

Estudo da cinética de floculação de águas de frigorífico de peixes utilizando um modelo fenomenológico e técnicas de aprendizado de máquina

Study of the flocculation kinetics of fish processing wastewater using a phenomenological model and machine learning techniques

Estudio de la cinética de floculación de aguas de matadero de pescado mediante un modelo fenomenológico y técnicas de aprendizaje automático

Recebido: 09/08/2022 | Revisado: 21/08/2022 | Aceito: 23/08/2022 | Publicado: 01/09/2022

Gabriel Castamann

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0862-4590>
Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil
E-mail: gcastamann@hotmail.com

Márcia Teresinha Veit

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4515-0128>
Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil
E-mail: marcia_veit@yahoo.com.br

William Luis Reginatto Colombo

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4212-0786>
Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil
E-mail: william.colombo@hotmail.com

Soraya Moreno Palácio

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7821-6907>
Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil
E-mail: soraya_palacio@yahoo.com.br

Gilberto da Cunha Gonçalves

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8761-2944>
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil
E-mail: cunha@utfpr.edu.br

Jéssica Caroline Zanette Barbieri

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2781-5141>
Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil
E-mail: jessica_zanette@hotmail.com

Resumo

O processo de coagulação/floculação é uma técnica das mais comumente utilizadas para promover a separação sólido-líquido do efluente, com base no princípio da desestabilização das partículas coloidais e em suspensão, seguido da agregação e estruturação destas partículas em flocos. Nesse processo, a cinética de floculação (velocidade e tempo) tem papel fundamental no desempenho do tratamento, pois interfere na ruptura e formação dos flocos. Sendo assim, para o tratamento de águas de frigorífico de peixes, dois coagulantes (natural: Tanfloc SH[®]; inorgânico: Cloreto Férrico) foram avaliados em relação à cinética de floculação e realizada a modelagem desses dados experimentais, empregando o modelo fenomenológico e de redes neurais artificiais (RNAs). Para tanto, diferentes gradientes de velocidade e tempos de mistura lenta foram testados para cada coagulante em ensaios de *jar test*, e determinados os coeficientes de agregação (K_A) e de ruptura (K_B) dos flocos formados. As condições de mistura lenta (gradiente de velocidade e tempo) mais efetivas obtidas para a etapa de floculação do efluente foram 16 s^{-1} e 20 min para o coagulante Tanfloc SH[®] e 24 s^{-1} e 30 min para o coagulante Cloreto Férrico. Os dados cinéticos de floculação foram submetidos a uma programação em RNAs por meio do *Software Python* e, também a procedimentos de iteração numérica computacional utilizando a ferramenta *Solver* do programa Microsoft Excel[®]. Ambos os modelos foram capazes de representar adequadamente os dados cinéticos experimentais de floculação, destacando-se as RNAs como uma ferramenta de modelagem alternativa aos modelos matemáticos convencionalmente utilizados.

Palavras-chave: Gradiente de velocidade; Cinética de floculação; Modelagem; Redes neurais artificiais.

Abstract

The coagulation/flocculation process is a widely used technique typically applied to solid-liquid separation for wastewater treatment, based on the principle of destabilization of colloidal particles in suspension, followed by the aggregation of these particles into structured flocs. In this process, the flocculation kinetics (velocity and time) plays a key role in the treatment performance, as it interferes with the flocs rupture and formation. Therefore, for the

treatment of fish-processing wastewater, two coagulants (natural: Tanfloc SH[®]; inorganic: Ferric Chloride) were evaluated in the flocculation kinetics and the experimental data modeling was performed using a phenomenological and artificial neural networks (ANNs) model. For this purpose, different velocity gradients and slow-mixing times were used in jar test experiments for each coagulant, and the aggregation (K_A) and rupture (K_B) coefficients of the formed flocs were determined. The most effective slow-mixing conditions (velocity and time) obtained for the effluent flocculation step were 16 s^{-1} and 20 min for the Tanfloc SH[®] coagulant and 24 s^{-1} and 30 min for the Ferric Chloride coagulant. The flocculation kinetic data were submitted to programming in ANNs using Python Software and to computational numerical iteration procedures using the Solver tool of the Microsoft Excel[®] program. Both models were able to adequately represent the flocculation kinetic experimental data, highlighting the ANNs as an alternative modeling tool to the mathematical models conventionally used.

Keywords: Velocity gradient; Flocculation kinetics; Modeling; Artificial neural networks.

Resumen

El proceso de coagulación/floculación es una de las técnicas más utilizadas para promover la separación sólido-líquido del efluente, basado en el principio de desestabilización de partículas coloidales y suspendidas, seguida de la agregación y estructuración de estas partículas en flóculos. En este proceso, la cinética de floculación (velocidad y tiempo) juega un papel fundamental en la realización del tratamiento, ya que interfiere en la ruptura y formación de flóculos. Por lo tanto, para el tratamiento de aguas de mataderos de pescado, se evaluaron dos coagulantes (natural: Tanfloc SH[®]; inorgánico: Cloruro Férrico) en relación con la cinética de floculación y se realizó la modelación de estos datos experimentales, utilizando el modelo fenomenológico y de redes neuronales artificiales (RNA). Para ello, se probaron diferentes gradientes de velocidad y tiempos de mezcla lentos para cada coagulante en pruebas de jarras, y se determinaron los coeficientes de agregación (K_A) y ruptura (K_B) de los flóculos formados. Las condiciones de mezcla lenta más efectivas (gradiente de velocidad y tiempo) obtenidas para el paso de floculación del efluente fueron 16 s^{-1} y 20 min para el coagulante Tanfloc SH[®] y 24 s^{-1} y 30 min para el coagulante de Cloruro Férrico. Los datos de cinética de floculación fueron sometidos a programación en RNAs utilizando el *software Python* y también a procedimientos de iteración numérica computacional utilizando la herramienta *Solver* del programa Microsoft Excel[®]. Los dos modelos pudieron representar adecuadamente los datos cinéticos experimentales de la floculación, destacando las RNA como una herramienta de modelado alternativa a los modelos matemáticos utilizados convencionalmente.

Palabras clave: Gradiente de velocidad; Cinética de floculación; Modelado; Redes neuronales artificiales.

1. Introdução

Na obtenção do filé de peixe *in natura* em plantas de processamento de pescado, se faz necessário um consumo entre 5 e 11 m³ de água por tonelada de peixe filetado, além da higienização de equipamentos da unidade fabril, o que resulta em uma volumosa quantidade de efluente gerado (Bueno *et al.*, 2011). Nesse sentido, as águas residuais desta atividade industrial são potencialmente poluidoras. Os processos comumente usados no tratamento destes efluentes envolvem a coagulação/sedimentação (Konieczny *et al.*, 2005), flotação (Cristovão *et al.*, 2014), processos biológicos (Alexandre *et al.*, 2011) e combinações de processos (Souza *et al.*, 2012; Cristovão *et al.*, 2012; Bustillo-Lecompte & Mehrvar, 2015).

Dentre eles, os processos de coagulação/floculação são muito empregados por sua versatilidade, baixo custo e simplicidade de operação (Beltrán-Heredia & Sánchez-Martín, 2009; Oladoja, 2015; Ribeiro *et al.*, 2019). Nesse processo as impurezas em suspensão e em estado coloidal possuem carga negativa, o que gera uma força de repulsão entre elas. A desestabilização destas cargas é possível pela adição e dispersão do agente coagulante (inorgânico a base de metais ou naturais a base de tanino), que gera íons carregados positivamente no meio aquoso (etapa de coagulação), favorecendo a atração entre as partículas e iniciando o processo de agregação destas (etapa de floculação), formando estruturas maiores (flocos) que sedimentam ou flutam (Teh *et al.*, 2016). Segundo Bergamasco *et al.* (2009) a aglomeração das partículas ocorre devido às forças de van der Waals, o que implica na utilização de uma menor agitação do sistema para evitar a desagregação dos flocos.

Os coagulantes inorgânicos derivados de sais de ferro (FeCl₃) e alumínio (Al₂(SO₄)₃, policloreto de alumínio (PAC) são amplamente utilizados (Oladoja, 2015; Seneda *et al.*, 2021), apesar de apresentarem uma série de desvantagens como, gerar lama não biodegradável, tornando-a uma fonte secundária de poluição, e risco à saúde pública, devido a relação do uso de alumínio com doenças degenerativas, como mal de Alzheimer e declínio cognitivo (Yin, 2010).

Em contrapartida, os coagulantes naturais (taninos, quitosana, moringa, entre outros) são provenientes de fontes

renováveis e sustentáveis, gerando lodos biodegradáveis com baixo consumo de alcalinidade do meio e, quando aplicados ao tratamento de águas para consumo humano, não liberam metais (Yin, 2010). Dentre os coagulantes naturais, os taninos vêm recebendo uma maior atenção em aplicações de tratamento de águas, sendo provenientes da extração vegetal das cascas da árvore da acácia-negra (*Acacia mearnsii*), uma espécie florestal exótica, originária da Austrália e cultivada na região Sul do Brasil (Calegari *et al.*, 2016).

O processo de coagulação/floculação pode ser influenciado por vários fatores, tais como: tipo e dosagem de coagulante, pH, gradiente de velocidade, tempo de agitação e tempo de sedimentação (Oladoja, 2015; Russo *et al.*, 2020).

A cinética de floculação no processo envolve dois fenômenos, a agregação das partículas desestabilizadas formando flocos, representada pelo coeficiente de agregação (K_A) e a quebra dos flocos formados, representado pelo coeficiente de ruptura (K_B) (Sekiou & Kellil, 2009; Ribeiro *et al.*, 2019; Russo *et al.*, 2020). Parâmetros de projeto importantes que atuam sobre estes dois fenômenos na cinética são o gradiente de velocidade e o tempo de floculação, que operados nas melhores condições de mistura lenta permitem o controle do processo, favorecendo a etapa de floculação, e consequentemente a eficiência do sistema de tratamento (Sekiou & Kellil, 2009; Ribeiro *et al.*, 2019).

De acordo com Jarvis *et al.* (2005) a formação e a resistência do floco estão diretamente relacionadas à estrutura do agregado. Para Letterman *et al.* (1999) a distribuição do tamanho dos flocos é função do gradiente de velocidade e da estrutura dos flocos.

Modelos matemáticos buscam descrever o comportamento da cinética de floculação considerando um estado de equilíbrio entre os dois fenômenos simultâneos, de agregação e de ruptura (Sekiou & Kellil, 2009; Russo *et al.*, 2020). O modelo cinético de agregação e ruptura de partículas proposto por Argaman & Kaufman (1970) é clássico, e permite analisar parâmetros de projeto e de operação de sistemas de floculação.

Os parâmetros dos modelos fenomenológicos podem ser ajustados a partir dos dados da cinética de floculação, e são específicos para as condições de processo avaliadas. Nesse sentido, uma alternativa mais eficiente aos modelos fenomenológicos, é a utilização do modelo empírico das Redes Neurais Artificiais (RNAs). Estas possuem a capacidade de extrair informações relevantes de um processo que não esteja bem detalhado ou compreendido (Na *et al.*, 2012), e de se adaptarem a diferentes condições de processo. Essas técnicas de inteligência artificial vêm se destacando nos últimos tempos em vários setores industriais no desenvolvimento de soluções computacionais, isto é, na resolução de problemas complexos e não lineares.

Os algoritmos para o treinamento das RNAs requerem um grande volume de dados experimentais. A aprendizagem das RNAs é analisada a partir de uma função objetivo, e, através de um processo iterativo ocorre os ajustes dos parâmetros que envolvem os algoritmos de Aprendizado de Máquina, de modo a se obter o melhor ajuste. Este processo iterativo exige grande processamento computacional dependendo da complexidade do modelo, quantidade de variáveis, entre outros fatores. Dessa forma, o que trouxe maior capacidade computacional para obter melhores ajustes de maneira mais rápida e eficaz foi a *Graphic Processing Unit* (GPU), auxiliando na resolução de problemas cada vez mais complexos (Ludermir, 2021).

A utilização da modelagem matemática por meio de RNAs é ainda escassa na literatura para representar o processo da cinética de floculação, fato que oportuniza o desenvolvimento de estudos na área. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi modelar, empregando modelo fenomenológico e de RNAs, a cinética de floculação do efluente de frigorífico de peixes usando dois coagulantes (natural e inorgânico) para diferentes gradientes de velocidade.

2. Metodologia

2.1 Coleta do efluente e preparo dos coagulantes

O efluente foi coletado em um tanque de equalização de um frigorífico localizado em Toledo-PR, o qual é

processador de filé de peixe (tilápia). As amostras foram armazenadas em galões de polipropileno e resfriadas à temperatura de 4 °C. O valor do pH do efluente foi ajustado com soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico, para 5,9 nos ensaios utilizando coagulante natural (Tanfloc SH®) e 6,6 para o coagulante inorgânico (Cloreto Férrico), empregando um pHmetro (Digimed DM-22). As soluções de coagulantes preparadas para utilização nos ensaios cinéticos foram de 143,3 mg L⁻¹ e 67,8 mg L⁻¹ para o Tanfloc SH® e Cloreto Férrico, respectivamente. Esses valores de pH e dosagem de coagulante foram baseados no resultado do planejamento experimental para o tratamento de efluente de frigorífico de peixes realizado por Campos (2020).

2.2 Ensaios de cinética de floculação

Os ensaios de cinética de floculação foram realizados em um equipamento *jar test* (Milan modelo JT-102) utilizando os coagulantes Tanfloc SH® (natural) e Cloreto Férrico (inorgânico). Uma cuba contendo o efluente, não recebeu adição de coagulante, mas foi submetida as mesmas condições operacionais, sendo denominada de amostra controle. Todos os experimentos foram realizados em duplicata à temperatura ambiente (~28 °C).

Em cada jarro foi adicionado um volume de 500 mL de efluente, previamente ajustado o pH em 5,9 quando utilizado nos ensaios o coagulante natural, e em pH 6,6 quando utilizado o coagulante inorgânico. O volume (Tanfloc SH®: 10 mL; Cloreto Férrico: 6 mL) necessário da solução de coagulante foi adicionado em cada jarro. As condições de mistura rápida utilizadas na etapa de coagulação foram de 79 s⁻¹ por 2 min. Na etapa de mistura lenta, diferentes gradientes de velocidade (7,6, 16, 24, 32, 40, 50, 59 e 69 s⁻¹) foram ajustados no equipamento, e assim obtidas as respectivas cinéticas de floculação. O procedimento consistiu na retirada de amostra do sobrenadante (efluente tratado) para cada gradiente de velocidade e cada tempo de mistura lenta (1, 3, 5, 7, 10, 12, 15, 20, 25 e 35 min) após um tempo de sedimentação de 25 min. A amostra foi coletada no centro de cada cuba com o auxílio de uma pipeta e a turbidez remanescente foi determinada (Turbidímetro Hach 2100 P).

2.3 Modelagem matemática da cinética de floculação

A partir dos dados experimentais da cinética de floculação obtida para cada gradiente de velocidade, foi possível calcular para cada coagulante, os coeficientes de agregação (K_A) e ruptura dos flocos (K_B). Para tanto, foi utilizado o modelo matemático clássico proposto por Argaman & Kaufman (1970) para a cinética de floculação de suspensões coloidais de um reator em batelada, que engloba simultaneamente os processos de agregação e ruptura das partículas coloidais.

$$\frac{dN}{dt} = -K_A N G + K_B N_0 G^2 \quad (1)$$

em que, dN/dt é a variação da concentração de partículas primárias devido a somatória dos processos de agregação e ruptura, N₀ é a concentração de partículas primárias no efluente no tempo inicial (medido em turbidez, NTU), N é a concentração remanescente de partículas primárias no efluente em um dado tempo de mistura lenta (medido em turbidez, NTU), K_A é o coeficiente de agregação dos flocos (adimensional), K_B é o coeficiente de ruptura dos flocos (s), e G é o gradiente de velocidade (s⁻¹).

A concentração de partículas primárias pode ser relacionada satisfatoriamente ao número de partículas iniciais por meio do uso da análise de turbidez do efluente (Di Bernardo *et al.*, 2005). Os ensaios em *jar test* e os valores obtidos para o parâmetro turbidez nos permitem realizar o cálculo dos coeficientes de agregação e ruptura dos flocos. Desta forma, resolvendo a equação diferencial ordinária (EDO, Equação 1), temos

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

no qual T é o tempo de mistura lenta, ou seja, tempo de floculação (s). O desempenho do processo de floculação após sedimentação foi estabelecido em termos da relação N_0/N . Os dados cinéticos experimentais obtidos para o parâmetro turbidez foram utilizados na programação em RNAs para treinamento das redes com vistas a realizar um comparativo entre modelagens fenomenológicas (por meio dos dados) e empíricas.

2.3.1 Modelo fenomenológico

Os coeficientes K_A e K_B para cada ensaio cinético foram obtidos por meio da minimização da Soma dos Quadrados dos Residuais (SSE, Equação 3), na qual a otimização foi realizada pela ferramenta *Solver* (método de convergência não linear) do programa Microsoft Excel®, em que o Y_{eq} foi calculado com base na Equação 2. Os valores dos coeficientes do modelo foram inicialmente arbitrados ($K_A = 10^{-7}$; $K_B = 10^{-7}$).

$$SSE = \sum_{j=1}^n (Y_{eq} - Y_{exp})^2 \quad (3)$$

em que, Y corresponde a razão do valor da turbidez inicial/turbidez remanescente (N_0/N), Y_{eq} é o valor previsto pelo modelo, Y_{exp} , é o valor medido/observado, n é o número de valores experimentais.

Para avaliar qual o método mais adequado, existem métricas que quantificam os melhores modelos, auxiliando na tomada de decisão em relação com qual método prosseguir.

Quando se trata de problemas de regressão podemos destacar a Soma dos Quadrados dos Residuais (Equação 3), juntamente com a Soma Total dos Quadrados (SST, Equação 4), que representa a soma dos quadrados das diferenças entre a média e cada valor observado, e o coeficiente de determinação (R^2 , Equação 5) (Bruce & Bruce, 2019; Harrison, 2020).

$$SST = \sum_{j=1}^n \left(Y_{exp} - \frac{Y_{exp}}{n} \right)^2 \quad (4)$$

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} = 1 - \frac{\sum_{j=1}^n (Y_{eq} - Y_{exp})^2}{\sum_{j=1}^n \left(Y_{exp} - \frac{Y_{exp}}{n} \right)^2} \quad (5)$$

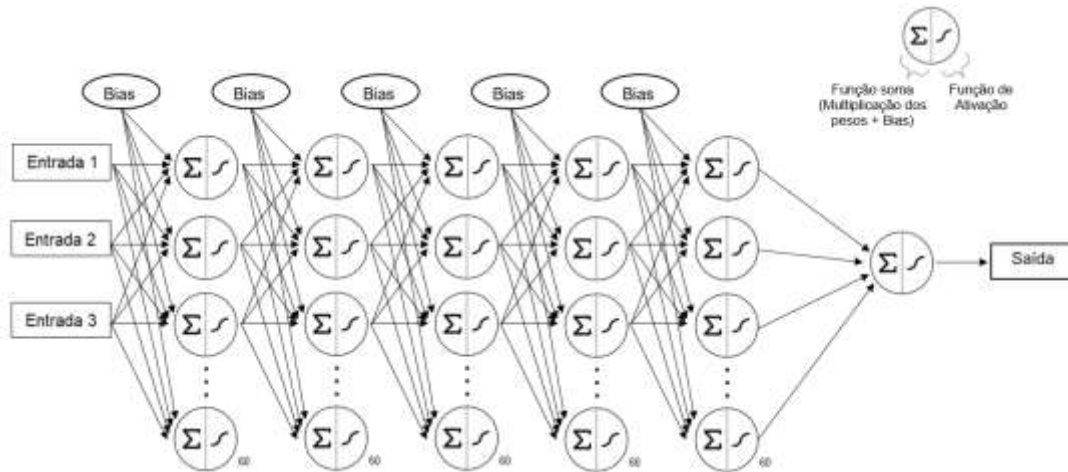
2.3.2 Modelo de redes neurais artificiais

Essa modelagem empírica foi realizada por meio das redes neurais artificiais (RNAs) utilizando o *Software Python*, com a finalidade de auxiliar na predição dos dados cinéticos de floculação. As RNAs são compostas por uma camada de entrada, camadas intermediárias e uma de saída. A estrutura da Rede Neural Perceptron de Multicamadas (*Multi Layer Perceptron* - MLP) utilizada consistiu em três entradas (gradiente de velocidade, tempo de mistura e turbidez inicial), cinco camadas ocultas de 60 neurônios cada e um neurônio de saída (turbidez final), como demonstrado na Figura 1.

A arquitetura e a quantidade de camadas intermediárias foram determinadas por meio de testes qualitativos, nos quais dividiram-se os dados para teste e treino, deixando 10% dos dados para teste e 90% para treino, e assim que as correlações entre treino e teste foram aproximadas, foi estabelecido a arquitetura da rede. Porém, cabe observar que não houve uma avaliação quantitativa para otimizar esta arquitetura. Ademais, utilizou-se como base de desenvolvimento a biblioteca Keras, a qual pode ser instalada diretamente no *Python* por meio da plataforma *PyPI* (*The Python Package Index*).

Keras é uma biblioteca de alto nível, ou seja, engloba desde funções complexas até as mais simples, baseada no *TensorFlow* do *Google*, utilizada em diversas aplicações envolvendo aprendizado de máquina. Nesse sentido, essa biblioteca facilita a modelagem de redes neurais além de ser de fácil acesso e gratuita (*open source*), sendo conhecida também para a resolução de modelos de *Deep Learning*.

Figura 1. Representação da estrutura de Rede Neural Multicamadas utilizada para a modelagem da cinética de floculação.



Fonte: Autoria própria.

O treinamento das RNAs consistiu na entrada de dados das variáveis do sistema, os quais foram multiplicados por um peso e combinados com um coeficiente (bias) por meio de um somatório, sendo posteriormente estes valores transformados através de uma função de ativação (elu, Equação 6). O valor gerado por estas operações resultou em um conjunto de Neurônio Perceptron, o qual fornece os dados processados e calculados pela RNA (Géron, 2019; Mahesh, 2020).

$$\begin{cases} f(u) = \alpha (e^u - 1) & \text{para } x < 0 \\ f(u) = u & \text{para } x \geq 0 \end{cases} \quad (6)$$

Nesse treinamento das RNAs, os pesos e os coeficientes (bias) foram otimizados através da minimização da média dos quadrados residuais (MSE). O algoritmo de treinamento das RNAs utilizado foi o Nadam, o qual é um algoritmo estocástico.

O modelo neste estudo foi desenvolvido por meio do *Google Colaboratory*, o qual oferece 1 GB de GPU para processamento dos dados.

Matematicamente, a função somatório das ponderações das informações fornecidas as RNAs pode ser representada conforme a Equação 7,

$$u = b + \sum_{i=1}^n w^i x^i \quad (7)$$

Em que, u representa a função soma do estado de ativação do neurônio artificial; b é o sinal de bias (coeficiente) do neurônio artificial; x^i é entrada do neurônio; w^i é o peso sináptico de uma entrada do neurônio; n é número total de entradas do neurônio artificial (Faceli *et al.*, 2011; Géron, 2019). A Equação 6 é determinante para o valor de saída do neurônio.

Nesse sentido, por meio das respostas de saída das redes neurais referentes à turbidez remanescente, os coeficientes K_A e K_B para cada ensaio cinético foram determinados a partir da minimização da Soma dos Quadrados dos Residuais (SSE, Equação 3). A otimização foi realizada pela ferramenta *Solver* (método de convergência não linear) do programa Microsoft

Excel[®], em que o Y_{eq} foi calculado com base na Equação 2. Os valores dos coeficientes do modelo foram inicialmente arbitrados ($K_A = 10^{-7}$; $K_B = 10^{-7}$).

3. Resultados e Discussão

Na modelagem matemática da cinética de floculação utilizando RNAs, os valores de entrada foram o gradiente de velocidade, o tempo de mistura lenta e a turbidez inicial e, obteve-se como saída, a turbidez remanescente. Nas Figuras 2(a-h) e 3(a-h) são apresentados os dados cinéticos de floculação experimentais para cada gradiente de velocidade avaliado usando os coagulantes Tanfloc SH[®] e Cloreto Férrico, respectivamente, bem como o comportamento de ajuste previsto pelos modelos fenomenológico e de RNAs. O Tanfloc SH[®] como coagulante (Figura 2), mostrou um crescente desempenho de floculação (relação N_0/N) até os 20 min iniciais, havendo a partir deste tempo uma tendência de equilíbrio entre as forças de agregação e ruptura dos flocos para os gradientes de velocidade avaliados.

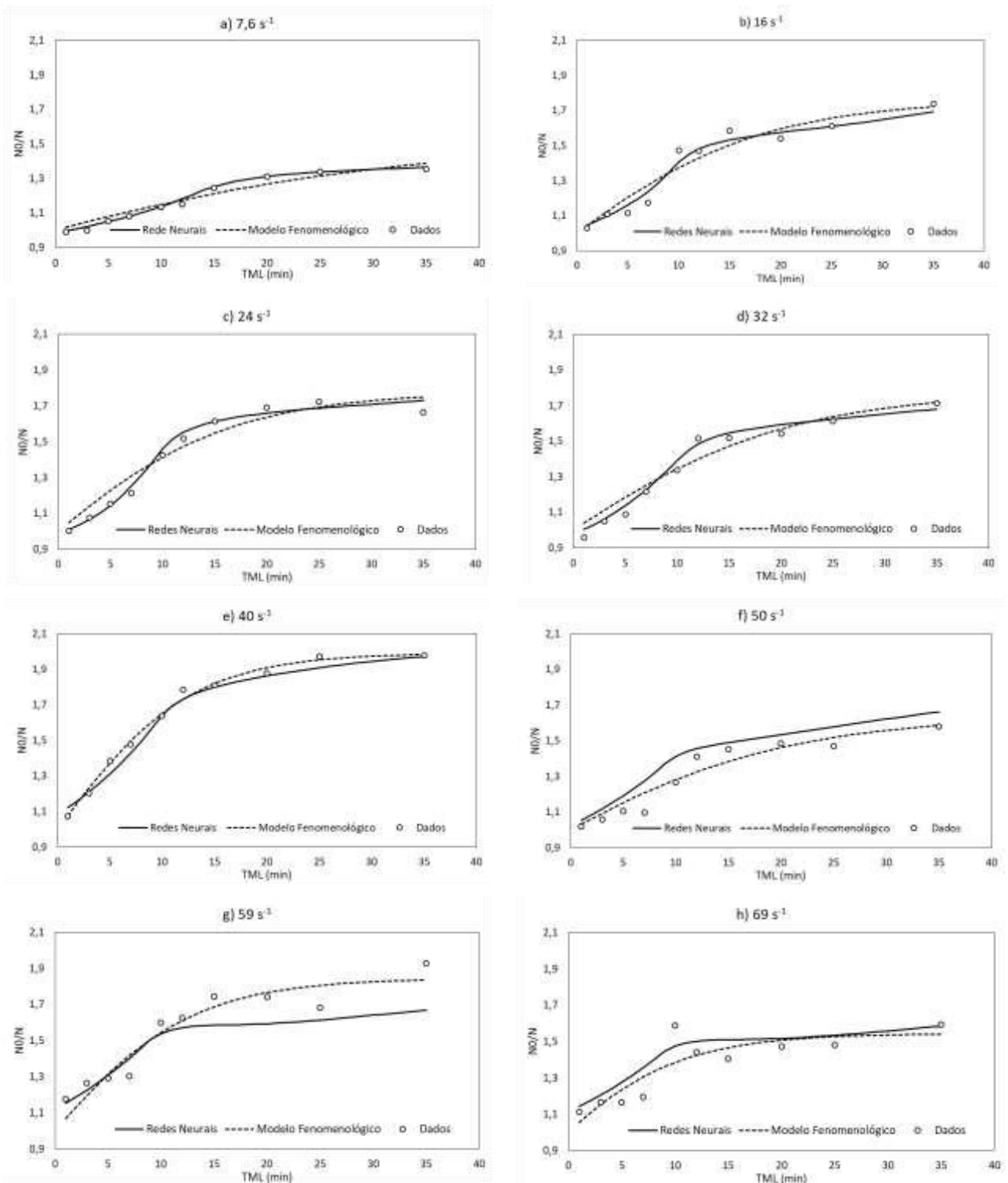
Hameed *et al.* (2016) observaram em seu estudo que para tempos acima de 10 min (até 100 min) não houve melhora na remoção de turbidez das águas residuárias municipais utilizando coagulante natural. Esse comportamento foi associado ao mecanismo de floculação em ponte para o coagulante tanino, gerando flocos mais fortes. Semelhantemente, no estudo de Justina *et al.* (2018), nenhuma melhora na remoção de turbidez usando tanino foi percebida para longos tempos de floculação no tratamento de efluente de laticínios. Fato atribuído pelos autores a uma menor propensão de quebra dos flocos (mais estável) formados a partir da desestabilização das partículas pelo tanino, mesmo em maiores gradientes de velocidade.

Para o gradiente de velocidade de 69 s^{-1} (Figura 2h) houve um aumento no valor da turbidez remanescente durante o experimento, comportamento este que pode ser justificado pela quebra dos flocos, causada tanto por forças de cisalhamento sobre a superfície dos flocos quanto pela fragmentação dos flocos devido às forças agindo contrariamente umas às outras em lados opostos do floco (Hameed *et al.*, 2016; Justina *et al.*, 2018).

Na Figura 3(a-h) para o coagulante Cloreto Férrico, se observa que nos tempos de floculação entre 25 e 35 min houve uma tendência de estabilização da floculação (equilíbrio da razão N_0/N) em relação ao valor do gradiente de velocidade. Em geral, maiores valores do gradiente de velocidade (69 s^{-1}) e do tempo de floculação resultam em uma intensificação do aumento da turbidez remanescente no efluente, visto que a taxa de encontros entre os agregados aumenta, o que contribui com a quebra dos flocos formados, prejudicando o desempenho do processo de floculação.

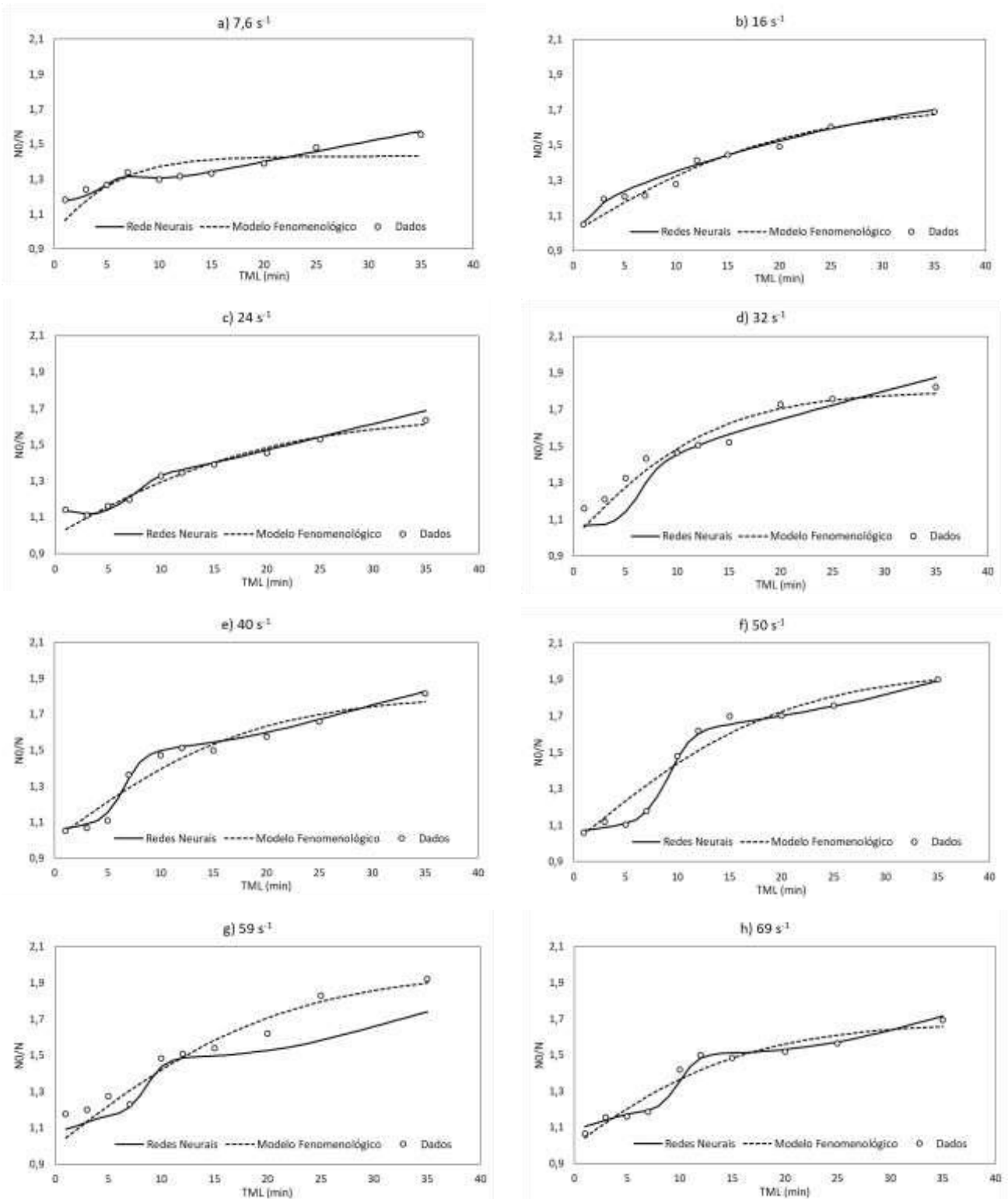
Comparando as modelagens matemáticas obtidas (Figuras 2 e 3) pelo emprego do modelo de RNAs com o modelo fenomenológico, se observa que a RNA foi capaz de simular e prever melhor o comportamento da cinética de floculação do efluente, corroborando com os menores valores de SSE (Tabela 1).

Figura 2. Razão turbidez inicial e remanescente em função do tempo de floculação (mistura lenta) para os diferentes gradientes de velocidade utilizando o coagulante natural Tanfloc SH®.



Fonte: Autoria própria.

Figura 3. Razão turbidez inicial e remanescente em função do tempo de floculação (mistura lenta) para os diferentes gradientes de velocidade utilizando o coagulante inorgânico Cloreto Férrico.



Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 1 é apresentado para a cinética de floculação utilizando o coagulante Tanfloc SH[®] e Cloreto Férrico, o coeficiente de determinação (R^2) e a Soma dos Quadrados dos Residuais (SSE) obtidos para o modelo fenomenológico e o modelo de redes neurais artificiais, em diferentes gradientes de velocidade.

Tabela 1. Análise estatística dos modelos matemáticos aplicados a cinética de floculação usando diferentes coagulantes e gradientes de velocidade

Gradiente de velocidade (s^{-1})	Tanfloc SH [®]				Cloreto Férrico			
	Modelo fenomenológico		Modelo de redes neurais artificiais		Modelo fenomenológico		Modelo de redes neurais artificiais	
	R ²	SSE	R ²	SSE	R ²	SSE	R ²	SSE
7,6	0,9618	0,0096	0,9938	0,0016	0,6321	0,0545	0,9808	0,0028
16	0,9310	0,0427	0,9749	0,0177	0,9655	0,0152	0,9708	0,0138
24	0,9584	0,0392	0,9853	0,0111	0,9643	0,0148	0,9964	0,0040
32	0,9568	0,0376	0,9873	0,0132	0,9533	0,0328	0,9502	0,0906
40	0,9938	0,0060	0,9877	0,0171	0,9390	0,0382	0,9944	0,0070
50	0,9303	0,0308	0,9469	0,0895	0,9360	0,0626	0,9972	0,0036
59	0,9065	0,0614	0,9115	0,1359	0,9472	0,0458	0,9382	0,1303
69	0,7665	0,0721	0,8449	0,0730	0,9394	0,0252	0,9809	0,0081

Fonte: Autoria própria.

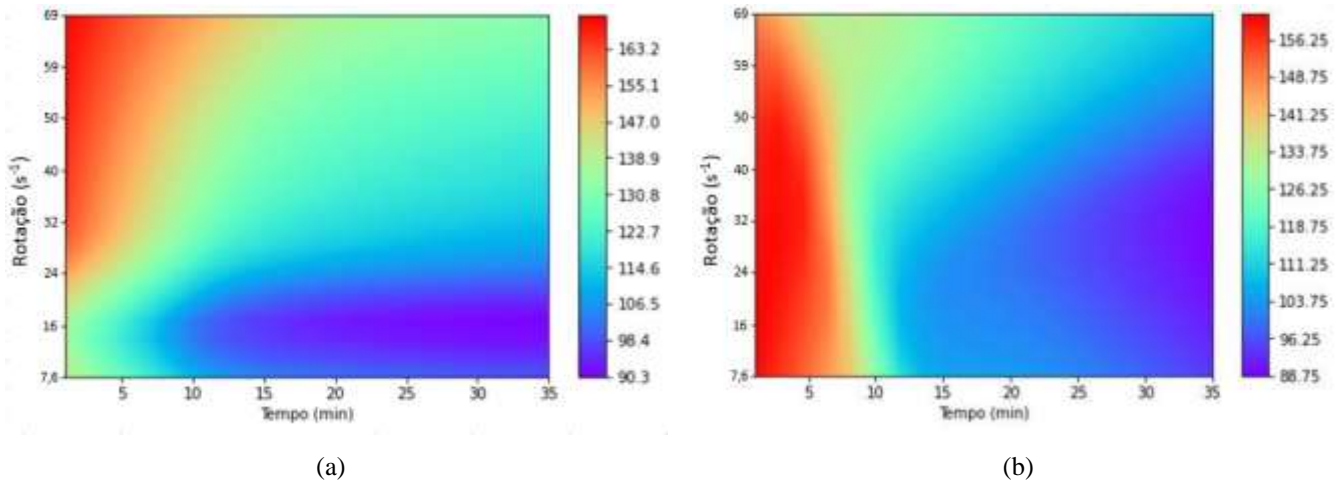
Os resultados mostraram (Tabela 1) uma alta confiabilidade no ajuste dos dados experimentais pelos dois modelos (R^2 entre 0,91 e 0,99), exceto o gradiente de velocidade de $7,6 s^{-1}$ para o modelo fenomenológico usando Cloreto Férrico ($R^2 = 0,6321$), e de $69 s^{-1}$ para ambos os modelos usando o Tanfloc SH[®] ($R^2 = 0,7665$ e $0,8449$).

Para o Cloreto Férrico, o modelo de RNA diferentemente do modelo fenomenológico, representou adequadamente os dados experimentais cinéticos de floculação para o gradiente de velocidade de $7,6 s^{-1}$, apresentando um menor valor para a função objetivo ($SSE = 0,0028$) e maior coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9808$). Na cinética de floculação usando o coagulante Tanfloc SH[®] os dois modelos apresentaram dificuldade no ajuste dos dados para o gradiente de velocidade de $69s^{-1}$, para o qual a quebra dos flocos pode ser mais frequente, o que gera resultados mais aleatórios para determinados tempos de mistura lenta.

De modo geral, a programação em RNA foi capaz de descrever melhor os dados cinéticos experimentais comparado ao modelo fenomenológico. Portanto, as RNAs podem ser consideradas um modelo alternativo para prever os dados em processos de tratamento envolvendo a cinética de floculação. As redes neurais artificiais permitiram a representação de malhas, considerando a turbidez inicial como 170 NTU, variando o tempo de floculação e o gradiente de velocidade, o que resultou, nos valores de turbidez remanescente para cada ponto em específico, conforme apresentado na Figura 4(a) e 4(b) para o coagulante Tanfloc SH[®] e Cloreto Férrico, respectivamente.

A condição em que se observa nas malhas um menor valor de turbidez remanescente é no gradiente de velocidade de $16 s^{-1}$ e no tempo de mistura lenta de 20 min para o coagulante Tanfloc SH[®] (Figura 4a) e de $24 s^{-1}$ e 30 min para o coagulante Cloreto Férrico (Figura 4b). Em tempos maiores que os mencionados não se nota melhora na diminuição do parâmetro turbidez. Os valores dos coeficientes de agregação (K_A) e ruptura (K_B) dos flocos foram calculados para cada coagulante e cada gradiente de velocidade por meio da ferramenta *Solver*, e podem ser visualizados na Tabela 2.

Figura 4. Valor da turbidez (NTU) remanescente em relação ao gradiente de velocidade e ao tempo de floculação utilizando: (a) Tanfloc SH[®]; (b) Cloreto Férrico.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 2. Coeficientes de agregação e ruptura para a cinética de floculação usando o coagulante Tanfloc SH[®] e Cloreto Férrico.

Gradiente de velocidade (s ⁻¹)	Tanfloc SH [®]		Cloreto Férrico	
	K _A (adimensional)	K _B (s)	K _A (adimensional)	K _B (s)
7,6	0,14172	0,27866	0,68553	1,43719
16	0,19860	0,22552	0,17326	0,20018
24	0,16530	0,13949	0,12590	0,11314
32	0,10534	0,07112	0,15925	0,10613
40	0,15670	0,07874	0,09973	0,05502
50	0,07053	0,03680	0,08356	0,03654
59	0,11001	0,04473	0,06851	0,02603
69	0,10307	0,04453	0,07134	0,02821

Fonte: Autoria própria.

Os resultados (Tabela 2) mostram que o coagulante Tanfloc SH[®] comparado ao Cloreto Férrico apresentou os maiores valores de K_A e K_B em quase todos os gradientes de velocidade, o que sugere a formação de flocos mais fortes e estáveis. A menor variação entre o valor de coeficiente de agregação (K_A) e de ruptura (K_B) dos flocos para a cinética de floculação utilizando o coagulante Tanfloc SH[®] e o Cloreto Férrico ocorreu para o gradiente de velocidade de 16 s⁻¹ e 24 s⁻¹, respectivamente.

De acordo com Jarvis *et al.* (2005) o crescimento dos flocos é finito e atinge um tamanho em estado estacionário para uma dada condição de cisalhamento, em que a taxa de agregação é o equilíbrio entre a formação e ruptura dos agregados. Logo, é esperado um valor de gradiente de velocidade que favoreça essa formação e distribuição dos flocos no processo de floculação. A partir de 24 s⁻¹ e 32 s⁻¹, se observa uma considerável diminuição no valor deste coeficiente para o Tanfloc SH[®] e o Cloreto Férrico, respectivamente (Tabela 2). Observou-se nos experimentos que, ao utilizar gradientes de velocidade maiores, foi formado um número maior de flocos e de tamanhos menores, quando comparados aos gradientes de velocidade

iniciais ($< 24 \text{ s}^{-1}$), fato associado a quebra dos flocos previamente formados no efluente. Como apresentado por Richter (2009), para considerar um processo de sedimentação como adequado, o valor do coeficiente de agregação (K_A) deve ser superior à 10^{-4} , apresentando maior facilidade de agregação dos flocos, como foi o caso dos dois coagulantes avaliados.

Segundo Di Bernardo *et al.* (2005), a comparação dos valores dos coeficientes K_A e K_B com outros sistemas deve ser evitada, ainda que envolvendo os mesmos coagulantes. Cada sistema apresenta características físico-químicas específicas, com diferenciados níveis de desestabilização das partículas coloidais e de agitação da mistura.

Sendo assim, para a continuidade de novos estudos, sugere-se a análise de maiores e diferentes tempos de sedimentação, para avaliar a variação do coeficiente de agregação (K_A), bem como, maiores gradientes de velocidade, para analisar o comportamento do coeficiente de ruptura (K_B).

4. Conclusão

Os resultados obtidos auxiliam no entendimento do fenômeno e do processo de floculação, etapa primordial para o desempenho satisfatório de sistemas de tratamento de efluentes. A determinação dos coeficientes de agregação e de ruptura a partir dos dados cinéticos de floculação se mostraram parâmetros importantes e característicos do coagulante para o tratamento do efluente do frigorífico de peixes. O Tanfloc SH[®] apresentou como melhores condições experimentais o gradiente de velocidade de 16 s^{-1} e 20 min, e o Cloreto Férrico, de 24 s^{-1} e 30 min. A programação em RNAs apresentou boa representatividade dos dados superando o modelo fenomenológico, podendo ser considerado um modelo de otimização numérica promissor para esse tipo de processo de tratamento de efluentes.

Referências

- Alexandre, V. M. F., Valente, A. M., Cammarota, M. C. & Freire, D. M. (2011). Performance of anaerobic bioreactor treating fish-processing plant wastewater pre-hydrolyzed with a solid enzyme pool. *Renewable Energy*, 36, 3439-3444. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.05.024>
- Argaman, Y. & Kaufman, W. (1970). Turbulence and Flocculation. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 96, 223-241. <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0001073>
- Beltrán-Heredia, J. & Sánchez-Martín, J. (2009). Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant agent. *Desalination*, 249(1), 353-358. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.01.039>
- Bergamasco, R., Konradt-Moraes, L. C., Vieira, M. F., Fagundes-Klen, M.R. & Vieira, A. M. S. (2011). Performance of a coagulation-ultrafiltration hybrid process for water supply treatment. *Chemical Engineering Journal*, 166(2), 483-489. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.076>
- Bruce, P. & Bruce, A. (2019). *Estatística Prática para Cientistas de Dados*. 1ed. Rio de Janeiro, Brasil: Atlas Books.
- Bueno, C. M., Alvim, I. D., Koberstein, T. C. R. D.; Portella, M. C. & Grosso, C. (2011). Produção de gelatina de pele de tilápia e sua utilização para obtenção de micropartículas contendo óleo de salmão. *Brazilian Journal of Food Technology*, 14(1), 65-73. 10.4260/BJFT2011140100009
- Bustillo-Lecompte, C. F. & Mehrvar, M. (2015). Slaughterhouse wastewater characteristics, treatment, and management in the meat processing industry: A review on trends and advances. *Journal of Environmental Management*, 161, 287-302. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.07.008>
- Campos, E. G. P. (2020). Tratamento de efluente do processamento de peixe utilizando coagulação/sedimentação e flotação. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, PR, Brasil.
- Calegari, L., Lopes, P. J. G., Oliveira, E., Gatto, D. A. & Stangerlin, D. M. (2016). Quantificação de taninos nas cascas de jurema-preta e acácia-negra. *Pesquisa Florestal Brasileira*, 36(85), 61-69. 10.4336/2016.pfb.36.85.986.
- Cristovão, R. O., Botelho, C. M., Martins, R. & Boaventura, R. A. R. (2012). Chemical and biological treatment of fish canning wastewaters. *International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics*, 2(4), 237-242. 10.7763/IJBBB.2012.V2.108
- Cristovão, R. O., Botelho, C. M., Martins, R. J. E., Loureiro, J. M. & Boaventura, R. A. R. (2014). Primary treatment optimization of a fish canning wastewater from a Portuguese plant. *Water Resources and Industry*, 6, 51-63. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2014.07.002>
- Di Bernardo, L., Botari, A. & Sabogal-Paz, L. P. (2005). Uso de modelação matemática para projeto de câmaras mecanizadas de floculação em série em estações de tratamento de água. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 10(1), 82-90. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522005000100010>
- Faceli, K., Lorena, A., Gama, J. & Carvalho, A. (2011). *Inteligência Artificial: Uma Abordagem de Aprendizado de Máquina*. 2ed. Rio de Janeiro, Brasil: LTC.

- Géron, A. (2019). *Mãos à Obra: Aprendizado de Máquina com Scikit-Learn & TensorFlow: Conceitos, Ferramentas e Técnicas para a Construção de Sistemas Inteligentes*. 1ed. Rio de Janeiro, Brasil: Atlas Books.
- Hameed, Y. T., Idris, A., Hussain, S. A. & Abdullah, N. (2016). A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater: Chemical composition, performance assessment compared to Polyaluminum chloride, and application in a pilot plant. *Journal of Environmental Management*, 184, 494-503. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.033>
- Harrison, M. (2020). *Machine Learning Guia de Referência Rápida: Trabalhando com dados estruturados em Python*. 1ed. São Paulo, Brasil: Editora Novatec.
- Jarvis, P., Jefferson, B., Gregory, J. O. H. N. & Parsons, S. A. (2005). A review of floc strength and breakage. *Water Research*, 39(14), 3121–3137. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.022>
- Justina, M. D., Muniz, B. R. B., Bröring, M. M., Costa, V. J. & Skoronski, E. (2018). Using vegetable tannin and polyaluminium chloride as coagulants for dairy wastewater treatment: A comparative study. *Journal of Water Process Engineering*, 25, 173-181. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.08.001>
- Konieczny, P., Uchman, W. & Kufel, B. (2005). Effective use of ferric sulfate in treatment of different food industry wastewater. *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*, 4(1), 123-132. http://www.food.actapol.net/issue1/volume/12_1_2005.pdf
- Letterman, R. D., Amirtharajah, A. & O'Melia, C. R. (1999). Coagulation and Flocculation. In: Letterman, R.D. (Ed). *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*. 5ed. New York, United States: McGraw-Hill, p. 6.52 – 6.54, 6.57.
- Ludermir, T. B. (2021). Inteligência Artificial e Aprendizado de Máquina: estado atual e tendências. *Estudos Avançados*, 35, 85-94. [10.1590/s0103-4014.2021.35101.007](https://doi.org/10.1590/s0103-4014.2021.35101.007)
- Mahesh, B. (2020). Machine Learning Algorithms - A Review. *International Journal of Science and Research*, 9(1), 381-386. [10.21275/ART20203995](https://doi.org/10.21275/ART20203995)
- Na, J., Ren, X., Shang, C. & Guo, Y. (2012). Adaptive neural network predictive control for nonlinear pure feedback systems with input delay. *Journal of Process Control*, 22(1), 194-206. <https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2011.09.003>
- Oladoja, N. A. (2015). Headway on natural polymeric coagulants in water and wastewater treatment operations. *Journal of Water Process Engineering*, 6, 174–192. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.04.004>
- Ribeiro, J. V. M., Andrade, P. V. & Reis, A. G. (2019). Moringa oleifera seed as a natural coagulant to treat low-turbidity water by in-line filtration. *Revista Ambiente & Água*, 14(6), 1-9. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2442>
- Richter, C. A. (2009). *Água: métodos e tecnologia de tratamento*. 1ed. São Paulo, Brasil: Editora Blucher.
- Russo, A. C., Pimentel, M. A. S. & Hems, P. S. (2020). Emprego do monitoramento contínuo da floculação no controle de parâmetros de tratabilidade de água. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 25(3), 501-507. [10.1590/S1413-4152202018428](https://doi.org/10.1590/S1413-4152202018428)
- Sekiou, F. & Kellil, A. (2009). Effect of organic and mineral matters on kinetic and performance of flocculation. *Desalination*, 249(2), 891-894. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.019>
- Seneda, R. M., Garcia, G. F. & Reis, A. G. D. (2021). Cinética da floculação: um estudo comparativo no uso do cloreto de polialumínio com alta e baixa basicidade e o sulfato de alumínio. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 26(2), 283-290. <https://doi.org/10.1590/S1413-415220190297>
- Souza, M. A. D., Chaguri, M. P., Castelini, F. R., Lucas Junior, J. D. & Vidotti, R. M. (2012). Anaerobic bio-digestion of concentrate obtained in the process of ultrafiltration of effluents from tilapia processing unit. *Revista Brasileira de Zootecnia*, 41(2), 242-248. <https://doi.org/10.1590/S1516-35982012000200002>
- Teh, C. Y., Budiman, P. M., Shak, K. P. Y. & Wu, T. Y. (2016). Recent advancement of coagulation–flocculation and its application in wastewater treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(16), 4363-4389. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04703>
- Yin, C. Y. (2010). Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment. *Process Biochemistry*, 45(9), 1437–1444. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2010.05.030>