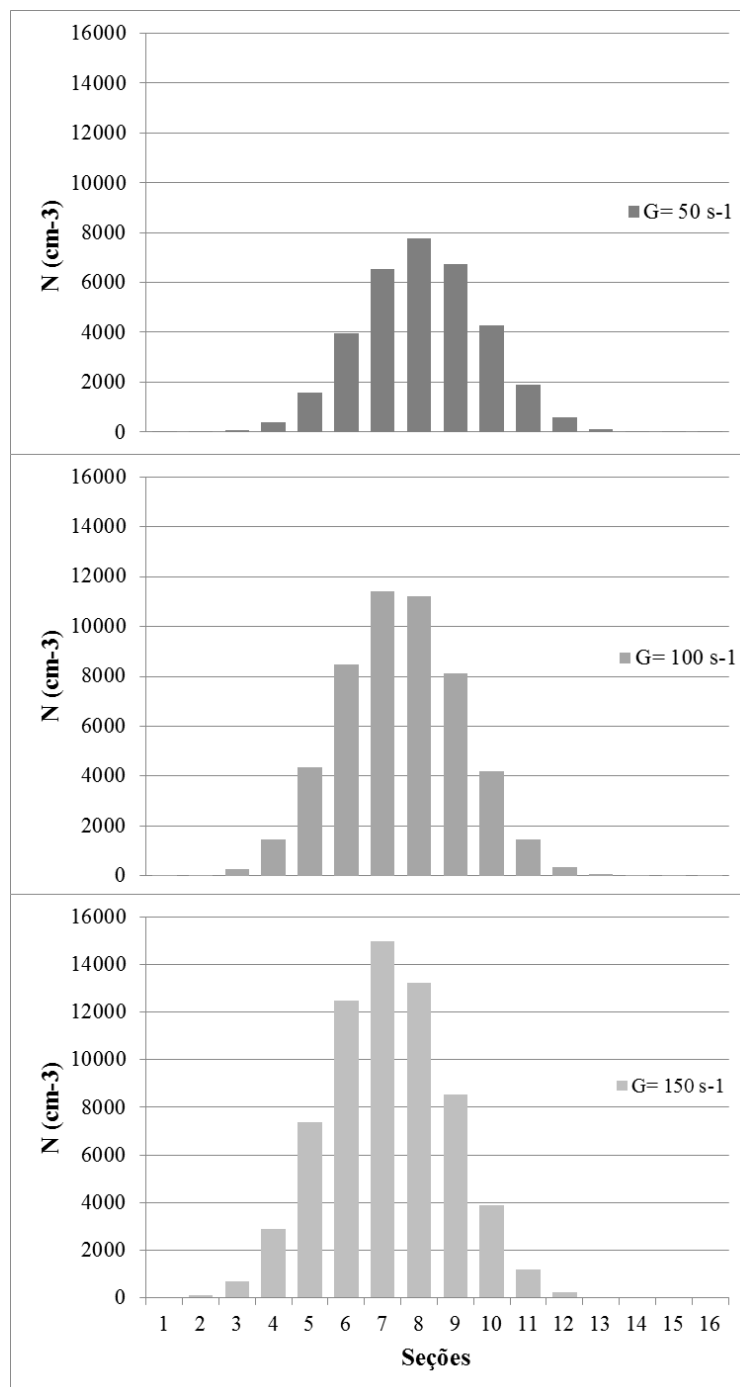


Figura 14. Formação de flocos em diferentes gradientes de velocidades, G.

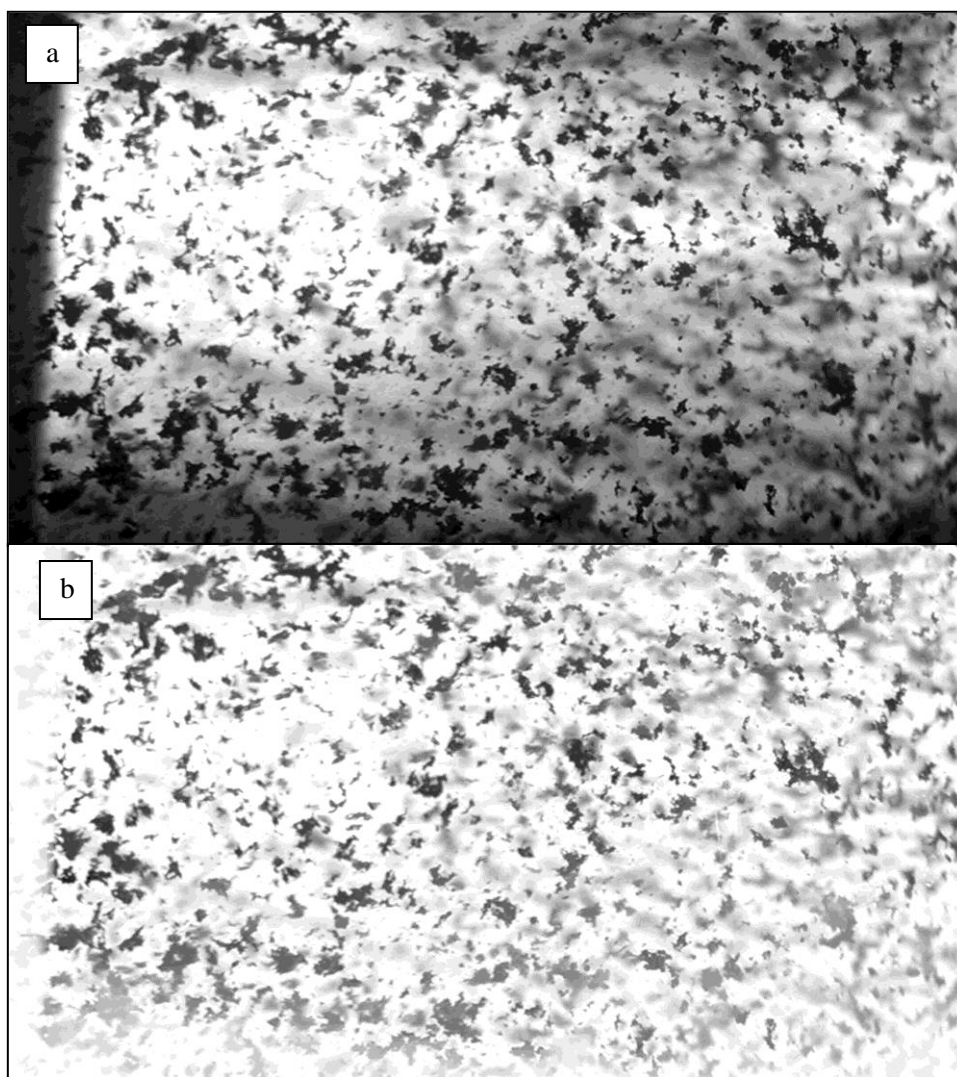
Em baixas velocidades foi constatado que ocorrem flocos mais irregulares e a coagulação ocorre mais rápido, já em velocidades intermediárias os flocos ainda estão de forma irregular, mas acaba sendo despercebida devido ao efeito viscoso do fluido. Para velocidades mais altas, o retardo viscoso do fluido acaba retardando a taxa de coagulação. Nenhum destes efeitos foram vistos pelo modelo atual (SPICER; PRATSINIS, 1996). A simulação do modelo pelo EMSO teve o mesmo comportamento que apresenta no estudo em que foi baseado.

## 4.1. Condições de operação experimental

No teste de jarros, a condição que apresentaram a melhor clarificação (visual) foi a concentração de  $1\text{ g L}^{-1}$  de carvão ativado/água destilada, o coagulante – Sulfato de Alumínio em solução de  $1000\text{ mg L}^{-1}$ , o floculante, MAFLOC 2880 A,  $300\text{ mg L}^{-1}$  que se refere ao teste 4 (Tabela 6). A área média do carvão ativado foi de  $0,149\text{ mm}^2$ . A operação iniciou com a agitação da mistura de água com carvão ativado durante 5 minutos em 90 rpm para que ocorra a desestabilização das partículas, depois foi adicionado o coagulante e agitado durante 1 minuto permanecendo a mesma velocidade de rotação. Transcorrido esse tempo iniciou a floculação, com a adição do floculante e agitando por 1 min na mesma velocidade de rotação (floculação rápida) e depois foi reduzida a 50 rpm (floculação lenta). Na floculação lenta que foi capturada as imagens que foram analisadas. O gradiente de velocidade correspondente a 50rpm é de  $176,37\text{ s}^{-1}$ .

## 4.2. Análise das imagens

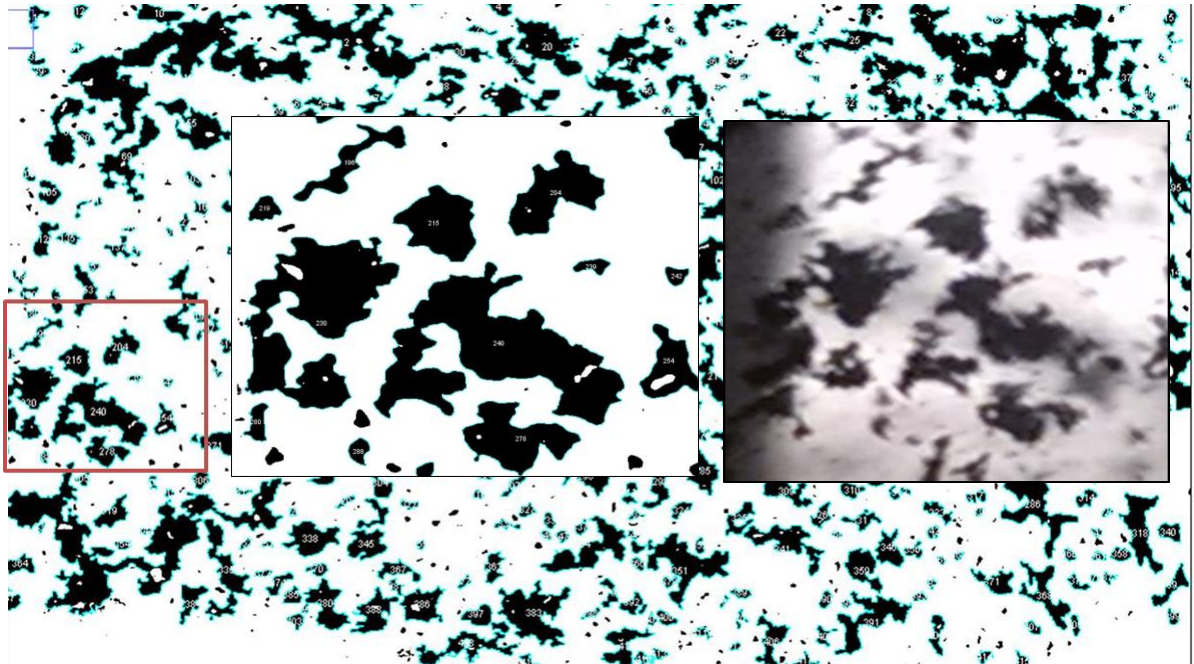
Como pode ser visto nas imagens (Figura 15), nem todos os objetos estão pretos, ou mais escuros, e isso não são, necessariamente, os flocos mais próximos, mas todos foram considerados na análise. Para verificar os flocos de interesse foi necessário determinar o tamanho mínimo e máximo. O tamanho mínimo foi considerado o tamanho da partícula primária, que se deu pelo valor de  $0,149\text{ mm}^2$  até o valor infinito de detecção de objetos em preto.



**Figura 15.** Processamento de imagens. a) 8bits - Original e b) fundo com clareamento.

Depois de definidos os tamanhos, o *software* analisa todos os objetos em preto (flocos) com os tamanhos determinados, como pode ser visto na Figura 16. Os flocos são todos numerados e, em uma planilha, e o parâmetro de interesse de cada floco que neste estudo é a área.

Todos os flocos foram destacados e, apesar de todos os tratamentos de imagem feitos para minimizar o aparecimento dos flocos menos visíveis ou mais distantes sejam destacados, estes acabaram sendo marcados. Mesmo com todos os cuidados e tratamentos necessários seria ideal uma forma que minimizasse mais o aparecimento dos flocos de outros planos. Os recursos que podem minimizar é utilização de outro recipiente de análise que seja com laterais retas e de uma luminária de mais intensidade de iluminação, como os exemplos descritos na Tabela 3.



**Figura 16.** Flocos selecionados no ImageJ®.

Mesmo com essas falhas, não deixa de ser um método rápido e prático para execução durante uma rotina de trabalho, como, por exemplo, em uma estação de tratamento de efluentes. O aparato não precisa de muitos recursos para ser construído e acaba, então, sendo uma forma prática e barata para realizar esse tipo de análise e é a forma menos destrutiva para flocos frágeis. Para avaliar os flocos mais aparentes com maior precisão uma forma de seccionar os tamanhos de interesse através do *software* de imagem seja uma alternativa.

### 4.3. Análise dos dados

A partir do tratamento das imagens, o *software* ImageJ® disponibiliza uma planilha com área e a média de cada flocos. Com esses dados é possível analisar o comportamento de acordo com o tempo ou número de seções (NS).

### 4.3.1. Comportamento dos flocos

A DTF foi analisada através do parâmetro área média observando a evolução do tamanho médio de floco em cada instante de tempo, comparando os três experimentos. Os experimentos foram comparados para verificar se os flocos estavam se aproximando de tamanho, assim o comportamento está de uma forma constante. As fotos foram retiradas em sequência, como foi visto no capítulo anterior, e totalizaram 45 imagens em intervalos de 1,34s cada. Como pode ser visto na Figura 17, foi analisado a área média de todos os tempos e dos três experimentos, sendo possível constatar que esse parâmetro permanece constante, sem muitas alterações relevantes, exceto o experimento 3, que teve um declive. É importante reafirmar que o evento, de forma geral, não apresentou alteração considerável. Visivelmente é possível observar que a área média ficou próximo a  $0,20 \text{ mm}^2$ . Com esse comparativo, percebe-se que a área se conserva com o tempo, por isso foi determinado a escolha de um experimento como o padrão dos dados para o modelo, o experimento 1.

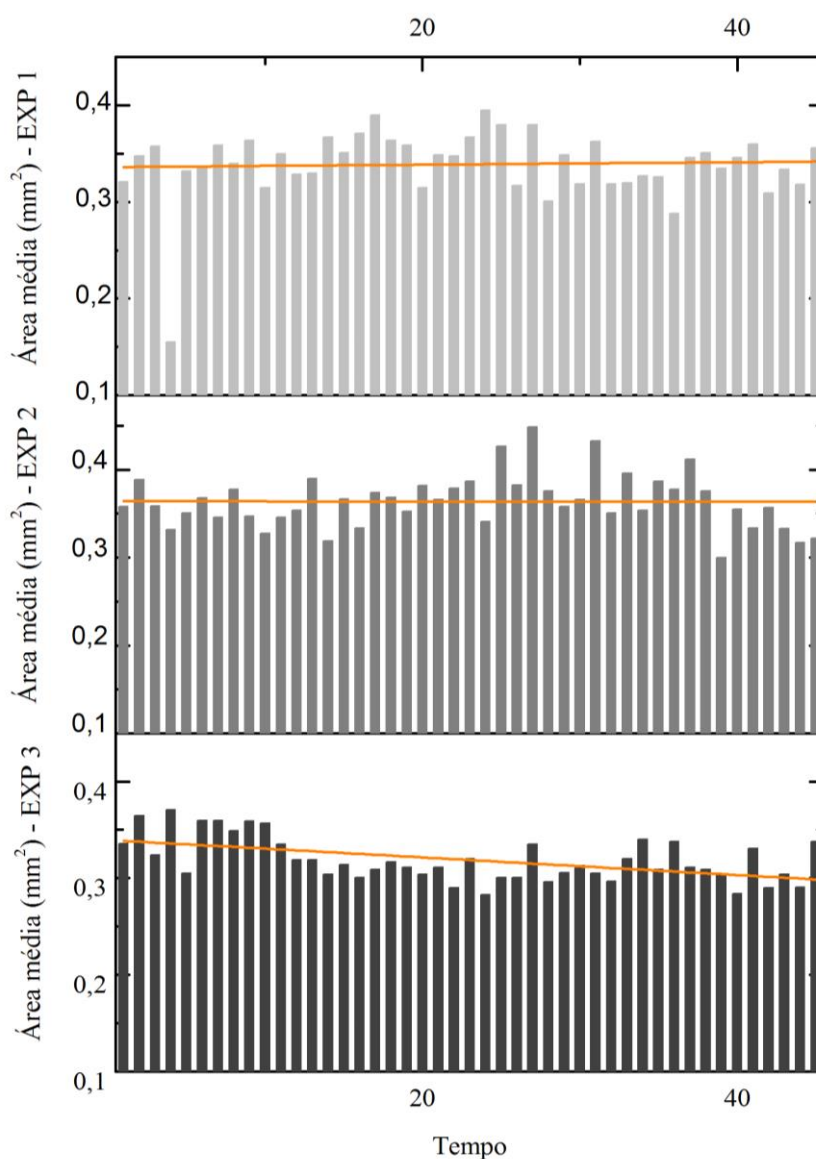


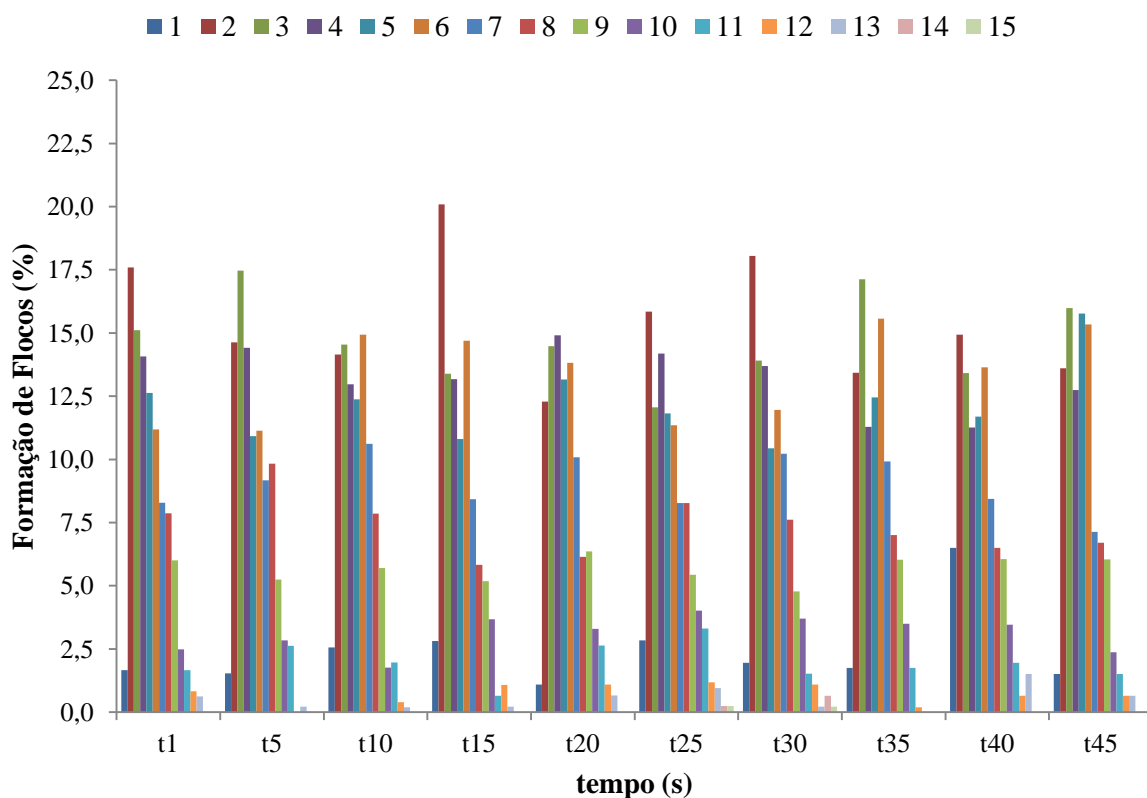
Figura 17. Área média de cada experimento em relação com o tempo.

Devido tamanho dos flocos estarem muito semelhante nos três experimentos, a partir dos dados do experimento 1, foram analisados o comportamento dos flocos em cada tempo para observar a formação, a presença de partículas primárias, o pico de formação, decaimento e a continuidade de crescimento e ruptura. A área do floco menor é  $0,149 \text{ mm}^2$  e o crescimento dos flocos é o dobro do crescimento do anterior. Como foi visto na Equação 9, pode-se estipular as seções a partir de cada volume de partícula. O volume foi considerado de uma esfera. O modelo matemático descreve o crescimento dos flocos pelo número de seções (NS), que foram definidas na tabela 9:

**Tabela 9.** Número de seções

NS	$V(\text{mm}^3)$	NS	$V(\text{mm}^3)$	NS	$V(\text{mm}^3)$
<b>1</b>	0,00173	<b>6</b>	0,05543	<b>11</b>	1,7736
<b>2</b>	0,00346	<b>7</b>	0,11085	<b>12</b>	3,5472
<b>3</b>	0,00693	<b>8</b>	0,22170	<b>13</b>	7,0944
<b>4</b>	0,01386	<b>9</b>	0,44340	<b>14</b>	14,188
<b>5</b>	0,02771	<b>10</b>	0,88680	<b>15</b>	28,377

Estabelecidas as seções, foi feita a frequência relativa para observar o percentual de formação dos flocos pelo volume em relação ao tempo, como pode-se observar na Figura 18. Para melhor visualização estão apresentados os 10 tempos (t1, t5, t10, t15, t20, t25, t30, t35, t40, t45).



**Figura 18.** Dados experimento 1 x tempo



Na Figura 19, observa-se que na primeira seção tem a presença de partículas primárias ou de mesmo tamanho, devido, por exemplo, à ruptura de flocos maiores. Não há evolução clara no tempo na distribuição mostrada nas Figuras 18 ou 19, indicando que o estado estacionário é alcançado rapidamente.

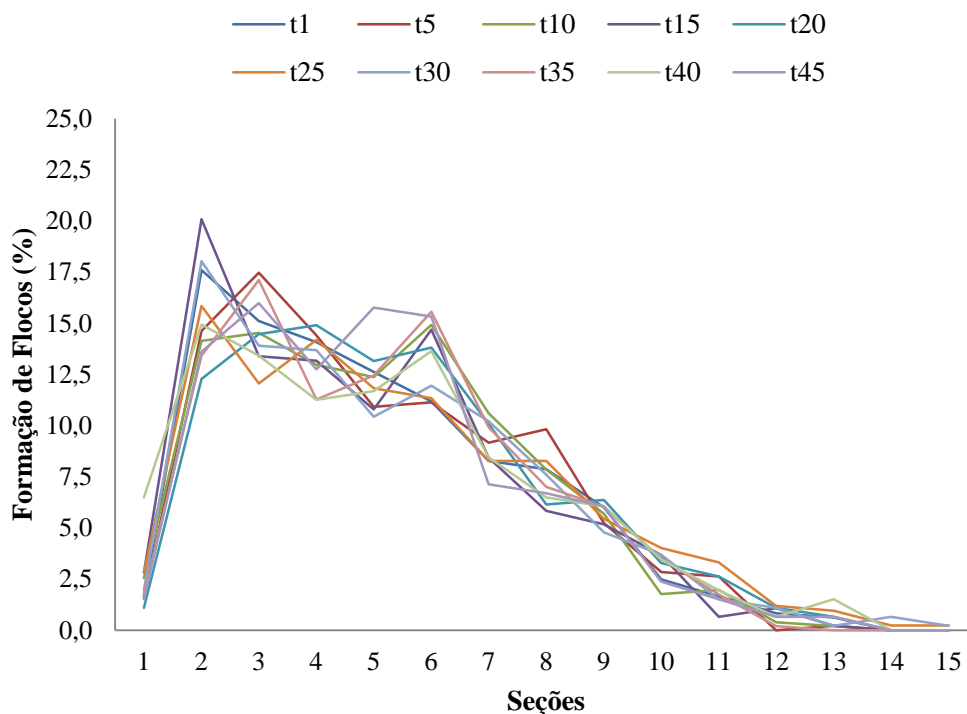


Figura 19. Visualização do pico de formação de flocos.

#### 4.4.2. Simulação com os dados experimentais

Os dados experimentais foram do experimento 1 e o objetivo da simulação foi verificar a formação dos flocos. Foi feita a comparação entre os dados de formação dos flocos dos experimentos e o resultado obtido a partir da simulação. Com dados obtidos pelos experimentos, como foi justificado anteriormente, devido à semelhança de comportamento, foi feita a simulação com os dados do experimento 1. A simulação no *software* EMSO pode ser vista detalhadamente no Anexo 1. Os parâmetros experimentais para simular no modelo matemático deram os seguintes resultados (Tabela 10).

Tabela 10. Parâmetros experimentais para a simulação

Parâmetros experimentais:	
Eficiência de colisão	$\alpha = 1$
Coefficiente de taxa de ruptura (estimação de parâmetros EMSO)	$A' = 0,00407642 \text{ s}^{-1}; y = 0,484822;$ $a = 0,76540$
Concentração de partículas	$N_1 = 2177,119 \text{ cm}^{-3}$
Volume de partículas	$v_1 = 0,00108 \text{ cm}^3$
Gradiente de velocidade	$G = 176,37 \text{ s}^{-1}$

Para os valores  $A'$ ,  $y$  e  $a$  (dados do coeficiente de taxa de ruptura) foi feita uma estimativa de parâmetros pelo *software* EMSO como pode ser visto na Figura 20. O *software* usa valores da pesquisa experimental e busca valores ótimos dos parâmetros, minimizando a diferença entre o modelo matemático e os dados experimentais. Os valores de partida foram obtidos através da simulação com os dados do estudo de Spicer & Pratsinis (1996). Outro parâmetro estimado foi o  $\beta_0$  que teve como valor de  $10,77760 \text{ cm}^3/\text{s}$  na Equação 11. O  $\beta_0$ , em vários estudos, tem como valores relacionados o escoamento do fluido (RUNKANA *et al.*, 2006) e mecanismos (Tabela 3).

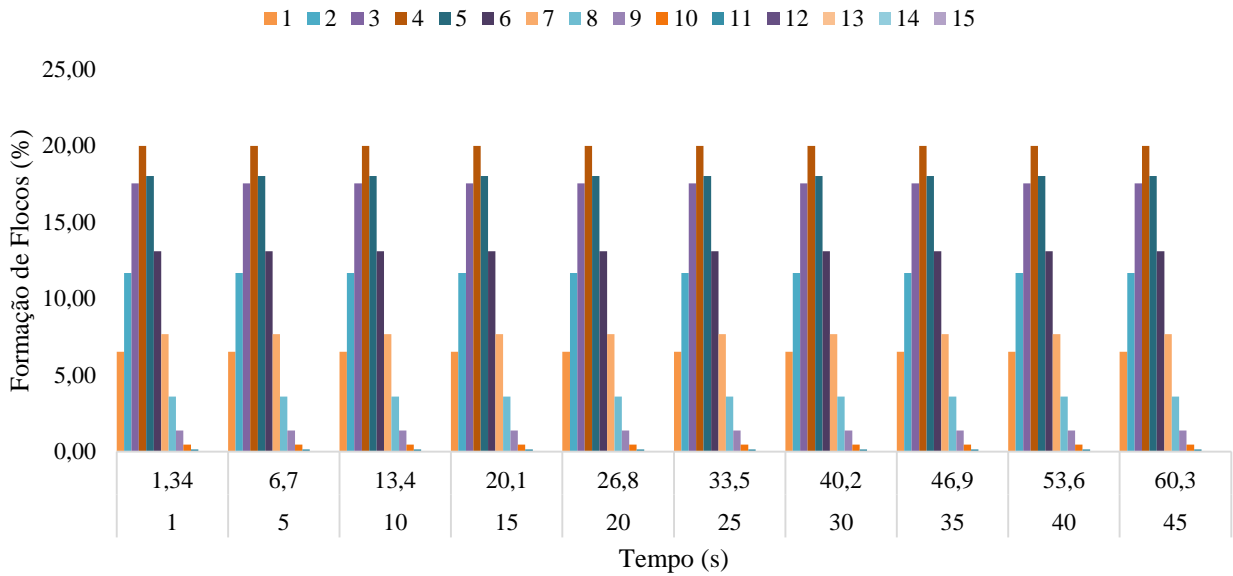
```

161 Estimation SpicerEst as Spicer
162
163 ESTIMATE
164 # PAR START LOWER UPPER UNIT
165 A1 0.00328 1e-6 1e-2 '1/s';
166 y 1.6 0.1 3;
167 b0 0.624107 0.1 20;
168 c 3.24406 0.1 6;
169
170 EXPERIMENTS
171 "ExperimentoCarvao-SS-vol.dat" 1 "fit";
172
173 OPTIONS
174 GuessFile = "Spicer.rlt";
175 Dynamic = false;
176

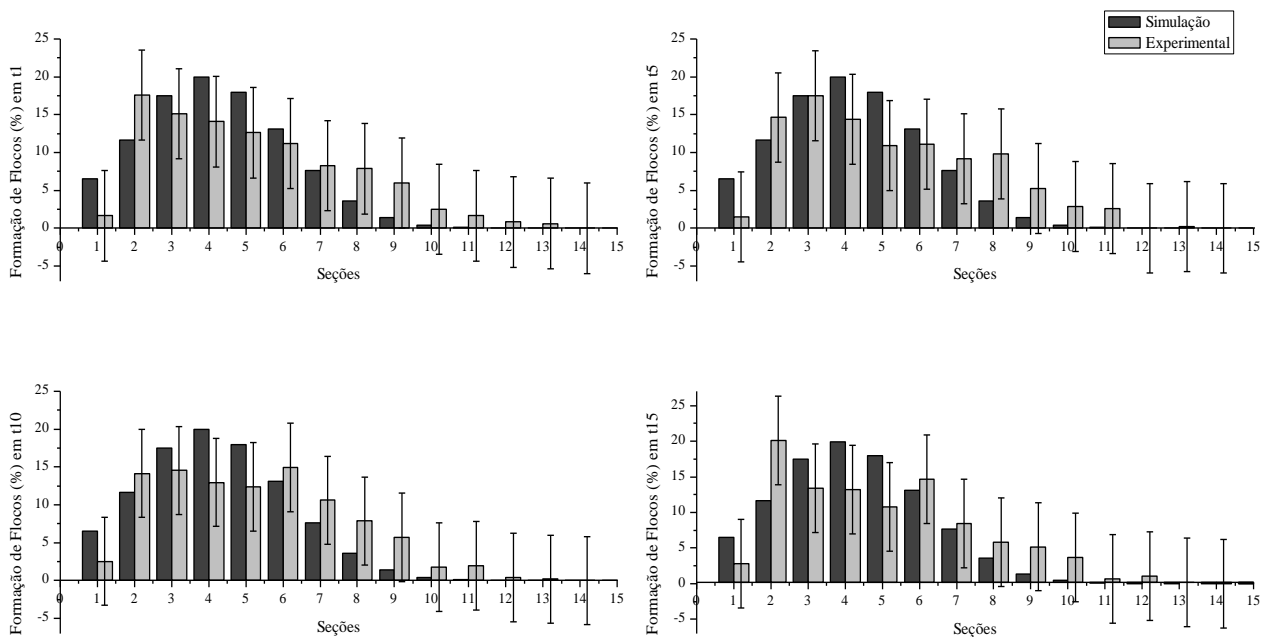
```

Figura 20. Estimativa de parâmetros pelo *software* EMSO.

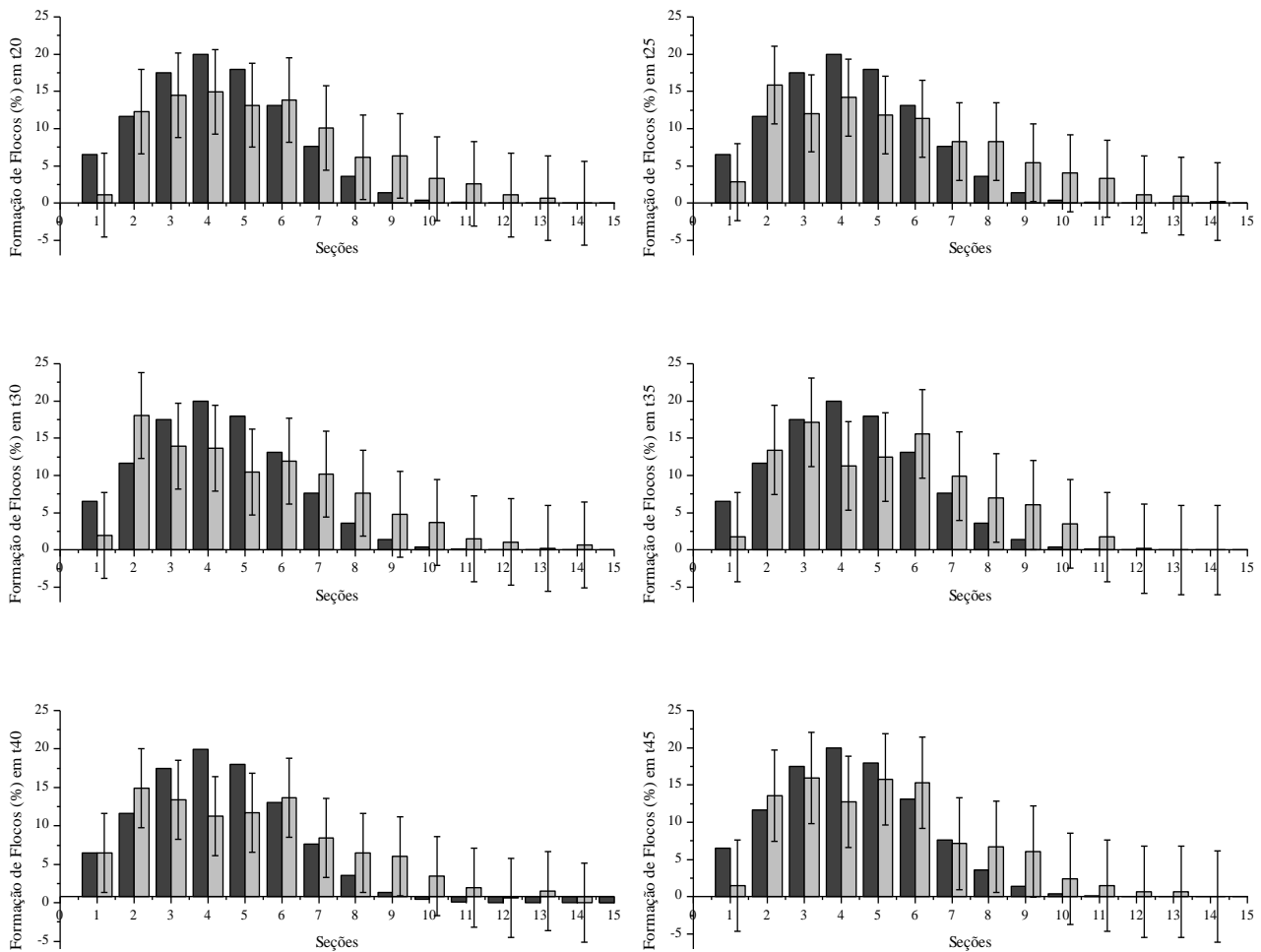
Na simulação do modelo com os dados experimentais foi possível observar que em todos os intervalos de tempo partindo de 1,34 até 60,3s (t1 a t45) a formação dos flocos é constante e logo em seguida atingindo o estado estacionário, como pode ser visto na Figura 21. Nas Figuras 22 e 23, encontram-se os gráficos que representam a comparação dos dados experimentais, com os desvios padrão, com a simulação do modelo com os dados experimentais. Nos intervalos de tempo de 1 até 45 pode-se verificar que, mesmo com os desvios padrão altos, se assemelham com a simulação, então o modelo prediz com os dados experimentais.



**Figura 21.** Simulação com os dados experimentais nos intervalos de tempo de 1,34s.

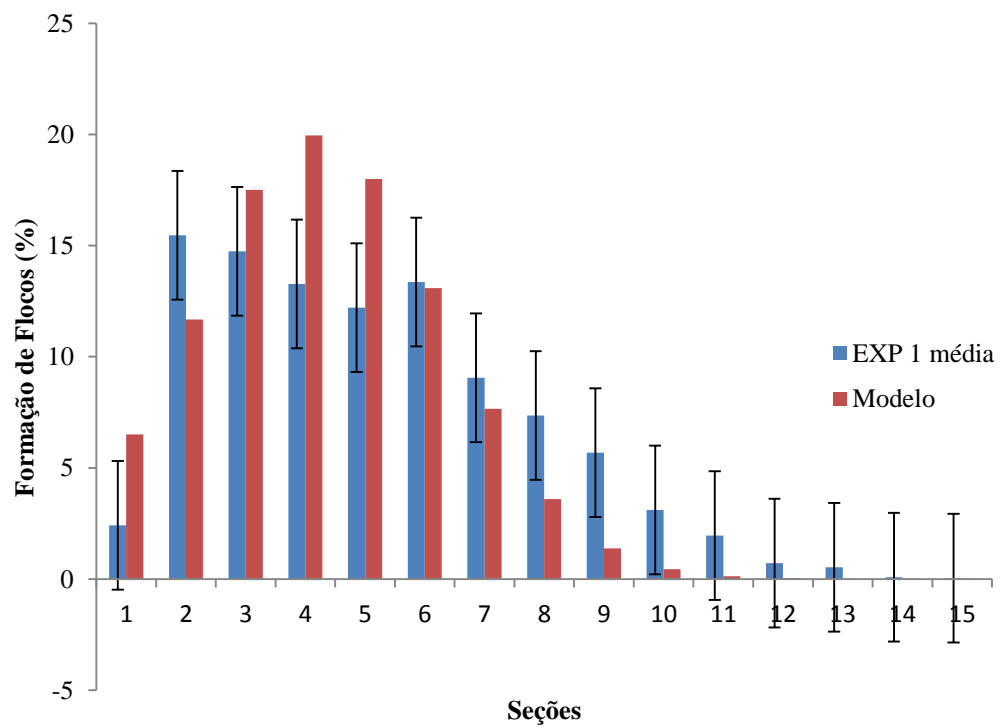


**Figura 22.** Comparação dos dados experimentais com a simulação de t1 a t15.



**Figura 23.** Comparação dos dados experimentais com a simulação de t20 a t45.

Para avaliar o comportamento do modelo em relação à média dos dados do experimento 1 em todos os tempos com a simulação do modelo no *software* EMSO, deu-se pelo seguinte comportamento (Figura 24) A simulação do modelo e os dados experimentais apresentaram um comportamento semelhante, verificando que ocorrem os fenômenos de agregação e ruptura ao longo das seções. A diferença que se pode notar é o comportamento de cada curva onde os dados experimentais e o modelo apresentaram picos em seções diferentes. Como pode ser visto, o modelo apresentou uma aglomeração gradual nas seções iniciais até o pico e assim, da mesma forma ocorreu o decaimento (ruptura) até a estabilização. Os desvios padrão observou-se diferenças consideráveis entre os dados experimentais na simulação e dados obtidos nos experimentos, pode-se avaliar que os flocos se encontram em diferentes tamanhos e todos marcados pelo *software* de imagem foram levados em consideração nos dados experimentais. Então essas diferenças foram destacadas pelos desvios padrões.



**Figura 24.** Comparação entre o experimento e a simulação do modelo.

O comportamento flocos previsto pelo modelo divergiu dos dados experimentais com o número máximo de flocos em secções diferentes. No entanto, quando o desvio experimental é levado em consideração, o modelo matemático e o experimental pode ser considerado muito semelhante. Os desvios padrão observou-se diferenças consideráveis entre os dados experimentais na simulação e dados obtidos nos experimentos, pode-se avaliar que os flocos se encontram em diferentes tamanhos e todos marcados pelo software de imagem foram levados em consideração nos dados experimentais. Então essas diferenças foram destacadas pelos desvios padrões.

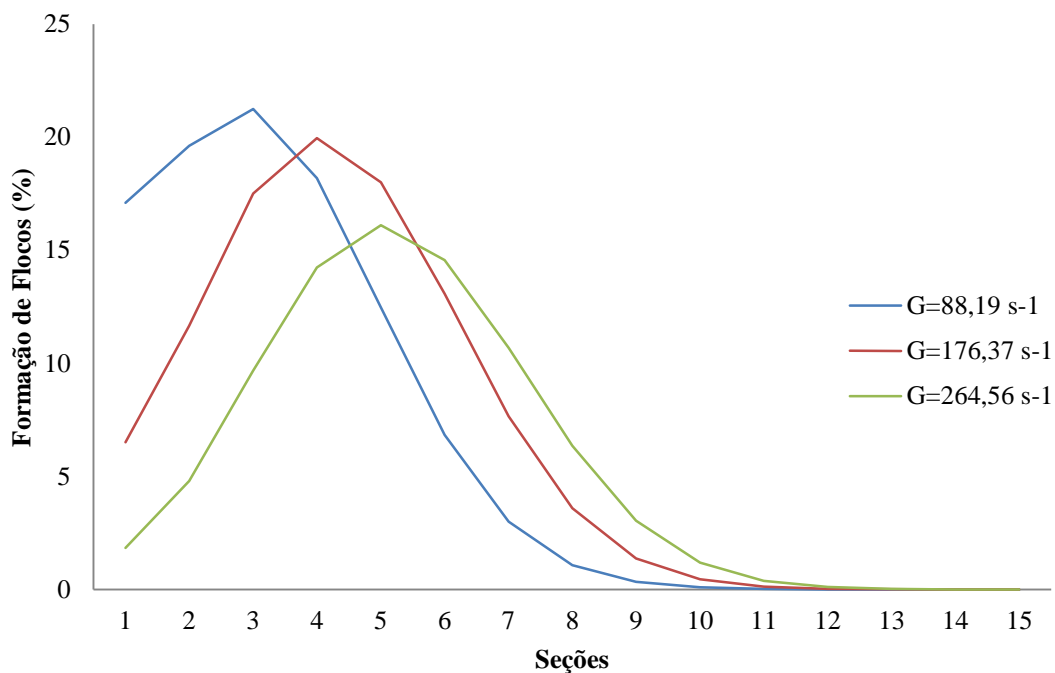
## 4.5. Simulação do comportamento dos flocos em diferentes condições

Outras condições podem ser analisadas a partir da simulação do modelo, como corresponde em situações distintas, com a variação do gradiente de velocidade e em concentração de partículas iniciais. Foram feitos como referência os valores obtidos para a simulação do modelo, descritos, com

uma redução e o aumento de 50% desses valores. A formação dos flocos pode ser observada na Figura 25 e 26.

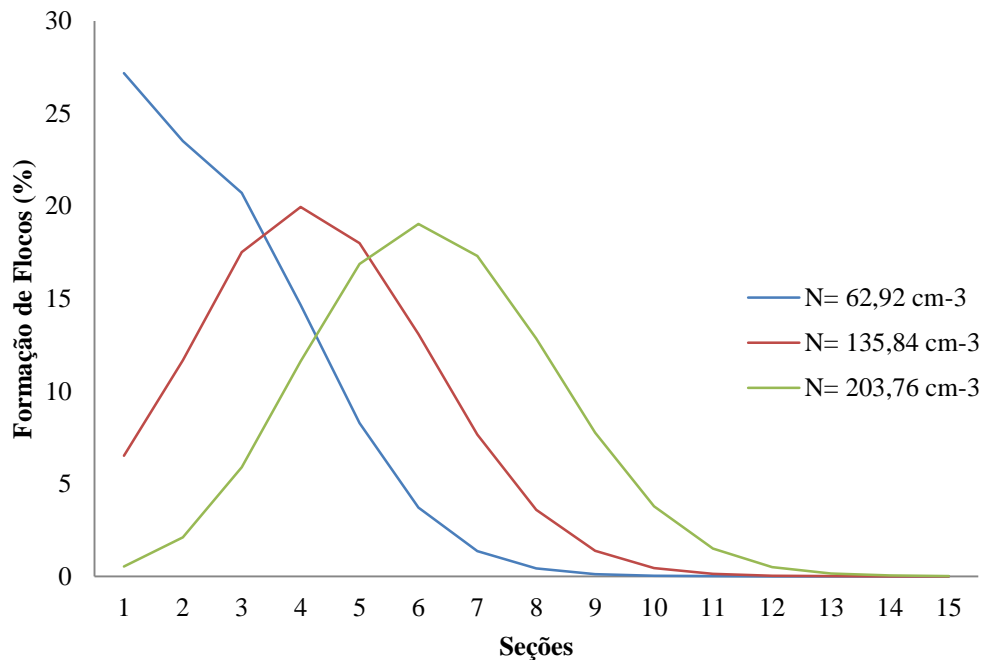
Em ambos os gráficos, os que estão marcados com a cor vermelha são as situações já conhecidas, as diferentes são com outras cores, a azul com redução de 50% e a verde com aumento de 50%. Na primeira situação, o gradiente de velocidade foi variável e manteve a concentração de flocos inicial de  $2177,12 \text{ cm}^{-3}$  e na segunda situação, a concentração inicial de flocos foi variável e manteve o gradiente de velocidade de  $176,37 \text{ s}^{-1}$ .

Na situação de diferentes gradientes de velocidade (Figura 25), a maior formação de flocos foi no menor G. O comportamento de formação dos flocos foi semelhante, variando a quantidade de partículas primárias ou de mesmo tamanho, em que a medida que vai aumentando, a velocidade diminui o percentual desses flocos, podendo estar de acordo com a quebra de flocos maiores. Em velocidades inferiores, com flocos maiores, podem ocorrer mais rupturas. O pico de formação também altera de acordo com a velocidade. Com essas informações pode ser avaliado que o gradiente de velocidade influencia na formação dos flocos, em gradiente de velocidades inferiores pode ocorrer inicialmente uma grande formação de flocos e logo em seguida atingindo o estado estacionário. Em gradiente de velocidade inferior a formação de flocos atinge o pico mais gradativamente.



**Figura 25.** Formação de flocos em diferentes gradientes de velocidades, G.

Já na situação de diferentes concentrações de partículas iniciais (Figura 26), a formação dos flocos obteve comportamentos distintos. Na concentração inferior ao de referência, houve grande quantidade de partículas primárias ou flocos do mesmo tamanho, não ocorrendo o pico de formação. Já em concentração superior, o comportamento de formação foi semelhante, diferenciando a seção do pico de formação dos flocos. Pode-se observar que a maior concentração ficou semelhante ao comportamento obtido no estudo de referência Spicer & Pratsinis (1996). Com esse comportamento de formação de flocos, a influência da concentração de partículas primárias pode ser observados na grande formação inicial de flocos, mas em uma determinada concentração a formação máxima não se diferencia mais, e o estado estacionários a medida que aumenta a concentração de partículas ocorre em seções diferentes. Essas constatações já foram descritas no estudo feito por Chakraborti (2003) em que a velocidade afeta a concentração de partículas, ocorrendo a aglomeração e a colisão entre elas..



**Figura 26.** Formação de flocos em diferentes concentrações de partículas iniciais, N.

## Capítulo 5

# Conclusões e Sugestões para futuros trabalhos

Neste estudo, a predição de um processo de floculação é investigada por uma modelagem matemática. O modelo escolhido foi o balanço populacional de Spicer e Pratsinis (1996). Um aparato experimental foi montado, a fim de medir a distribuição de tamanho dos flocos durante a experiência. Um processamento/análise de imagens digitais foi usado para traduzir as imagens captadas em distribuição de volume de flocos. Quando os parâmetros do modelo foram ajustados com dados experimentais, os resultados obtidos tornaram-se semelhantes. Com a avaliação de diferentes condições de processo, variando o gradiente de velocidade e a concentração inicial de partículas primárias, foi possível constatar que influência na formação dos flocos, com isso foi possível avaliar as melhores condições em situações reais.

A partir desse estudo pode ser possível a simulação de modelos matemáticos a fim de verificar a formação de flocos para ser aplicada em estações de tratamentos de efluentes. Com a utilização de *softwares* de livre acesso, o EMSO e o ImageJ<sup>®</sup>, o custo para implementação é zero e trazendo e podendo trazer economia de agentes químicos utilizados nos processos de operação da estação como o coagulante e o floculante. Este estudo foi o início para melhoria de operação de estações de tratamento e para dar continuidade as sugestões de futuros trabalhos são:

- Balanço Populacional, considerando os tipos de agentes coagulante e floculante, e também outros mecanismos, como nos estudos feitos por Ahmad *et al.* (2008) e Sang & Englezos (2012).
- Experimentalmente, aprimoramento da técnica da análise de imagem, como o aparato, para visualizar melhor os flocos, sem interferentes, como o vidro e luminosidade.



- Avaliação da modelagem e dos experimentos com outras partículas de diferentes tamanhos e com efluente real.

## Referências Bibliográficas

- AHMAD, A. L.; CHONG, M. F.; BHATIA, S. Population Balance Model (PBM) for flocculation process: Simulation and experimental studies of palm oil mill effluent (POME) pretreatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 140, n. 1–3, p. 86–100, jul. 2008.
- ALEXOPOULOS, A. H.; ROUSSOS, A.; KIPARISSIDES, C. Part V: Dynamic evolution of the multivariate particle size distribution undergoing combined particle growth and aggregation. **Chemical Engineering Science**, v. 64, n. 14, p. 3260–3269, jul. 2009.
- AMAL, R.; RAPER, J. A.; WAITE, T. D. Fractal structure of hematite aggregates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 140, n. 1, p. 158–168, nov. 1990.
- AMUDA, O. S.; AMOO, I. A. Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 3, p. 778–783, 2007.
- ATTARAKIH, M. et al. A multivariate Sectional Quadrature Method of moments for the Solution of the Population Balance Equation. **Comput. Aid. Chem. Eng.**, v. 38, p. 1551–1556, 2010.
- BACHE, D. et al. A conceptual view of floc structure in the sweep floc domain. **Water Science and Technology**, v. 36, n. 4, p. 49–56, 1997.
- BACHE, D. et al. On the strength and character of alumino-humic flocs. **Water Science and Technology**, v. 40, n. 9, p. 81–88, nov. 1999.
- BACHE, E.; RASOOL, D. Characteristics of alumino-humic flocs in relation to DAF performance. **Water Science & Technology**, v. 43, n. 8, p. 203–208, 1 maio 2001.
- BALTHASAR, M. et al. Detailed modeling of soot formation in a partially stirred plug flow reactor. **Combustion and Flame**, v. 128, n. 4, p. 395–409, mar. 2002.
- BHASKAR, G. V.; CAMPANELLA, O. H.; MUNRO, P. A. Effect of agitation on the coagulation time of mineral acid casein curd: Application of Smoluchowski's orthokinetic aggregation theory. **Chemical Engineering Science**, v. 48, n. 24, p. 4075–4080, jan. 1993.
- BIGGS, C. Activated sludge flocculation: on-line determination of floc size and the effect of shear. **Water Research**, v. 34, n. 9, p. 2542–2550, 15 jun. 2000.
- BIGGS, C. A.; LANT, P. A. Modelling activated sludge flocculation using population balances. **Powder Technology**, v. 124, n. 3, p. 201–211, abr. 2002.
- BILLIONES, R. G.; TACKX, M. L.; DARO, M. H. The Geometric Features, Shape Factors and Fractal Dimensions of Suspended Particulate Matter in the Scheldt Estuary (Belgium). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 48, n. 3, p. 293–305, mar. 1999.
- BLOOM, F.; HEINDEL, T. J. On the structure of collision and detachment frequencies in flotation models. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 13, p. 2467–2473, 1 jul. 2002.

- BOLLER, M.; BLASER, S. Particles under stress. **Water Science and Technology**, v. 37, n. 10, p. 9–29, 1 maio 1998.
- BOUYER, D. et al. Experimental analysis of floc size distribution and hydrodynamics in a jar-test. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 79, n. 8, p. 1017–1024, 2001.
- BOUYER, D.; ESCUDIÉ, R.; LINÉ, A. Experimental Analysis of Hydrodynamics in a Jar-test. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 83, n. 1, p. 22–30, jan. 2005.
- BREU, F.; GUGGENBICHLER, S.; WOLLMANN, J. **Water and Wastewater Engineering - Design Principles and Practice**. [s.l.: s.n.].
- BURGESS, M. S.; PHIPPS, J. S. Flocculation of PCC induced by polymer/microparticle systems: Floc characteristics. **Nordic Pulp & Paper Research Journal (NPPRJ)**, v. 15, n. 5, p. 572–578, 2000.
- CHAKRABORTI, R. K. et al. Changes in fractal dimension during aggregation. **Water Research**, v. 37, n. 4, p. 873–883, fev. 2003.
- CHAKRABORTI, R. K.; ATKINSON, J. F.; VAN BENSCHOTEN, J. E. Characterization of Alum Floc by Image Analysis. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 18, p. 3969–3976, set. 2000.
- CHU, C. P. et al. Observations on changes in ultrasonically treated waste-activated sludge. **Water Research**, v. 35, n. 4, p. 1038–1046, 2001.
- 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.
- CORNWELL, D. A.; BISHOP, M. M. Determining Velocity Gradients in Laboratory and Full-Scale Systems. **Journal - American Water Works Association**, v. 75, n. 9, p. 470–475, 1 set. 1983.
- DAS, K. K. **Investigations on the polyelectrolyte induced flocculation/dispersion of colloidal alumina suspensions**. [s.l.] Columbia University, New York, NY, USA, 1998.
- DELICHATSIOS, M. A.; PROBSTEIN, R. F. Coagulation in turbulent flow: Theory and experiment. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 51, n. 3, p. 394–405, jun. 1975.
- DHARMAPPA, H. B. et al. Water-Treatment-System Design for Turbidity Removal. **Journal of Environmental Engineering**, v. 120, n. 4, p. 900–920, 1 jul. 1994.
- 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.
- DIVAKARAN, R.; SIVASANKARA PILLAI, V. N. Flocculation of kaolinite suspensions in water by chitosan. **Water Research**, v. 35, n. 16, p. 3904–3908, 2001.
- DOBIAS, B. **Coagulation and Flocculation: Theory and Applications**. CRC Press, 1993.
- DOBIAS, B.; STECHEMESSER, H. **Coagulation and Flocculation**. Second Edi ed. CRC Press Book, 2005.
- DRAKE, R. L. A general mathematical survey of the coagulation equation. In: BROCK, G. M. H. AND J. R. (Ed.). **Topics in Current Aerosol Research**. Pergamon ed. New York. p. 201.
- DUCOSTE, J. J.; CLARK, M. M. The Influence of Tank Size and Impeller Geometry on Turbulent Flocculation: I. Experimental. **Environmental Engineering Science**, v. 15, n. 3, p. 215–224, 1 jan. 1998.
- DUCOSTE, J. J.; CLARK, M. M.; WEETMAN, R. J. Turbulence in flocculators: Effects of tank size and impeller type. **AIChE Journal**, v. 43, n. 2, p. 328–338, fev. 1997.

- FERRETTI, R.; ZHANG, J.; BUFFLE, J. Flocculation of Hematite with Polyacrylic Acid: Fractal Structures in the Reaction- and Diffusion-Limited Aggregation Regimes. **Journal of colloid and interface science**, v. 208, n. 2, p. 509–517, 15 dez. 1998.
- FLESCH, J. C.; SPICER, P. T.; PRATSINIS, S. E. Laminar and turbulent shear-induced flocculation of fractal aggregates. **AIChE Journal**, v. 45, n. 5, p. 1114–1124, maio 1999.
- FLORY, E. N. et al. The relationship between floc area and backscatter during a spring phytoplankton bloom. **Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, v. 51, n. 2, p. 213–223, 1 fev. 2004.
- FRANCOIS, R. J. Strength of Aluminium Hydroxide Floccs. **Water Research**, v. 21, n. 9, p. 1023–1030, 1987.
- GARDNER, K. H.; THEIS, T. L.; YOUNG, T. C. Colloid aggregation: numerical solution and measurements. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 141, n. 2, p. 237–252, nov. 1998.
- GREGORY, J. Approximate expressions for retarded van der waals interaction. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 83, n. 1, p. 138–145, set. 1981.
- GREGORY, J.; DUPONT, V. Properties of floccs produced by water treatment coagulants. **Water Science & Technology**, v. 44, n. 10, p. 231–236, 1 dez. 2001.
- GREGORY, J.; NELSON, D. W. Monitoring of aggregates in flowing suspensions. **Colloids and Surfaces**, v. 18, n. 2–4, p. 175–188, jun. 1986.
- HE, W. et al. Characteristic analysis on temporal evolution of floc size and structure in low-shear flow. **Water research**, v. 46, n. 2, p. 509–20, 1 fev. 2012.
- HERBERT, E. HUDSON, J. Physical Aspects of Flocculation. **Journal (American Water Works Association)**, v. 57, n. 9, p. 885–892, 1965.
- HOUNSLOW, M. J.; RYALL, R. L.; MARSHALL, V. R. A discretized population balance for nucleation, growth, and aggregation. **AIChE Journal**, v. 34, n. 11, p. 1821–1832, nov. 1988.
- HULBURT, H. M.; KATZ, S. Some problems in particle technology. **Chemical Engineering Science**, v. 19, n. 8, p. 555–574, ago. 1964.
- JARVIS, P. et al. A review of floc strength and breakage. **Water research**, v. 39, n. 14, p. 3121–37, set. 2005.
- KAMP, A. . et al. Bubble coalescence in turbulent flows: A mechanistic model for turbulence-induced coalescence applied to microgravity bubbly pipe flow. **International Journal of Multiphase Flow**, v. 27, n. 8, p. 1363–1396, 1 ago. 2001.
- KAYE, B. H.; LEBLANC, J. E.; ABBOT, P. Fractal Description of the Structure of Fresh and Eroded Aluminum shot fineparticles. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 2, n. 1–4, p. 56–61, 15 set. 1985.
- KIM, Y. P.; SEINFELD, J. H. Simulation of multicomponent aerosol condensation by the moving sectional method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 135, n. 1, p. 185–199, mar. 1990.
- KOH, P. T. L.; ANDREWS, J. R. G.; UHLHERR, P. H. T. Flocculation in stirred tanks. **Chemical Engineering Science**, v. 39, n. 6, p. 975–985, 1 jan. 1984.
- KUMAR, S.; RAMKRISHNA, D. On the solution of population balance equations by discretization—I. A fixed pivot technique. **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. 8, p. 1311–1332, abr. 1996.
- KUSTERS, K. A.; WIJERS, J. G.; THOENES, D. Aggregation kinetics of small particles in agitated vessels. **Chemical Engineering Science**, v. 52, n. 1, p. 107–121, jan. 1997.
- LAURENZI, I. J.; BARTELS, J. D.; DIAMOND, S. L. A General Algorithm for Exact Simulation of

- Multicomponent Aggregation Processes. **Journal of Computational Physics**, v. 177, n. 2, p. 418–449, abr. 2002.
- LEE, C. H.; LIU, J. C. Sludge dewaterability and floc structure in dual polymer conditioning. **Advances in Environmental Research**, v. 5, n. 2, p. 129–136, maio 2001.
- LEE, C. S.; ROBINSON, J.; CHONG, M. F. A review on application of flocculants in wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 92, n. 6, p. 489–508, nov. 2014.
- LEE, K. E. et al. Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 370–386, 2012.
- LEENTVAAR, J.; REBHUN, M. Strength of ferric hydroxide flocs. **Water Research**, v. 17, n. 8, p. 895–902, 1983.
- LOGAN, B. E. **Environmental Transport Processes**. 2nd. ed. [s.l.: s.n.].
- LUO, Y. et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **University of Wollongong - Research Online**, 2014.
- MCCURDY, K.; CARLSON, K.; GREGORY, D. Floc morphology and cyclic shearing recovery: Comparison of alum and polyaluminum chloride coagulants. **Water Research**, v. 38, n. 2, p. 486–494, 2004.
- METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4th editio ed. McGraw Hill Higher Education, 2002.
- MEYER, C. J.; DEGLON, D. A. Particle collision modeling – A review. **Minerals Engineering**, v. 24, n. 8, p. 719–730, jul. 2011.
- MILLER, B. V.; LINES, R. W. Recent Advances in Particle Size Measurements: A Critical Review. **C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 20, n. 2, p. 75–116, 4 jan. 1988.
- MORA, C. F.; KWAN, A. K. H.; CHAN, H. C. Particle size distribution analysis of coarse aggregate using digital image processing. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 6, p. 921–932, jun. 1998.
- NANDANWAR, M. N.; KUMAR, S. A new discretization of space for the solution of multi-dimensional population balance equations. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 8, p. 2198–2210, abr. 2008.
- NARSIMHAN, G. Model for drop coalescence in a locally isotropic turbulent flow field. **Journal of colloid and interface science**, v. 272, n. 1, p. 197–209, 1 abr. 2004.
- NASSER, M. S.; JAMES, A. E. The effect of polyacrylamide charge density and molecular weight on the flocculation and sedimentation behaviour of kaolinite suspensions. **Separation and Purification Technology**, v. 52, n. 2, p. 241–252, 2006.
- NOPENS, I.; BEHEYDT, D.; VANROLLEGHEM, P. A. Comparison and pitfalls of different discretised solution methods for population balance models: a simulation study. **Computers & Chemical Engineering**, v. 29, n. 2, p. 367–377, jan. 2005.
- 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.
- OLIVEIRA, C.; RODRIGUES, R. T.; RUBIO, J. A new technique for characterizing aerated flocs in a flocculation–microbubble flotation system. **International Journal of Mineral Processing**, v. 96, n. 1–4, p. 36–44, set. 2010.
- OWEN, A. T. et al. Using turbulent pipe flow to study the factors affecting polymer-bridging flocculation of mineral systems. **International Journal of Mineral Processing**, v. 87, n. 3–4, p. 90–99, 2008.

- PANDYA, J. .; SPIELMAN, L. . Floc breakage in agitated suspensions: Theory and data processing strategy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 90, n. 2, p. 517–531, dez. 1982.
- PENG, S. J.; WILLIAMS, R. A. Direct Measurement of Floc Breakage in Flowing Suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 166, n. 2, p. 321–332, set. 1994.
- PERL, D. P.; GOOD, P. F. Aluminum, environment and central nervous system disease. **Environmental Technology Letters**, v. 9, n. 9, p. 901–906, set. 1988.
- QAMAR, S.; WARNECKE, G. Numerical solution of population balance equations for nucleation, growth and aggregation processes. **Computers & Chemical Engineering**, v. 31, n. 12, p. 1576–1589, dez. 2007.
- RADOIU, M. T. et al. Preparation of polyelectrolytes for wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 106, n. 1, p. 27–37, 2004.
- RAMKRISHNA, D. The Status of Population Balances. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 49–95, jan. 1985.
- RAMKRISHNA, D. **Population Balances: Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering**. West Lafayette, Indiana: [s.n.].
- RAMKRISHNA, D.; BORWANKER, J. D. A puristic analysis of population balance - I. **Chemical Engineering Science**, v. 28, n. 7, p. 1423–1435, jul. 1973.
- RANDOLPH, A. D. A population balance for countable entities. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 42, n. 6, p. 280–281, 21 dez. 1964.
- RATTANAKAWIN, C.; HOGG, R. Aggregate size distributions in flocculation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 177, n. 2–3, p. 87–98, fev. 2001.
- RAWLINGS, J. B.; MILLER, S. M.; WITKOWSKI, W. R. Model identification and control of solution crystallization processes: a review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 7, p. 1275–1296, jul. 1993.
- RIGOPOULOS, S.; JONES, A. G. Finite-element scheme for solution of the dynamic population balance equation. **AIChE Journal**, v. 49, n. 5, p. 1127–1139, maio 2003.
- RODRIGUES, R.; SOARES, R. P.; SECCHI, A. R. Teaching chemical reaction engineering using EMSO simulator. **Computer Applications in Engineering Education**, v. 18, n. 4, p. 607–618, 24 dez. 2010.
- RUNKANA, V.; CENTRE, D.; ESTATE, H. I. **A Population Balance Model for Flocculation of Colloidal Suspensions Incorporating the Influence of Surface Forces** New York, 2006.
- SANG, Y.; ENGLEZOS, P. Flocculation of precipitated calcium carbonate (PCC) by cationic tapioca starch with different charge densities. II: Population balance modeling. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 414, p. 520–526, nov. 2012.
- SCHUBERT, H. On the turbulence-controlled microprocesses in flotation machines. **International Journal of Mineral Processing**, v. 56, n. 1–4, p. 257–276, 1 abr. 1999.
- SELOMULYA, C. et al. Aggregation Mechanisms of Latex of Different Particle Sizes in a Controlled Shear Environment. **Langmuir**, v. 18, n. 6, p. 1974–1984, mar. 2002.
- SIMPSON, A. M.; HATTON, W.; BROCKBANK, M. Aluminium, its use and control, in potable water. **Environmental Technology Letters**, v. 9, n. 9, p. 907–916, set. 1988.
- SINGH, R. P. et al. Biodegradable drag reducing agents and flocculants based on polysaccharides: Materials and applications. **Polymer Engineering & Science**, v. 40, n. 1, p. 46–60, 2000.
- SMOLUCHOWSKI, M. VON. Drei Vorträge über Diffusion, Brownsche Molekularbewegung und Koagulation von Kolloidteilchen - pII. **Physik. Z.**, v. 17, p. 585–599, 1916.

SMOLUCHOWSKI, M. VON. Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen. 1917.

SOARES, R. DE P.; SECCHI, A. R. **EMSO: A new environment for modelling, simulation and optimisation**. [s.l.] Elsevier, 2003. v. 14

SOOS, M. et al. Effect of shear rate on aggregate size and morphology investigated under turbulent conditions in stirred tank. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 319, p. 577–589, 2008.

SPICER, P. T. et al. Effect of shear schedule on particle size, density, and structure during flocculation in stirred tanks. **Powder Technology**, v. 97, n. 1, p. 26–34, jun. 1998.

SPICER, P. T.; KELLER, W.; PRATSINIS, S. E. The Effect of Impeller Type on Floc Size and Structure during Shear-Induced Flocculation. **JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE**, v. 184, p. 112–122, 1996.

SPICER, P. T.; PRATSINIS, S. E. Coagulation and fragmentation: Universal steady-state particle-size distribution. **AIChE Journal**, v. 42, n. 6, p. 1612–1620, jun. 1996.

SPICER, P. T.; PRATSINIS, S. E.; TRENNEPOHL, M. D. **Coagulation and Fragmentation: The Variation of Shear Rate and the Time Lag for Attainment of Steady State**. v. 5885, n. 95, p. 3074–3080, 1996.

SUOPAJÄRVI, T. et al. Coagulation-flocculation treatment of municipal wastewater based on anionized nanocelluloses. **Chemical Engineering Journal**, v. 231, p. 59–67, 2013.

TEKCHANDANEY, J. R. Chapter 12: Mixers. **Process Plant Equipment: Operation, Control, and Reliability**, p. 245–296, 2012.

TEN CATE, A. et al. The microscopic modelling of hydrodynamics in industrial crystallisers. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 7, p. 2495–2509, abr. 2001.

THOMAS, D. N.; JUDD, S. J.; FAWCETT, N. Flocculation modelling: a review. **Water Research**, v. 33, n. 7, p. 1579–1592, maio 1999.

VERNEY, R.; LAFITE, R.; BRUN-COTTAN, J.-C. Flocculation Potential of Estuarine Particles: The Importance of Environmental Factors and of the Spatial and Seasonal Variability of Suspended Particulate Matter. **Estuaries and Coasts**, v. 32, n. 4, p. 678–693, 24 abr. 2009.

WANG, H. M. et al. Biological preparation and application of poly-ferric sulfate flocculant. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 21, n. 11, p. 2542–2547, 2011.

WANG, X.; JIN, P.; GREGORY, J. Structure of Al-humic flocs and their removal at slightly acidic and neutral pH. **Water Supply**, v. 2, n. 2, p. 99–106, 1 abr. 2002.

WIESNER, M. R. Kinetics of aggregate formation in rapid mix. **Water Research**, v. 26, n. 3, p. 379–387, mar. 1992.

WU, C. C.; WU, J. J.; HUANG, R. Y. Floc strength and dewatering efficiency of alum sludge. **Advances in Environmental Research**, v. 7, n. 3, p. 617–621, 2003.

XU, F.; WANG, D.-P.; RIEMER, N. Modeling flocculation processes of fine-grained particles using a size-resolved method: Comparison with published laboratory experiments. **Continental Shelf Research**, v. 28, n. 19, p. 2668–2677, nov. 2008.

YEUNG, A.; GIBBS, A.; PELTON, R. Effect of Shear on the Strength of Polymer-Induced Flocs. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 196, n. 1, p. 113–115, dez. 1997.

YEUNG, A.; PELTON, R. Micromechanics: a new approach to studying the strength and breakup of flocs. **Journal of colloid and interface science**, v. 184, n. 2, p. 579–85, 1996.

YUKSELEN, M. A.; GREGORY, J. The reversibility of floc breakage. **International Journal of**

**Mineral Processing**, v. 73, n. 2–4, p. 251–259, fev. 2004.

ZHANG, J.; BUFFLE, J. Kinetics of Hematite Aggregation by Polyacrylic Acid: Importance of Charge Neutralization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 174, n. 2, p. 500–509, set. 1995.

ZHANG, Z. et al. Characterization of the breaking force of latex particle aggregates by micromanipulation. **Particle and Particle Systems Characterization**, v. 16, n. 6, p. 278–283, 1999.

ZHONG, J.; SUN, X.; WANG, C. Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration. **Separation and Purification Technology**, v. 32, n. 1–3, p. 93–98, 2003.



# ANEXO 1

A simulação pelo *software* EMSO precisou ser estabelecido:

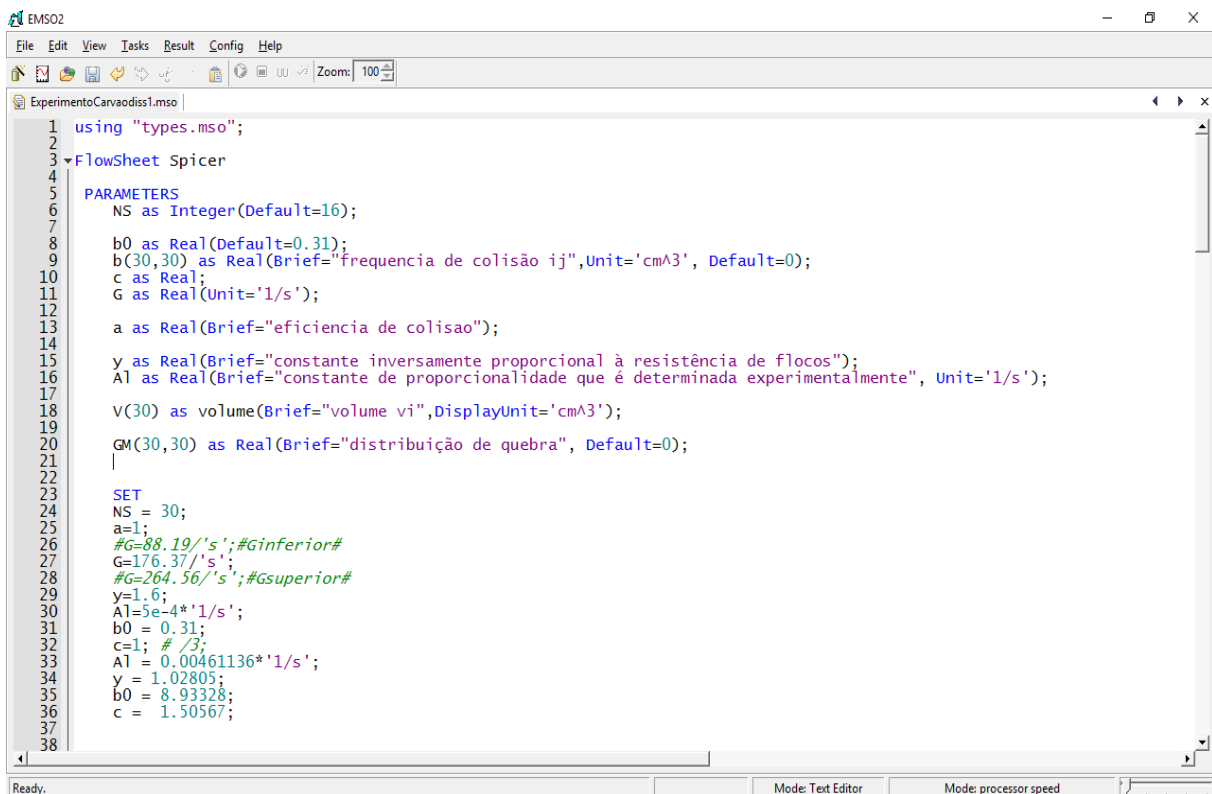
Em **PARAMETERS** foram definidos os parâmetros das equações do modelo matemático:

- NS – número de seções.
- $b$  ( $\beta$ ) e  $b_0$  ( $\beta_0$ ) – Frequência de colisão
- $G$  – gradiente de velocidade
- $a$  ( $\alpha$ ) - Eficiência de colisão
- $V$  – volume
- $GM$  ( $\Gamma_{i,j}$ )- distribuição de quebra

Parâmetros da taxa de fragmentação, Equações 12 e 13:

- $c$  ( $a$ ) – coeficiente da taxa de ruptura
- $Al$  ( $A'$ ) – constante de proporcionalidade
- $y$  - Constante inversamente proporcional à resistência de floco

Em **SET** foi estabelecido os valores dos parâmetros, os valores da estimação de parâmetros para  $\beta_0$ ,  $A'$ ,  $y$  e  $a$  e as equações de  $v$  (Equação 9),  $\beta$  (Equação 11) e  $\Gamma_{i,j}$  (Equação 14).



```
1 using "types.mso";
2
3 FlowSheet Spicer
4
5 PARAMETERS
6   NS as Integer(Default=16);
7
8   b0 as Real(Default=0.31);
9   b(30,30) as Real(Brief="frequencia de colisão ij",Unit='cm^3', Default=0);
10  c as Real;
11  G as Real(Unit='1/s');
12
13  a as Real(Brief="eficiencia de colisao");
14
15  y as Real(Brief="constante inversamente proporcional à resistência de flocos");
16  Al as Real(Brief="constante de proporcionalidade que é determinada experimentalmente", Unit='1/s');
17
18  V(30) as volume(Brief="volume vi",DisplayUnit='cm^3');
19
20  GM(30,30) as Real(Brief="distribuição de quebra", Default=0);
21
22
23 SET
24  NS = 30;
25  a=1;
26  #G=88.19/'s';#Ginferior#
27  G=176.37/'s';
28  #G=264.56/'s';#Gsuperior#
29  y=1.0;
30  Al=5e-4*'1/s';
31  b0 = 0.31;
32  c=1; # /3;
33  Al = 0.00461136*'1/s';
34  y = 1.02805;
35  b0 = 8.93328;
36  c = 1.50567;
37
38
```

```

EMSO2
File Edit View Tasks Result Config Help
Zoom: 100
ExperimentoCarvaodiss1.mso
37
38
39 V(1)=2.4e-5*'m1';
40 V(2:NS)=V(1:NS-1)*2;
41
42 # *
43 b(1,1:NS)=(V(1)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
44 b(2,1:NS)=(V(2)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
45 b(3,1:NS)=(V(3)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
46 b(4,1:NS)=(V(4)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
47 b(5,1:NS)=(V(5)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
48 b(6,1:NS)=(V(6)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
49 b(7,1:NS)=(V(7)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
50 b(8,1:NS)=(V(8)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
51 b(9,1:NS)=(V(9)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
52 b(10,1:NS)=(V(10)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
53 # *
54 b(11,1:NS)=(V(11)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
55 b(12,1:NS)=(V(12)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
56 b(13,1:NS)=(V(13)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
57 b(14,1:NS)=(V(14)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
58 b(15,1:NS)=(V(15)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
59 b(16,1:NS)=(V(16)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
60 b(17,1:NS)=(V(17)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
61 b(18,1:NS)=(V(18)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
62 b(19,1:NS)=(V(19)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
63 b(20,1:NS)=(V(20)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
64 b(21,1:NS)=(V(21)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
65 b(22,1:NS)=(V(22)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
66 b(23,1:NS)=(V(23)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
67 b(24,1:NS)=(V(24)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
68 b(25,1:NS)=(V(25)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
69 b(26,1:NS)=(V(26)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
70 b(27,1:NS)=(V(27)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
71 b(28,1:NS)=(V(28)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
72 b(29,1:NS)=(V(29)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
73 b(30,1:NS)=(V(30)^(1/3)+V(1:NS)^(1/3))^3;
74 # *#
Ready. Mode: Text Editor Mode: processor speed

```

```

EMSO2
File Edit View Tasks Result Config Help
Zoom: 100
ExperimentoCarvaodiss1.mso
74 # *#
75
76
77
78 GM(1,2)=V(2)/V(1);
79 GM(2,3)=V(3)/V(2);
80 GM(3,4)=V(4)/V(3);
81 GM(4,5)=V(5)/V(4);
82 GM(5,6)=V(6)/V(5);
83 GM(6,7)=V(7)/V(6);
84 GM(7,8)=V(8)/V(7);
85 GM(8,9)=V(9)/V(8);
86 GM(9,10)=V(10)/V(9);
87 # *
88 GM(10,11)=V(10)/V(9);
89 GM(11,12)=V(12)/V(11);
90 GM(12,13)=V(13)/V(12);
91 GM(13,14)=V(14)/V(13);
92 GM(14,15)=V(15)/V(14);
93 GM(15,16)=V(16)/V(15);
94 GM(16,17)=V(17)/V(16);
95 GM(17,18)=V(18)/V(17);
96 GM(18,19)=V(19)/V(18);
97 GM(19,20)=V(20)/V(19);
98 GM(20,21)=V(21)/V(20);
99 GM(21,22)=V(22)/V(21);
100 GM(22,23)=V(23)/V(22);
101 GM(23,24)=V(24)/V(23);
102 GM(24,25)=V(25)/V(24);
103 GM(25,26)=V(26)/V(25);
104 GM(26,27)=V(27)/V(26);
105 GM(27,28)=V(28)/V(27);
106 GM(28,29)=V(29)/V(28);
107 GM(29,30)=V(30)/V(29);
108 # *#
109
110
111
Ready. Mode: Text Editor Mode: processor speed

```

Em **VARIABLES** define as variáveis:

- A – coeficiente de taxa de ruptura para a fragmentação induzida por cisalhamento
- N - taxa de variação do número de agregados (flocos)
- NT - taxa de variação do número de agregados (flocos) total
- Nf - taxa de variação do número de agregados (flocos) relativa
- S – taxa de fragmentação
- VT – Volume total

Em **EQUATIONS** foi colocada as equações do modelo matemático, Equações 15,16 e 17, de S, Equação 12, de A, Equação 13, de NT, Nf e VT. Essas três últimas equações foram postas para verificar a estabilidade da formação dos flocos, a fração em que foram formados e o volume total formados.

```

112 VARIABLES
113 A as Real(Unit='1/s');
114
115 N(NS) as Real(Brief="conc de flocos", Unit='1/cm^3');
116 NT as Real(Unit='1/cm^3');
117 Nf(NS) as fraction(Brief="conc relativa de flocos");
118 #phi as fraction;
119
120 S(NS) as Real(Brief="taxa de fragmentação", Unit='1/s', Upper=1e60);
121
122 VT as Real;
123
124 EQUATIONS
125
126 for i in [2:NS-1] do
127   diff(N(i))=a*N(i-1)/V(i)*(sum((V(i-1)+V(1:i-1))*b0*G*b(i-1,1:i-1)*N(1:i-1)))
128   - N(i)*a*(sum(b0*G*b(i,1:NS-1)*N(1:NS-1)) + b0*G*b(i,i)*N(i))
129   - S(i)*N(i)
130   + sum(GM(i,i+1:NS)*S(i+1:NS)*N(i+1:NS));
131 end
132
133 diff(N(NS)) = a*N(NS-1)/V(NS)*(sum((V(NS-1)+V(1:NS-1))*b0*G*b(NS-1,1:NS-1)*N(1:NS-1)))
134 - S(NS)*N(NS);
135
136 S(1)=0*'1/s';
137
138 S(2:NS)= A*(V(2:NS)/V(1))^c;
139
140 A=A1*(G*'s')^y;
141
142 VT = sum(V(1:NS)*N(1:NS));
143
144 NT = sum(N);
145 Nf = N/NT;
146
147 #initial total volume, which is constant
148 VT= V(1)*98.916/'ml';
149

```

Em **INITIAL** foram definidas as condições iniciais para simular o modelo matemático.

Em **OPTIONS** foi definido a base de dados e o tempo de simulação.

Em **ESTIMATION** é a estimativa de parâmetros de A1 ( $A'$ ), b0 ( $\beta_0$ ), y e c ( $a$ ).

```
EMSO2
File Edit View Tasks Result Config Help
Zoom: 100%
ExperimentoCarvaodiss1.mso
151 |
152 | INITIAL
153 |
154 | N(1) = 98.916/'ml';
155 | N(2:NS-1) = 0/'ml';
156 | N(NS) = 0/'ml';
157 |
158 | OPTIONS
159 | Dynamic = false;
160 | GuessFile = "Spicer2.rlt";
161 | # GuessFile = "SpicerEst.rlt";
162 | #GuessFile = "EBPVector2-8";
163 | TimeStep=1;
164 | TimeEnd=60;
165 | TimeUnit='s';
166 | end
167 |
168 | Estimation SpicerEst as Spicer
169 |
170 | ESTIMATE
171 | # PAR START LOWER UPPER UNIT
172 | A1 0.00328 1e-6 1e-2 '1/s';
173 | y 1.6 0.1 3;
174 | b0 0.624107 0.1 20;
175 | c 3.24406 0.1 6;
176 |
177 | EXPERIMENTS
178 | "ExperimentoCarvao-SS-vol.dat" 1 "fit";
179 |
180 | OPTIONS
181 | GuessFile = "Spicer.rlt";
182 | Dynamic = false;
183 |
184 | NLPSolver(
185 | MaxIterations = 1000,
186 | File="complex"
187 | );
188 |
Ready. Mode: Text Editor Mode: processor speed
```