



ANÁLISE DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO DE
COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO PARA CLARIFICAÇÃO DE ÁGUA
SUPERFICIAL

Bruno da Silva Gonçalves Alves

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges
Fabiana Valéria da Fonseca

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2019

ANÁLISE DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO DE
COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO PARA CLARIFICAÇÃO DE ÁGUA
SUPERFICIAL

Bruno da Silva Gonçalves Alves

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Cristiano Piacsek Borges, Dsc.

Prof. Fabiana Valéria da Fonseca, Dsc.

Prof. Maurício Bezerra de Souza Jr, Dsc.

Dra. Ana Claudia Cerqueira, Dsc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
FEVEREIRO DE 2019

Alves, Bruno da Silva Gonçalves

Análise das variáveis do processo de coagulação-floculação para clarificação de água superficial/Bruno da Silva Gonçalves Alves. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XVI, 94 p. 29,7cm.

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Fabiana Valéria da Fonseca

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 84 – 94.

1. Coagulação.
2. Rede neuronal artificial.
3. Modelagem. I. Borges, Cristiano Piacsek *et al.*
II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Dedico esta dissertação os meus
pais por todo apoio e incentivo
durante minha trajetória.*

Agradecimentos

Aos meus pais e minha irmã por todo o apoio, compreensão, carinho e incentivo para que eu alcançasse meus objetivos. Sem a ajuda e o suporte de vocês, isso não seria possível.

À minha namorada, Thais, pelo companheirismo, por me aturar durante todas as dificuldades que surgiam ao longo dessa jornada e estar sempre ao meu lado com muito carinho.

Aos meus orientadores, Prof. Cristiano e Profa. Fabiana, por toda a exigência, incentivo e auxílio durante essa jornada, sempre buscar o aperfeiçoamento acadêmico e intelectual.

Aos meus colegas da turma de 2018 do PEQ por me proporcionarem todo o apoio e bons momentos durante essa árdua trajetória.

Aos amigos do Laboratório PAM por me acompanharem desde a graduação. Aprendi muito com todos. Em especial a Gisele, Amanda, Aline, Marcos, Omayra, Bruno, Sara, Cátia e Bob, pelo convívio diário, pelas conversas, cafés e ajudas.

Ao pessoal do LABTARE por todo auxílio prestado e momentos de descontração.

À CAPES e à Petrobras, pelo suporte financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ANÁLISE DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO PARA CLARIFICAÇÃO DE ÁGUA SUPERFICIAL

Bruno da Silva Gonçalves Alves

Fevereiro/2019

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges
Fabiana Valéria da Fonseca

Programa: Engenharia Química

O processo de coagulação-floculação é amplamente utilizado para a clarificação de águas superficiais. Quando usando coagulantes metálicos a base de alumínio deve-se levar em conta a concentração residual desse metal. Busca-se reduzir a presença de alumínio na água tratada para evitar interferência com outros produtos utilizados nos processos ou, quando destina-se ao abastecimento, para evitar a contaminação da população. O uso modelagem da coagulação-floculação pode facilitar a compreensão do processo e auxiliar na determinação nas condições de operação. Neste trabalho foram desenvolvidos modelos empíricos para o processo de coagulação-floculação. O melhor modelo desenvolvido foi o de redes neurais artificiais e utilizou como variável de entrada a turbidez e absorvância em 254 nm da amostra bruta, pH de coagulação e dosagem de coagulante, como variável de saída foram utilizadas turbidez, absorvância em 254 nm e carbono orgânico dissolvido ao final do processo, assim como a concentração do alumínio residual. Para esse modelo obteve-se R^2 de 0,973 e MSE de 0,051, para o ajuste total dos dados. As saídas modeladas do processo podem apresentar sua minimização em condições de tratamentos distintos. Dessa forma, otimização multi-objetivo foi utilizada para determinação das condições de pH e dosagem de coagulante que minimizam diferentes objetivos do processo. Apesar do baixo número de dados de treinamento, pelos experimentos de confirmação verificou-se que o modelo apresenta boa capacidade de predição para a turbidez, absorvância em 254 nm e alumínio residual. Isso mostra que é possível determinar de forma rápida as condições de operação do processo de coagulação-floculação.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

VARIABLE ANALISES OF COAGULATION-FLOCCULATION PROCESS FOR CLARIFICATION OF SURFACE WATER

Bruno da Silva Gonçalves Alves

February/2019

Advisors: Cristiano Piacsek Borges
Fabiana Valéria da Fonseca

Department: Chemical Engineering

The coagulation-flocculation process is widely used for the clarification of surface water. When using aluminum based metal coagulants, the residual concentration of this metal should be taken into account. The use of coagulation-flocculation modeling can facilitate understanding of the process and assist in determining the operating conditions. In this work, we developed empiric models for the coagulation-flocculation. The best developed model used artificial neural networks, it was used as model inputs, turbidity and absorbance at 254 nm of the raw sample, coagulation pH and coagulant dosage. The model output were turbidity, absorbance at 254 nm, dissolved organic carbon, residual aluminum concentration at the end of the process. For this model, we obtained R^2 of 0.973 and MSE of 0.051 for the total adjustment of the data. The modeled outputs of the process may be minimized under different treatment conditions. Thus, multi-objective optimization was used to determine the pH and coagulant dosage conditions that minimize different process objectives. Despite the low number of training data, it was verified by the confirmatory experiments that the model has good predictability for turbidity, absorbance at 254 nm and residual aluminum. This shows that it is possible to quickly determine the operating conditions of the coagulation-flocculation process.

Sumário

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiii
Nomenclature	xv
1 Introdução	1
1.1 Objetivos	3
1.2 Organização da dissertação	3
2 Revisão Bibliográfica	5
2.1 Coagulação-floculação	5
2.1.1 Coloides e potencial zeta	6
2.1.2 Matéria orgânica natural	7
2.1.3 Mecanismos de coagulação	9
2.1.4 Agentes coagulantes	10
2.1.5 Floculação	12
2.1.6 Fatores que influenciam a coagulação-floculação	13
2.1.7 Controle do processo	15
2.1.8 Coagulação-floculação no tratamento de águas de superfície	16
2.2 Rede neuronal artificial	19
2.2.1 Conceitos fundamentais	20
2.2.2 Etapas para o desenvolvimento de RNA	23
2.2.3 Aplicações de RNA na coagulação-floculação	27
3 Materiais e métodos	30
3.1 Coleta das amostras	30
3.2 Agente coagulante	32
3.3 Agente floculante	32
3.4 Métodos analíticos	32
3.5 Teste de Jarros	33
3.6 Avaliação da influência das variáveis manipuláveis	34

3.7	Desenvolvimento dos modelos	35
3.7.1	Regressão linear multivariável	35
3.7.2	Redes neuronais artificiais	36
3.8	Expansão da malha experimental e modelos finais	38
3.9	Minimização das variáveis de saída	39
4	Resultados e Discussões	42
4.1	Influência das variáveis manipuláveis	42
4.2	Modelos de regressão linear multivariável	55
4.3	Redes Neuronais Artificiais	57
4.3.1	Extensão da matriz de experimentos	61
4.3.2	Influência das variáveis de entrada e análise dos modelos . . .	69
4.4	Determinação de pH e dosagem coagulante	76
4.4.1	Minimização da turbidez e alumínio residual	76
4.4.2	Minimização da UVA e concentração do alumínio residual . .	77
4.4.3	Minimização do COD e alumínio residual	79
4.5	Experimentos de confirmação	80
5	Conclusões e sugestões	82
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	83
	Referências Bibliográficas	84

Lista de Figuras

2.1	Dupla camada elétrica em volta de um colóide de carga negativa.	6
2.2	Molécula hipotética de ácido húmico com os principais grupos funcionais.	7
2.3	Representação esquemática de um neurônio artificial.	20
2.4	Rede neuronal <i>feedforward</i> com camada escondida e duas saídas.	22
2.5	Rede neuronal recorrente com camada escondida e duas saídas.	22
4.1	Diagrama de Pareto das variáveis estudadas para a turbidez na água tratada.	43
4.2	Diagrama de Pareto das variáveis estudadas para a concentração de alumínio residual na água tratada.	44
4.3	Relação entre os valores observados e os preditos pelo modelo estatístico para a concentração de alumínio residual.	45
4.4	Superfície de resposta prevista pelo modelo estatístico para a concentração de alumínio residual em função da concentração de coagulante e pH.	45
4.5	Diagrama de Pareto das variáveis estudadas para a turbidez na água tratada.	47
4.6	Relação entre os valores observados e os preditos pelo modelo estatístico para a turbidez na água tratada.	47
4.7	Superfície de resposta prevista pelo modelo estatístico para turbidez em função da concentração de coagulante e pH.	48
4.8	Diagrama de Pareto das variáveis estudadas para a concentração de alumínio residual na água tratada.	49
4.9	Relação entre os valores observados e os preditos pelo modelo estatístico para a concentração de alumínio residual. Amostra 4 com turbidez de entrada de 63 NTU.	49
4.10	Superfície de resposta prevista pelo modelo estatístico para a concentração de alumínio residual em função da concentração de coagulante e pH.	50

4.11	Diagrama de Pareto das variáveis estudadas para a turbidez da água tratada, onde Q representa a interação quadrático e L o linear.	51
4.12	Relação entre os valores observados e os preditos pelo modelo estatístico para a turbidez na água tratada.	52
4.13	Superfície de resposta prevista pelo modelo estatístico para a turbidez na água tratada em função da concentração de coagulante e pH.	53
4.14	Diagrama de Pareto das variáveis estudadas para a concentração de alumínio residual da água tratada, onde Q representa a interação quadrático e L o linear.	53
4.15	Relação entre os valores observados e os preditos pelo modelo estatístico para a concentração de alumínio residual.	54
4.16	Superfície de resposta prevista pelo modelo estatístico para a concentração de alumínio residual em função da concentração de coagulante e pH	54
4.17	Relação entre valores observados e preditos e histograma de resíduos dos modelos de regressão multivariável com interações lineares.	56
4.18	Coefficiente de determinação e MSE para a RNA Q1.	58
4.19	Relação entre valores observados e preditos e histograma de resíduos do Q1-6.	59
4.20	Gráficos de superfície do modelo Q1-6: (a) Turbidez e (b) Concentração de alumínio residual	60
4.21	Remoção de turbidez, UVA, COD e alumínio residual para dos experimentos 1 ao 10.	64
4.22	Remoção de turbidez, UVA, COD e alumínio residual para os experimentos 11 ao 20.	64
4.23	Remoção de turbidez, UVA, COD e alumínio residual nos experimentos 21 ao 25.	65
4.24	Remoção de turbidez, UVA, COD e alumínio residual nos experimentos 31 ao 40.	65
4.25	Remoção de turbidez, UVA, COD e alumínio residual nos experimentos 41 ao 50.	66
4.26	Remoção de turbidez, UVA, COD e alumínio residual nos experimentos 51 ao 60.	66
4.27	Remoção de turbidez, UVA, COD e alumínio residual nos experimentos de 61 ao 70.	67
4.28	Remoção de turbidez, UVA, COD e alumínio residual nos experimentos 71 ao 80.	67
4.29	Relação entre valores observados e preditos e histograma de resíduos do modelo Q10-8.	71

4.30	Gráficos de superfície do modelo Q10-8: (a) Turbidez e (b) Concentração de alumínio residual na água tratada	72
4.31	Gráficos de superfície do modelo Q10-8: (a)UVA e (b) COD na água tratada.	73
4.32	Frente de Pareto para otimização da turbidez final e alumínio residual.	76
4.33	Frente de Pareto para otimização da absorvância em 254 nm e alumínio residual.	78
4.34	Frente de Pareto para otimização de COD e alumínio residual.	79

Lista de Tabelas

2.1	Relação entre SUVA e remoção de COD no processo de coagulação. . .	9
2.2	Funções de ativação usualmente utilizadas	21
3.1	Amostras coletadas para estudo do processo de coagulação-floculação	31
3.2	Caracterização das amostras de água coletadas	31
3.4	Parâmetros físico-químicos e métodos analíticos adotados para caracte- rização do efluente.	33
3.5	Parâmetros fixos utilizados nos teste de jarros.	34
3.6	Intervalo das variáveis experimentais utilizadas no planejamento fa- torial completo	35
3.7	Intervalo das variáveis experimentais utilizadas no planejamento cen- tral composto	35
3.8	Dados estatísticos dos resultados experimentais utilizados nos mode- los preliminares.	36
3.9	Combinação das variáveis de entrada para o desenvolvimento dos mo- delos de RNA preliminares.	36
3.10	Parâmetros de configuração do desenvolvimento das redes MLP . . .	38
3.11	Faixa de pH, dosagem de coagulante e floculante para a expansão dos resultados experimentais.	39
3.12	Dados estatísticos dos resultados experimentais utilizados para o de- senvolvimento dos modelos finais.	39
3.13	Combinações das variáveis de entrada para desenvolvimento dos mo- delos.	40
4.1	Resultados do planejamento experimental utilizando a amostra 1. . .	43
4.2	Resultados do planejamento experimental utilizando a amostra 4. . .	46
4.3	Resultados do planejamento composto central utilizando a amostra 5.	51
4.4	Modelos de regressão linear multivariável.	55
4.5	Avaliação da influência das variáveis de entrada nos modelos por redes neurais artificiais.	58
4.6	Resultados do planejamento experimental completo	61

4.7	Resultados obtidos de coeficiente de determinação e erro quadrático médio para os modelos propostos.	69
4.8	Sumário dos modelos de RNA para processo direto e inverso de coagulação-floculação da literatura.	75
4.9	Variáveis de decisão do processo correspondentes a cada uma das soluções ótimas de Pareto, buscando a minimização da turbidez e alumínio residual.	77
4.10	Variáveis de decisão do processo correspondentes a cada uma das soluções ótimas de Pareto, buscando a minimização da absorvância em 254 nm e alumínio residual.	78
4.11	Variáveis de decisão do processo correspondentes a cada uma das soluções ótimas de Pareto, buscando a minimização do carbono orgânico dissolvido e alumínio residual.	80
4.12	Resultados experimentos adicionais para confirmação da qualidade de predição do modelo.	80
4.13	Coeficiente de determinação para os experimentos de confirmação. . .	81

Nomenclature

Abreviaturas

Alum	Alumínio residual
ANFIS	Sistema de Inferência Adaptativo Neuro-Fuzzy
Coag	Dosagem de coagulante
COD	Carbono orgânico dissolvido
DBP	Coproducto de desinfecção
Exp	Experimento
Floc	Dosagem de floculante
GA	Algoritmo genético
GRNN	Rede neuronal de regressão geral
MLP	Rede perceptron multicamada
MM	Massa molar
MON	Matéria orgânica natural
PAC	Policloreto de alumínio
RBF	Rede de base radial
RNA	Rede neuronais artificiais
RPM	Rotação por minuto
SA	<i>Simuleted annealing</i>
SCD	<i>Streaming current detector</i>
SOM	<i>Self-organizing maps</i>

Turb	Turbidez
UVA	Absorbancia do ultra-violeta em 254nm
Vel	Velocidade de mistura lenta

Subscrito

<i>b</i>	Bruto
<i>t</i>	Tratada
<i>all</i>	Total

Símbolos

<i>MAE</i>	Somatório dos erros médios absolutos
<i>MSE</i>	Somatório dos erros quadráticos médios
<i>R</i>	Coefficiente de correlação
<i>R</i> ²	Coefficiente de determinação
<i>SSE</i>	Somatório dos erros quadráticos

Capítulo 1

Introdução

O tratamento de água para o uso industrial ou consumo humano deve passar por tratamento adequado para atingir os parâmetros de qualidades exigidos. Com o aumento da poluição dos corpos hídricos e padrões de qualidade mais exigentes, os processos de tratamento de água devem apresentar alta eficiência e estabilidade na qualidade final da água tratada.

No setor industrial a utilização de água pode ser intensa, como em refinarias de petróleo, usinas de álcool e açúcar, termoelétricas, siderúrgicas, entre outras. Para a utilização em processos industriais a água deve apresentar parâmetros prefixados, levando a necessidade da presença de estações de tratamento de água. A variação na qualidade da água, principalmente quando a captação ocorrem em rios ou lagos, pode ser frequente e sazonal. Esta situação impõe que os processos de tratamento sejam facilmente adaptados as variações da água bruta.

Devido às suas diferentes utilizações, são exigidas distintos graus de qualidade. Apesar das diferentes exigências, um processo de tratamento comumente utilizado é o de coagulação-floculação pois promove redução da turbidez, matéria orgânica natural e outros poluentes.

O processo consiste de duas etapas: mistura rápida para dispersão do coagulante e a floculação que promove a aglomeração de pequena partículas em flocos maiores [68]. Comumente são utilizados coagulantes a base de alumínio ou ferro, pois estes desempenham importante papel na neutralização da carga superficial de partículas suspensas e coloidais [37]. A neutralização de cargas superficiais das partículas dispersas, facilita a etapa de aglomeração e sedimentação dos flocos formados. Durante a sedimentação há o arraste de sólidos suspensos, o que promove a clarificação da água. Esse processo é de fácil operação, projeto e baixo consumo de energia [68],

mas apresenta custos de operação relativamente altos pela necessidade da adição contínua de compostos químicos [31].

O controle operação é feito a partir da determinação da dosagem ótima de coagulante. Esta dosagem minimiza o consumo deste insumo, pois maximiza a desestabilização das partículas, o que leva a uma maior eficiência do processo [14], além de gerar uma baixa concentração de alumínio residual. Em geral, há a necessidade de reduzir a presença de alumínio na água tratada para evitar interferência com outros produtos utilizados nos processos ou, quando destina-se ao abastecimento, para evitar a contaminação da população. Usualmente, a dosagem de coagulante é estipulada a partir de testes de jarros. Esses são realizados em laboratório e consistem das mesmas etapas em escala industrial, mistura rápida, lenta e decantação.

O teste de jarros é uma operação que demanda de tempo, sendo muitas vezes realizado quando a qualidade final da água não atinge os parâmetros desejados [42]. Dessa forma, é considerada ineficiente para controle em tempo real do processo [59]. Principalmente quando a qualidade da água a ser tratada varia rapidamente ao longo do tempo [86], como acontece na temporada de chuvas.

Uma alternativa para superar as limitações do teste de jarros para determinação da dosagem ótima de coagulante é o desenvolvimento de modelos matemáticos para modelagem do processo ou a da dosagem de coagulante necessária. Entretanto, devido à complexidade e não-linearidade do processo de coagulação-floculação [30] modelos fenomenológicos são difíceis de serem desenvolvidos.

Por isso, modelos empíricos baseados em regressão multivariável, redes neurais artificiais e lógica fuzzy [59] vêm sendo utilizados para avaliar a relação entre diversos parâmetros de entrada e saída do processo. O desenvolvimento de modelos que consigam representar adequadamente as condições do processo possibilita estimar a dosagem de coagulante mais próximas das condições ideais, sem a necessidade de ensaios em laboratório para atingir a qualidade requerida para a água.

Os modelos encontrados na literatura são baseados em parâmetros físico-químicos da água bruta, como: pH, turbidez, temperatura, condutividade, cor, alcalinidade, dureza e absorbância em 254 nm (UVA, do inglês *ultraviolet absorbance*) [30, 54, 59, 68, 73]. Enquanto as variáveis de saída podem ser a dosagem de coagulante ou parâmetros de qualidade da água.

1.1 Objetivos

Este estudo tem como objetivo compreender como ajustar as variáveis de processo de coagulação-floculação em função das características da água bruta e avaliar a possibilidade da utilização de modelos empíricos para o controle da qualidade da água tratada. Como objetivos específicos tem-se:

- Avaliar a influência das variáveis manipuláveis na qualidade final do efluente;
- Desenvolver modelos empíricos que representem o processo de coagulação-floculação a partir de resultados experimentais;
- Avaliar a influência da variação nas características da água bruta sobre a qualidade da água tratada e verificar a capacidade de predição dos modelos empíricos desenvolvidos;
- Investigar a ocorrência de efeitos antagônicos das variáveis manipuláveis sobre os parâmetros que devem ser controlados na água tratada.

1.2 Organização da dissertação

Este trabalho é organizado em seis capítulos independentes, incluindo esta breve introdução. Dando sequência, no Capítulo 2 é apresentada uma revisão da literatura do processo de coagulação-floculação, abordando seus fundamentos, mecanismos, fatores que influenciam o processo e trabalhos recentes que apresentam preocupação quando a remoção de matéria orgânica, a concentração de alumínio residual e controle da dosagem de coagulante. Além disso, apresenta-se uma revisão sobre técnicas de modelagem para o processo de coagulação-floculação. São apresentados os principais trabalhos encontrados na literatura. Os conceitos fundamentais e etapas necessárias para o desenvolvimento dos modelos são discutidos, com ênfase em redes neurais artificiais (RNA). Esta técnica de modelagem foi considerada com a mais promissora para o processo de coagulação-floculação, sendo discutida mais detalhadamente.

No capítulo 3 são descritos os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento da parte experimental e computacional deste trabalho.

O capítulo 4 traz os principais resultados obtidos. Inicialmente apresentam-se os resultados dos planejamentos experimentais, onde buscou-se avaliar a influência das

variáveis manipuláveis do processo nas variáveis de saída. Posteriormente, com a adição de novos parâmetros e mudança na metodologia de obtenção de dados, novos modelos de RNA são avaliados, onde a partir desde é feita uma etapa de otimização para determinar a melhor dosagem de coagulante.

Na conclusão, capítulo 5, os aspectos mais relevantes da dissertação são revisados, sendo destacadas as principais conclusões e contribuições. Sugestões para trabalhos futuros também foram propostas. Ao fim, são apresentadas as referências bibliográficas que foram utilizadas para fundamentar este trabalho.

Esta pesquisa foi realizada no Laboratório de Processos de Separação por Membranas e Polímeros (PAM) do Programa de Engenharia Química (PEQ) e no Laboratório de Tratamento de Águas e Reuso de Efluentes (Labtare) da Escola de Química (EQ), ambos pertencentes à Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Coagulação-floculação

Águas superficiais apresentam em sua composição diversos constituintes, como sólidos suspensos e coloidais, compostos orgânicos dissolvidos e outros. Por conta desses constituintes, a utilização direta dessas águas podem causar diversos problemas aos processos industriais, assim como, à saúde. Dessa forma, diversos tratamentos podem ser aplicados para a remoção ou redução desses constituintes.

O processo de coagulação-floculação é amplamente utilizados em estações de tratamento de água. Esses processos têm sido utilizado para redução de turbidez, cor e patógenos. Ultimamente, também utilizam-se estes processos para a remoção de matéria orgânica natural de águas [16]. Isto se deve ao fato de na etapa de desinfecção, a matéria orgânica natural pode reagir com cloro e formar subprodutos prejudiciais a saúde [47, 61, 63].

A coagulação-floculação são processos distintos que muitas vezes são utilizados de forma ambígua. Entretanto, o processo de coagulação consiste na desestabilização de coloides e outras finas partículas, que então conseguem se aproximar e aglomerar [31]. Enquanto a floculação descreve o processo do aumento de colisão entre as partículas desestabilizadas, formando agregados maiores [68]. Esses serão removidos posteriormente por sedimentação, flotação ou filtração [31].

Nesse tópico serão discutidos princípios que envolvem o processo de coagulação-floculação para a clarificação de águas superficiais, no qual são abordados fundamentos como o comportamento de coloides e sua estabilidade, a matéria orgânica natural, mecanismos de coagulação, coagulantes metálicos, os fatores que influen-

ciam a coagulação.

2.1.1 Coloides e potencial zeta

Coloides são pequenas partículas que apresentam elevada área superficial. Essas partículas possuem tamanho na faixa de 0,01 à 1 μm e, devido ao seu tamanho e massa serem pequenos, o efeito de forças gravitacionais tendem a ser negligenciáveis [31, 68]. Por conta da presença de grupos funcionais como, -OH, -COOH, e -NH₂ [64] e em função do pH do meio, os coloides adquirem carga. Outras formas de adquirirem carga são por adsorção de íons da água na superfície e pela deficiência ou reposição de íons na estrutura [31].

Quando em solução, íons de cargas oposta são atraídos para a superfície do coloide. Esses íons formam uma camada compacta, conhecida como camada de Stern, que é mantida por forças de van der Waals ou eletrostáticas [68]. A nova camada de íons irá atrair novos íons de carga oposta, formando a camada difusa. O conjunto formado pela camada de Stern e difusa, em torno da carga da partícula, é chamado de dupla camada elétrica, esquema ilustrado na Figura 2.1. O potencial da camada difusa é chamado de potencial zeta e fornece valores aproximados da carga na superfície da partícula e quanto maior o potencial, maior são as forças de repulsão e mais estável é o coloide [64].

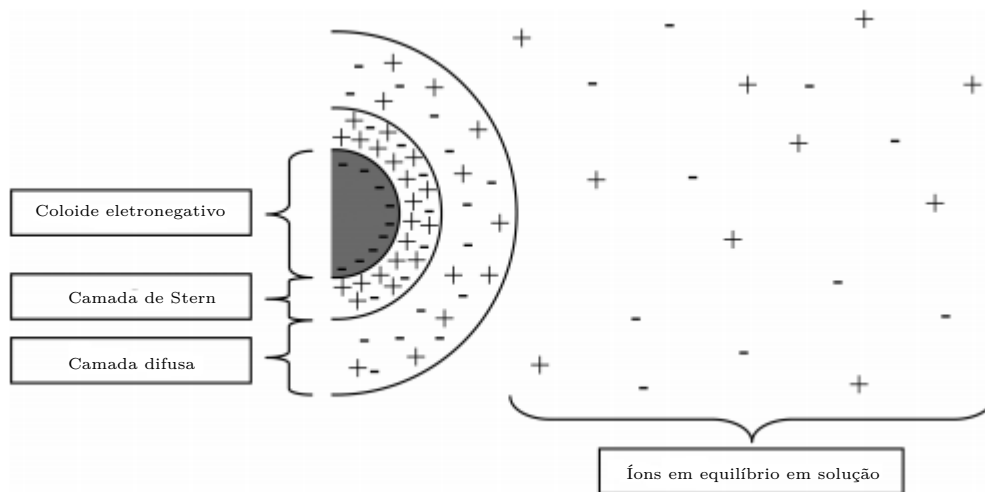


Figura 2.1: Dupla camada elétrica em volta de um coloide de carga negativa. Adaptado de TEH *et al.* [68]

Apesar de sistemas coloidais apresentarem carga líquida neutra, a maioria dos coloides presentes em água apresentam carga negativa [31]. Os coloides geralmente possuem potencial zeta entre -5 e -40 mV devido a presença de grupos funcionais em sua superfície [16, 68]. Por conta das forças de repulsão eletrostática e o efeito das

forças gravitacionais negligenciáveis, os coloides permanecem dispersos e estáveis em solução. Para remover estas partículas é necessário promover sua desestabilização desse sistema. Quatro mecanismos podem ser utilizados para esse fim: compressão da dupla camada, neutralização de cargas, varredura e ponte entre partículas. Esses métodos serão discutidos na Subseção 2.1.3.

2.1.2 Matéria orgânica natural

A matéria orgânica natural (MON) é uma complexa matriz de compostos orgânicos hidrofílicos e hidrofóbicos encontrados em águas de superfície. A fração hidrofílica da matéria orgânica natural é composta de compostos alifáticos e nitrogenados, como carboidratos e proteínas. Já a fração hidrofóbica é primariamente constituída de ácidos húmicos e fúlvicos, ricos em carbonos aromáticos, esquematicamente apresentado na Figura 2.2.

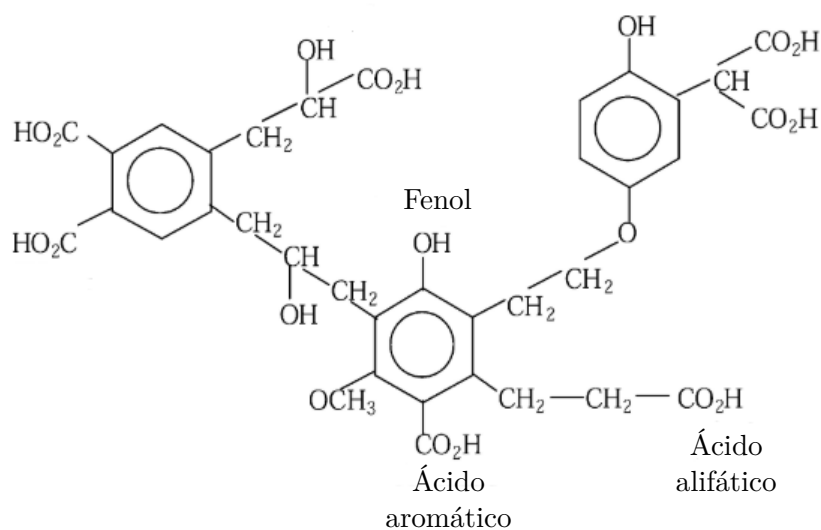


Figura 2.2: Molécula hipotética de ácido húmico com os principais grupos funcionais. Adaptado de DUAN e GREGORY [17]

Intrinsecamente estas substâncias não são tóxicas, mas devem ser removidas por diferentes razões como: podem conferir cor, odor e gosto; reage com agentes desinfetantes formando co-produtos de desinfecção (DBPs, do inglês *disinfection by-products*); podem agir como carreador de compostos tóxicos; identificado como uma das principais fontes de incrustações em processos de separação por membranas; agem como substrato para o crescimento de microrganismos [20, 22, 47, 58, 63, 87].

Durante a desinfecção química reações paralelas entre desinfetante, como o cloro, e a MON presente na água pode levar a formação de coprodutos de desinfecção

(DBPs), como os tri-halometanos, clorofórmio, ácidos halogenados e outros [1]. A geração destes DBPs pode ser intensificada com a etapa de pré-cloração, já que há um maior tempo de contato entre a MON e o desinfetante [80]. MARCOUX *et al.* [45] avaliou a formação de DBPs em diferentes pontos de uma planta de tratamento de água que apresentava diversos pontos de cloração e verificou que a maioria do DBP é formado durante o processo de tratamento. Devido a crescente preocupação com a formação desses compostos, a pré-cloração tem entrado em desuso [26].

O processo de coagulação-floculação pode ser afetado e até mesmo controlado pela presença de MONs, influenciando a eficiência do processo. Quando as condições de operação da coagulação-floculação são ajustadas para garantir uma elevada remoção de matéria orgânica é conhecida como coagulação avançada [17].

Usualmente, a fração hidrofóbica do MON é removida com maior eficiência do que a fração hidrofílica. Também é esperado que para compostos de alto peso molecular seja necessário uma menor dosagem de coagulante, pois o mecanismo de coagulação é o de neutralização de cargas. Por outro lado, para a fração de baixo peso molecular ou de substâncias não húmicas é necessário maiores dosagens de coagulante, pois o mecanismo esperado é o de adsorção [47].

A absorvância ultravioleta específica (SUVA, do inglês *Specific ultraviolet absorbance*) foi criada para caracterizar as propriedades dos MONs buscando relacionar essas características com a eficiência de remoção de carbono orgânico dissolvido (COD). O SUVA é definido pela absorvância em 254 nm dividido pela concentração de COD, como apresentado na Equação 2.1. A Tabela 2.1 apresenta a relação sugerida entre os valores de SUVA e remoção de COD.

$$SUVA = \frac{UVA(1/m)}{COD(mg/L)} \quad (2.1)$$

O aumento da dosagem de sulfato de alumínio, até 100 mg/L, tende a elevar a remoção de MONs. Entretanto altas dosagens podem deixar elevada concentração de alumínio residual, o que não é desejado. Com o uso deste coagulante, estudos mostram baixa eficiência de remoção para frações de baixo massa molecular. Observando-se efeitos contrários para frações de elevada MM [47]. Outro fator que apresenta efeito significativo na eficiência de remoção de MONs é o pH. Sendo observado que uma maiores remoções na faixa de 5-6.5. Entretanto, como a faixa ótima do pH de hidrólise do sulfato de alumínio é de 5.5-7.7, operar em pH abaixo do ótimo leva a uma maior solubilidade do alumínio, resultando em elevados valores de alumínio residual [47, 63].

Tabela 2.1: Relação entre SUVA e remoção de COD no processo de coagulação.

SUVA	Composição	Coagulação	Remoção de COD
>4	Majoritariamente de húmicos, alta hidrofobicidade e MM	MON controla, boa remoção de COD	>50% para alum e um pouco maior para férrico
2–4	Mistura de húmicos e outros MONs, mistura de hidrofílicos e hidrofóbicos e variada MM	Influência dos MONs, remoção de COD deve ser considerável	25–50% para alum e um pouco mais para férrico
<2	Majoritariamente não húmicos, baixa hidrofobicidade e MM	MONs tem baixa influência e baixa remoção de COD	<25% para alum e um pouco mais para férrico

Adaptado de MATILAINEN *et al.* [47]

2.1.3 Mecanismos de coagulação

Na literatura são citados quatro mecanismos que podem levar a desestabilização das partículas: compressão da dupla camada elétrica, neutralização de carga, varredura e ponte entre partículas [16, 31, 47, 61, 68]. Os mecanismos de coagulação dependem de fatores como características da água bruta e dosagem de coagulante [16].

A desestabilização do sistema coloidal pela compressão da camada dupla elétrica é feito pela adição de um eletrólito indiferente [31, 68]. Sais simples, como cloreto de sódio, são considerados eletrólitos indiferentes, pois não sofrem hidrólise ou adsorção. Com a adição de contra-íons, íons com carga oposta ao da superfície da partícula, ocorre a compressão da camada dupla elétrica [68]. Quando a carga superficial líquida é neutralizada ou reduzida, as partículas são capazes de se aproximar e aglomerar [31]. Para o tratamento de água, este mecanismo de coagulação não é factível [68], por haver a necessidade de utilização de grandes quantidades de sal.

O mecanismo de adsorção e neutralização de carga ocorre pela adsorção de sais metálicos hidrolisados na superfície da partícula [68], reduzindo a repulsão entre as partículas, permitindo a aglomeração e posterior precipitação. Os metais comumente utilizados são sais de alumínio e ferro, como sulfato de alumínio e cloreto férrico, que produzem diversos produtos de hidrólise e tendem a polimerizar [31]. Por esse mecanismo, uma superdosagem do sal metálico pode levar a uma inversão da carga superficial da partícula, tornando-as estáveis novamente [31, 68]. Esse tipo de mecanismo é adequado para estações de tratamento que utilizam como método de separação a filtração direta, já que não haverá formação de flocos grande [16].

Desestabilização por varredura ocorre quando altas concentrações de coagulante são utilizadas, precipitando hidróxido metálico, como $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [16, 31]. Por esse mecanismo, o precipitado formado pode aprisionar as partículas coloidais durante sua formação, levando-as a precipitação [68]. Por apresentar um ponto de nucleação para a formação de precipitado, esse método de varredura leva a uma rápida agregação dos flocos, formando flocos grandes e resistentes, sendo adequado para utilização em estações de tratamento com unidades de decantação [16].

O mecanismo de adsorção e formação de pontes usualmente ocorre com a adição de polímeros, como auxiliares de coagulação. O polímero adsorverá na superfície da partícula, quando a parte livre da cadeia polimérica realizar interações com outras partículas coloidais, ocorre a formação de ponte entre os coloides [31]. Com entrelaçamento dessas pontes formadas há o crescimento de flocos, que serão separados posteriormente em unidades de decantação.

De acordo com a literatura, a remoção da MON por coagulantes metálicos pode ocorrer com a combinação de diferentes mecanismos [47]. DAVIS e EDWARDS [12] descrevem que para pH abaixo de 6, o mecanismo predominante é o de neutralização de cargas, já para valores de pH mais elevados o mecanismo predominante é o de adsorção. [11] sugere que por neutralização de cargas é possível obter maiores remoções de ácido flúvicos, mas ineficiente para ácido húmico e que pelo mecanismo de adsorção observa-se o efeito contrário.

2.1.4 Agentes coagulantes

Eletrólitos e polieletrólitos podem ser empregados para coagulação. O composto mais utilizado em estações de tratamento de águas é o sulfato de alumínio [61], pois apresenta eficiência no tratamento e baixo custo [10]. Entretanto, também são comuns o uso de cloreto férrico, policloreto de alumínio e outros.

Quando os sais são adicionados em água, uma série de reações complexas ocorrem, originando espécies hidrolisadas ou polímeros hidroximetalicos [16, 31, 47], estes que serão responsáveis pela coagulação. Ambas formas apresentam alta carga positiva e geram íons de hidrogênio, que irá reduzir a alcalinidade da água. A formação dessas diferentes espécies é dependente do pH e da concentração de coagulante [31].

Polímeros, sintéticos ou naturais, podem atuar na desestabilização ou realizando ponte entre as partículas coaguladas [31], desta forma podem ser utilizados como

coagulantes primários ou auxiliares de floculação. Quando usados como auxiliares promovem o aumento da densidade e resistência ao cisalhamento dos flocos formados [64]. Para ambas as aplicações são utilizadas polieletrólitos, onde catiônicos de alta densidade de carga são utilizados como coagulantes primários e polieletrólitos de baixa densidade de carga como auxiliares de coagulação [61].

Coagulantes a base de alumínio

Dentre os coagulantes a base de alumínio, o sulfato de alumínio, de fórmula química $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14-18H_2O$, é descrito pela literatura como um dos coagulantes mais utilizado [10, 16, 29, 31, 68, 69]. Quando adicionado em água ocorrerem diversas reações de hidrólise e polimerização, formando diferentes espécies de alumínio.

De acordo com a literatura, as diferentes espécies formadas com a dissolução de sais de alumínio podem ser divididas em três grupos, Al_a , Al_b e Al_c [18, 58, 67, 84, 85]. As espécies monoméricas de alumínio, Al_a , são compostas de moléculas e oligômeros como: Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al_2(OH)_2^{4+}$ e $Al_3(OH)_4^{5+}$. As espécies poliméricas médias, Al_b , são compostas de moléculas como: $Al_6(OH)_{12}^{6+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$ e $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$. Polímeros de alta massa molar e espécies coloidais são denominadas Al_c e apresentam compostos como: $Al(OH)_{3(am)}$. Entretanto, destaca-se que a formação dessas espécies é influenciada pelo pH e temperatura [58].

De acordo com YANG *et al.* [85], para o sulfato de alumínio, quando o pH de coagulação é menor que 5, existe inibição das reações de polimerização, formando, majoritariamente, espécies do grupo Al_a . Para valores de pH entre 6 e 8, os autores observaram a formação de compostos das espécies Al_b e Al_c . Para valores de pH acima de 8, os autores observaram a formação de $Al(OH)_4^-$, espécie de carga negativa que dificulta a desestabilização das partículas. FENG *et al.* [18] observaram que, para a redução de ácidos húmicos, as espécies Al_a e Al_b apresentam maior eficiência, enquanto que a maior remoção de turbidez foi obtida com Al_c . De acordo com XU *et al.* [82], a espécie Al_b apresentou maior eficiência na remoção de contaminantes, devido as suas elevadas cargas superficiais, o que justifica pesquisas que buscam aumentar o percentual de Al_b em policloreto de alumínio. Segundo [63], para a remoção de MONs, espécies de alumínio com maior carga positiva promovem a remoção dos compostos orgânicos com maior eficiência.

Quando coagulantes a base de alumínio são usados, deve-se atentar para o residual deste metal na água tratada. Isto ocorre, pois elevadas concentrações de alumínio residual tem sido associada à doenças [10, 66, 68] e podem precipitar em

torres de resfriamento e em membranas, se mostrando preocupante tanto para o consumo humano quanto na utilização industrial. Desta forma, quando utilizado esse tipo de coagulante é necessário controlar o residual deixado. A Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda que planta de tratamento de água para consumo de grande porte tenha alumínio residual menor que 0,1 mg/L, enquanto para plantas de baixo porte uma concentração de 0,2 mg/L [77].

2.1.5 Flocculação

Com a desestabilização das partículas pela coagulação, a etapa de flocculação é necessária para induzir a agregação e crescimento dos flocos. Durante essa etapa, as partículas são mantidas em suspensão por uma agitação imposta ao sistema. Essa velocidade de agitação é uma variável de processo que deve ser controlada de forma a favorecer a colisão entre as partículas e formação de flocos grandes e resistentes.

A flocculação pode ser dividida em duas etapas conhecidas como flocculação pericinetica (microflocculação) e flocculação ortocinetica (macroflocculação). De acordo com TEH *et al.* [68], a primeira etapa ocorre logo após a coagulação e está relacionada ao movimento Browniano das partículas. Esse mecanismo é dependente da energia térmica e da concentração das partículas no meio. A segunda etapa está relacionada a interação das partículas formadas durante a flocculação pericinetica, em função do gradiente de velocidade aplicados ao sistema. Desta forma, a velocidade e tempos de agitação da etapa de flocculação contribui para o aumento da probabilidade de colisão entre as partículas.

Os flocos formados durante essa etapa podem ser pequenos e com baixa resistência ao cisalhamento, podendo dificultar etapas seguintes do processo [92]. Buscando aumentar o tamanho e resistência dos flocos, auxiliares de coagulação, ou flocculantes, podem ser adicionados ao tratamento durante a etapa de flocculação. Desta forma, o uso de flocculante pode aumentar a eficiência do processo, reduzir o tempo de sedimentação e reduzir o consumo de coagulante [76].

Usualmente, polímeros sintéticos são utilizados como flocculantes, que atuam como pontes que adsorvem e ligam as partículas coloidais em água, formando flocos maiores que podem ser facilmente removíveis por sedimentação [76]. Apesar dos polímeros sintéticos serem os mais utilizados, segundo ZHAO *et al.* [92], flocculantes sintéticos podem conter contaminantes que afetam a saúde humana e podem reagir com outros produtos químicos presentes na água, levando a formação de reações secundárias indesejadas. Por isso, alguns autores estudam o uso de polímeros naturais

e biodegradável como floculantes [6, 50, 57, 83, 92].

Os floculantes podem possuir ou não carga em sua estrutura, de acordo com os grupos funcionais presentes em sua estrutura: catiônicos, que possuem carga positiva; aniônicos, possuem carga negativa; não iônicos, apresenta ausência de carga; e anfóteros, que possuem cargas positivas e negativas. A presença de carga ao longo da cadeia polimérica do floculante pode facilitar nos mecanismos de adsorção, influenciando assim a floculação.

2.1.6 Fatores que influenciam a coagulação-floculação

Diversos fatores afetam a eficiência do processo de coagulação-floculação, tais como: pH, temperatura, tipo e dosagem de coagulante, velocidade e tempo de mistura rápida e lenta, concentração de coloides, assim como cations e anions em solução [10, 31, 47, 54, 73, 75]. Abaixo serão brevemente discutidos os fatores que serão analisados nesse trabalho.

pH

Para a maioria dos coagulantes e floculantes utilizados o ajuste de pH é essencial para um tratamento eficiente. Geralmente, o pH ótimo irá depender do coagulante a ser utilizado e o tipo de água a ser tratada. Variações no pH pode levar a desestabilização de coloides por diferentes mecanismos [68]. Para o sulfato de alumínio a faixa de pH ideal é entre 5 e 7. Nessa faixa é quando a carga positiva do hidróxido de alumínio neutraliza a carga superficial negativa presente nos coloides. Entretanto, é também nessa faixa de pH que as partículas coloidais podem sofrer uma re-estabilização, por adsorção excessiva de cargas positivas, reduzindo assim a eficiência do processo [31]. Quando utilizados coagulantes de alumínio, baixos valores de pH podem levar a elevado residual de alumínio na água tratada [47]. O pH do meio também irá influenciar a formação das diferentes espécies de alumínio em solução.

Concentração de coagulante

A dosagem ótima de coagulante é um fator crítico para a eficiência do processo de coagulação-floculação. Quando operado em condições ótimas são reduzidos os custos de operação e produção de lodo [68]. Baixas dosagem de coagulante podem levar

a uma baixa performance do processo, pois não serão capazes de desestabilizar os coloides. O aumento na dosagem de coagulantes pode levar a uma maior remoção de NOMs [47], entretanto, sobredosagens podem levar a re-estabilização dos coloides e redução de eficiência do processo [54]. Outro fator que é dependente da concentração de coagulante é o mecanismo de desestabilização, especialmente para coagulante de sais metálicos. Para baixas doses o mecanismo predominante é o de contração da camada dupla elétrica, enquanto que para altas doses o mecanismo de varredura é predominante [68].

Floculante

Os polímeros usados como floculantes são geralmente sintéticos, solúveis em água e usualmente apresentam cargas em sua superfície, sendo muitas vezes chamados de polieletrólitos. Podem ser caracterizados quanto a sua natureza iônica como aniônicos, catiônicos ou não-iônicos [7]. Esses polímeros são responsáveis pelo aumento no tamanho dos flocos e de densidade [47]. Com a adição de floculantes pode-se reduzir a necessidade de coagulante, o volume de lodo formado, o residual de alumínio e os custos do processo [7].

Velocidade de mistura

O processo de coagulação-floculação apresenta dois tipos de mistura, rápida e lenta. O objetivo principal da mistura rápida é garantir a homogeneização da água após a adição do coagulante, enquanto a etapa lenta tem como finalidade promover um maior choque entre as partículas desestabilizadas, favorecendo assim a formação dos flocos. Baixas velocidades de mistura lenta podem levar a formação de flocos pequenos e difícil sedimentação. Velocidades muito altas aumentam as taxas de colisão, mas, em sua maioria, fazem com que os flocos se quebrem [68].

A velocidade de mistura lenta mantém as partículas em suspensão de forma que possa ocorrer colisões entre as elas [91]. Desta forma, a velocidade de mistura lenta influencia as propriedades dos flocos formados durante a floculação. A velocidade de mistura lenta deve ser controlada de maneira a permitir a colisão entre as partículas, mas não pode ser muito intensa de forma a quebrar os flocos formados [68]. ZHANG *et al.* [91] observou que intensidade de mistura apresentou efeito mais pronunciado quando a neutralização de cargas foi o mecanismo de coagulação.

Temperatura

A eficiência da coagulação-floculação é significativamente afetada pela temperatura, pois esse parâmetro exerce influência na mobilidade de os íons em solução e viscosidade do fluido. Além disso, o tipo de coagulante utilizado pode afetar o processo. A baixas temperaturas, a performance de sais metálicos, como o sulfato de alumínio, é menos eficiente, já que há uma redução nas taxas de hidrólise [68]. Desta forma, para operações em baixa temperatura é indicado a utilização de coagulantes de alumínio pré hidrolisados como o policloreto de alumínio ou coagulantes a base de ferro [31]. Por outro lado, quando o processo é operado em temperaturas mais elevadas pode haver o aumento na eficiência de remoção, maior aglomeração e redução no tempo de formação de flocos. A temperatura também exerce influência na concentração residual dos metais utilizados como coagulante. Em temperatura baixas há um aumento dessa concentração, BRATBY [10] sugere um controle do pH para a redução desse residual.

Concentração de coloides

A concentração coloidal impacta na dosagem de coagulante necessária e na eficiência total do processo. Isso ocorre pois a dosagem necessária está relacionada ao mecanismo de coagulação e a quantidade de coloides presente na amostra. Para soluções pouco concentradas, a redução do número de partículas proporciona uma baixa taxa de contato entre os coloides, podendo reduzir a eficiência de remoção [31].

2.1.7 Controle do processo

Por ser uma operação baseada na dosagem contínua de produtos químicos, mudanças na qualidade do afluente requerem ajuste na dosagem dos coagulantes. A eficiência da coagulação-floculação é dependente de diversos parâmetros que influenciam o processo, como: vazão, efeitos de mistura, tipo e dosagem de coagulante, pH, turbidez, alcalinidade, cor, COD [42]. Por ser um processo não-linear e complexo, usualmente, a dosagem de coagulante e floculante, pH de coagulação são determinadas por teste de jarros.

Para realizar este teste é necessário que o operador colete amostra da água a ser tratada e simule todas as etapas do processo em diversas condições experimentais. A partir dos resultados desses ensaios são determinadas as condições de operação.

Por conta disso, este é uma etapa que demanda tempo e muitas vezes é apenas realizada periodicamente [4, 15, 42]. Como a qualidade da água muda ao longo do tempo, muitas vezes o controle baseado no teste de jarros não é capaz de realizar rápidas mudanças para controlar o processo de forma eficiente [42, 55, 59, 71]. As limitações do teste de jarros podem ser superados com a utilização de *streaming current detector* (SCD) ou utilizando modelos.

O SCD é um dispositivo que irá quantificar a carga das partículas presente na água [28]. Como os coloides e a matéria orgânica apresentam carga superficial negativa, o sensor é utilizado para ajustar a dosagem de coagulante de forma que após a etapa de mistura rápida a carga das partículas em solução esteja próxima a neutralidade [53]. Entretanto, o controle da coagulação pela utilização deste sensor ainda é um desafio em casos de água com alta turbidez, variações na cor do afluente, aumento na concentração de MONs e de partículas suspensas [14, 39, 59]. Desta forma, mudanças bruscas na qualidade da água podem levar a necessidade de mudança no set-point que poderá ser confirmado a partir de teste de jarros [14].

Outra estratégia para controle do processo de coagulação-floculação é a partir da modelagem empírica do processo. Modelos matemáticos baseados em dados de plantas ou experimentais vem sendo desenvolvidos [59, 70]. Comumente são realizados a modelagem do processo e modelagem inversa. Para o modelo do processo utiliza-se como entrada parâmetros operacionais, como a qualidade de água e dosagem de coagulante, e obtendo-se como resposta a qualidade da água tratada. Em contrapartida, o modelo inverso tem como variáveis de entrada a qualidade da água bruta e da tratada, obtendo-se como saída do modelo a dosagem de coagulante. As técnicas de modelagem mais utilizadas são de regressão multivariável, redes neurais artificiais e lógica fuzzy [59].

2.1.8 Coagulação-floculação no tratamento de águas de superfície

O processo de coagulação-floculação está entre as principais técnicas para a clarificação de águas de superfície, devido a sua eficiência e custo. A aplicação desses processos ocorre como tratamento primário ou como pré-tratamento para outros processos [28]. Apesar de ser um técnica de tratamento utilizada a décadas, segundo SILLANPÄÄ *et al.* [63], pesquisas científicas relacionadas a esse processo vem crescendo. Os autores observaram que dentro da base de dados *Science Direct* o número de artigos cresceu de 139 para 305 de 2010 a 2016, apenas para o tratamento de

águas superficiais. Mostrando que o assunto continua relevante na literatura.

Dentre esses estudos os temas mais abordados são remoção de matéria orgânica por coagulação-floculação, uso de novos tipos de coagulantes, influência das espécies de alumínio na remoção de poluentes, melhora de eficiência para amostras específicas e para processos combinados, a influência dos flocos formados na formação de incrustações em membranas, avaliações do alumínio residual e modelagem para controle do processo. A seguir, serão brevemente revisado alguns desses trabalhos, todavia, a revisão do uso de modelos para controle de processo é feito na Subseção 2.2.3.

Em busca do aumento de redução da MON por coagulação-floculação diversos autores vem estudando o uso de tetracloreto de titânio [25, 93–95]. Nesses estudos foram observados remoções de DOC e UVA maiores, quando comparados com coagulantes tradicionais como sulfato de alumínio e cloreto férrico. Entretanto, é reportado que o tetracloreto de titânio apresenta flocos grandes, porém, com baixa resistência ao cisalhamento. MIKOLA e TANSKANEN [51] avaliou a preparação e performance de formiato de alumínio sólido como coagulante no tratamento de águas superficiais, sendo observado que o coagulante preparado apresentou performance similar ao sulfato de alumínio. Contudo, o sulfato de alumínio apresentou maior eficiência em valores de pH próximo de 5, apesar de necessitar maiores dosagens.

WANG *et al.* [72] estudaram a performance de coagulantes a base de ferro e alumínio na remoção precursores de co-produto de desinfecção em águas com micropoluentes. De acordo com os resultados obtidos, cloreto férrico foi o coagulante que apresentou melhor performance. Também foram observados que a coagulação exibe maior eficiência na remoção de MONs do que para contaminantes orgânicos sintéticos. JEONG *et al.* [27] investigaram e modelaram a remoção de COD por coagulação de água do mar, utilizando cloreto férrico. Os autores relatam que o comportamento da remoção de COD é diferente do encontrado em águas de superfície, sendo observado que a variação do pH não afeta a eficiência de remoção, mas sim a fração da MON que é removida. Em pH ácido obtiveram maior remoção da fração hidrofílica e em pH básico da fração hidrofóbica.

No âmbito do estudo de novos materiais para o processo de coagulação-floculação, LEE *et al.* [37] realizaram uma revisão da literatura sobre desenvolvimento e caracterização de materiais híbridos para a coagulação-floculação. Os autores verificaram que compostos inorgânicos-orgânicos são menos dependentes do pH e dosagem e com o uso de polímeros naturais, tornar o processo menos tóxico e ambientalmente amigável.

Durante o processo de coagulação-floculação, a utilização de coagulantes a base

de alumínio pode levar ao aumento da concentração desse metal ao final do tratamento, quando o processo não é bem controlado [66]. YANG *et al.* [85] estudaram a performance de sulfato de alumínio e PAC para o tratamento de água superficial e verificaram que o PAC apresentou uma maior eficiência de remoção de turbidez, UVA e COD. Os autores também apuraram que a maior parte do alumínio residual se encontrava na forma dissolvida e que o PAC foi capaz de apresentar uma menor concentração residual. SHU-XUAN *et al.* [62] avaliaram a eficiência, residual e propriedades dos flocos para diferentes coagulantes a base de alumínio na remoção de COD de águas superficiais. Os autores verificaram a espécie Al_b formado *in situ* apresentou maior capacidade de remoção de COD e que o pH tem maior efeito na concentração do alumínio residual e que esse é predominantemente encontrado em formas monoméricas dissolvidas.

JIAO *et al.* [29] verificaram que o alumínio residual é menor com o aumento da MM e que o mecanismo de neutralização de cargas mostra melhor performance na redução da concentração do alumínio residual. XU *et al.* [81] avaliaram a influencia da matéria orgânica na concentração do alumínio residual e constataram de 70 à 90% deste residual encontrado em seus ensaios se apresentavam na forma dissolvida.

Quanto ao uso integrado do processo de coagulação-floculação com processos de separação por membrana alguns estudos buscam compreender a influência do uso de coagulantes na formação de incrustações. Segundo XU *et al.* [82], que estudaram a influência do das espécies de alumínio na formação de incrustação em membranas de ultrafiltração, a espécie Al_b é a mais eficiente para remoção de contaminantes e aumento no fluxo de membranas de ultrafiltração, pois representou uma porcentagem menor das resistências totais. Todavia, FENG *et al.* [18] notaram em seus experimentos que o floco formado pela espécie Al_a possui estrutura que reduz as incrustações em membrana.

MAO *et al.* [44] estudaram a o impacto das tecnologias de coagulação nas incrustações em membranas e concluiu que as interações eletrostática entre os flocos formados pela coagulação-floculação desempenham papel fundamental no fenômeno de incrustação em membranas. ZHANG *et al.* [90] investigaram o uso da coagulação com diferentes coagulantes para redução da incrustação em membranas de microfiltração de cerâmica. Os autores reportam que apesar de todos os coagulantes apresentarem redução das incrustações, os coagulantes a base de ferro apresentam melhor performance em comparação aos com base em alumínio. WANG *et al.* [74] avaliaram o efeito das combinações de diferentes espécies de alumínio com o uso de quitosana e seus efeitos na ultrafiltração. Os autores reportam que a combinação de Al_a com quitosana proporciona a formação de flocos grandes e resistentes, até

quatro vezes maior quando comparado com o alumínio apenas, e que houve uma redução na resistência das membranas, por consequência, aumento de fluxo.

Ainda em estudos relacionando o processo de coagulação-floculação com os processos de separação por membrana, GABELICH *et al.* [19] e OHNO *et al.* [56] estudaram o efeito dos residuais de coagulante nas incrustações em membranas de nanofiltração e osmose inversa. Esses estudos observaram que quando utilizado coagulantes a base de alumínio, o crescimento do alumínio residual promove o aumento das incrustações, sendo os precipitados mais observados foram compostos hidróxido e silicatos de alumínio. Em busca de redução de incrustações em membranas, SONG *et al.* [65] e HAO *et al.* [22] investigaram o uso da coagulação como pré-tratamento. Em seus estudos os autores verificaram que a remoção do COD pela coagulação afeta drasticamente o fluxo de permeado e que boas condições de coagulação reduzem o efeito das incrustações em membranas de micro e ultrafiltração.

LIU *et al.* [40] estudaram o uso combinado da coagulação-floculação com resinas de troca iônica para remoção de micropoluentes em águas com baixa turbidez e matéria orgânica dissolvida. Os autores utilizaram como coagulante policloreto de alumínio e amido catiônico enxertado e verificaram que a combinação desses processos foi capaz melhorar a purificação da água, mas também reduzir a dosagem dos coagulantes. Entretanto, por ser um técnica nova, sugerem a investigação dessa combinação de processo em diferentes fontes de água e outros tipos de coagulantes.

Ainda que a coagulação-floculação seja um eficiente processo na tratamento de águas superficiais, com o aumento da poluição e degradação das águas de superfície verifica-se na literatura diversos estudos que buscam melhorar a eficiência dessa técnica, seja pelo acoplamento com outros processo ou desenvolvimento de novos materiais. Dentre as novas pesquisas com esse processo, nota-se a crescente preocupação com o aumento da eficiência e maior compreensão da remoção de matéria orgânica natural.

2.2 Rede neuronal artificial

Rede neuronal artificial (RNA) é um dos métodos de aprendizado de máquina utilizado em diversos ramos das ciências. As RNAs apresentam como características a capacidade de aprender a partir de um conjunto de dados e de capturar a complexidade e não-linearidade presente neste dados. Dentro da Engenharia Química suas aplicações mais reportadas são a modelagem de processo, identificação de falhas e

estimação de variáveis. As RNAs são frequentemente utilizadas na substituição de métodos mais simples, como regressão linear multivariável, já que esse captura apenas interações lineares e é preciso determinar o modelo matemático a ser usado [21]. No âmbito do tratamento de águas, as RNAs tem sido utilizadas como uma robusta técnica de modelagem para relacionar parâmetros da água bruta e da tratada [4].

2.2.1 Conceitos fundamentais

As RNAs são sistemas computacionais, inspiradas no sistema nervoso humano, que possui a capacidade de adquirir conhecimento a partir do ambiente. As redes são compostas de unidades processadoras simples altamente interconectadas, que podem ser organizadas ao longo de camadas [23]. A unidade processadora é chamada de neurônio artificial, responsável pelo processamento do sinal.

Os neurônios processam os sinais de entrada, ponderando-os por seus respectivos pesos sinápticos, que são agregados, juntamente com um bias, por meio de uma operação de soma. O resultado deste somatório limitado por uma função de ativação, onde então é gerado o sinal de saída, representado esquematicamente na Figura 2.3.

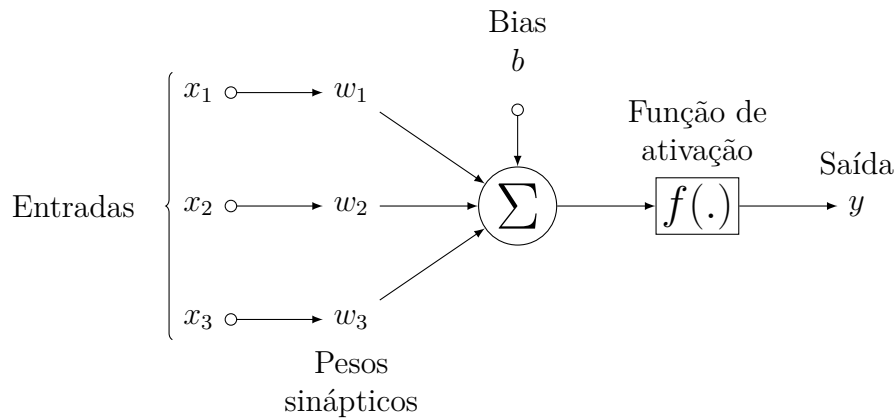


Figura 2.3: Representação esquemática de um neurônio artificial.

Em termos matemáticos, o neurônio pode ser descrito pelas equações 2.2 e 2.3.

$$u = \sum_{j=1}^n w_j \cdot x_j + b_j \quad (2.2)$$

$$y = f(u) \quad (2.3)$$

onde x_i são os sinais de entrada, w_i são os pesos sinápticos, b é um bias, $f(\cdot)$

é a função de ativação e y é o sinal de saída. O bias tem o efeito de aumentar ou diminuir o sinal da entrada do neurônio. A função de ativação tem o efeito de limitar a amplitude do sinal de saída do neurônio [23], sendo as mais utilizadas apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Funções de ativação usualmente utilizadas

Função	$f(x) =$	Saídas
Identidade	x	$(-\infty; \infty)$
Sigmoidal	$\frac{1}{1 + \exp(x)}$	$(0; 1)$
Tangente Hiperbólica	$\frac{\exp(x) - \exp(-x)}{\exp(x) + \exp(-x)}$	$(-1; 1)$
Senóide	$\sin(x)$	$[-1; 1]$
Exponencial	$\exp(x)$	$(0; \infty)$

As RNAs tem a capacidade de aprender a partir do ambiente. O processo de aprendizagem ou treinamento das redes neuronais é caracterizada pelo ajuste dos pesos sinápticos e biases [23]. Os métodos de treinamento podem ser classificados em duas categorias: supervisionado e não supervisionado, também conhecidos como aprendizagem com e sem professor.

No aprendizado supervisionado é fornecido uma série de dados de entrada e saída, sendo a rede capaz de aprender uma correlação onde os dados de entrada apresentam as determinadas saídas [23]. Essa é uma técnica bastante utilizada para modelagem de processos em que não se conhece ou é difícil representar as relações entre variáveis [21]. No aprendizado não supervisionado, o processo de treinamento é feito de forma independente, autônoma [23], em que apenas dados de entrada são fornecidos e a rede tenta identificar e classificar padrões similares em categorias

De acordo com a forma de organização dos neurônios, identificam-se duas classes de rede: *feedforward* e *feedback*. Quando as informações são passadas apenas para os neurônios das camadas seguintes, é classificada como *feedforward*, podendo ser mono ou multicamada, ilustrada na Figura 2.4. Redes de única camada realizam a computação apenas na camada de saída, já nas multicamadas os cálculos são realizados nas camadas ocultas e na camada de saída. Quando há laços de retroalimentação, ou seja, dados já computados pela rede são alimentados a um neurônio de uma camada anterior, esta é classificada como *feedback*, ilustrado na Figura 2.5.

Dentre as estruturas *feedforward* de múltiplas camadas, destacam-se as redes *perceptrons* multicamadas (MLP, do inglês *Multilayer perceptron*) e redes de base radial (RBF, do inglês *Radial basis function*). As MLPs são redes do tipo *feedforward*

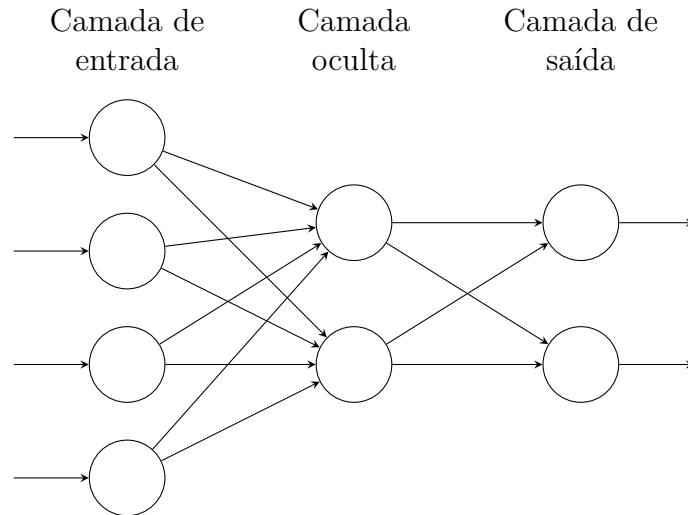


Figura 2.4: Rede neuronal *feedforward* com camada escondida e duas saídas.

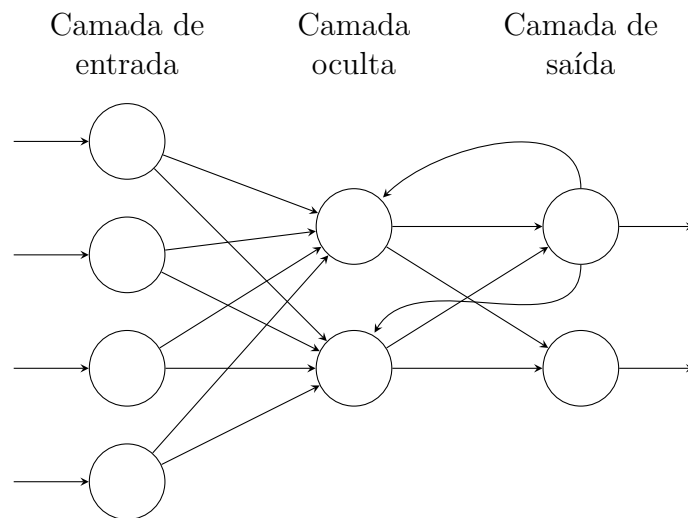


Figura 2.5: Rede neuronal recorrente com camada escondida e duas saídas.

que apresentam uma camada de entrada, uma ou múltiplas camadas escondidas e uma camada de saída, como ilustrado na Figura 2.4. Esse tipo de estrutura é virtualmente capaz de aproximar qualquer função não-linear com apenas uma camada oculta [21]. Sendo este tipo de rede largamente utilizado na modelagem de sistemas complexos e não-lineares, como o processo de coagulação-floculação [89].

Durante o processo de treinamento das MLP, o algoritmo de aprendizagem é utilizado para calcular os pesos e biases da rede. Por se tratar de um problema de otimização, diferentes algoritmos podem ser utilizados. Entretanto, o algoritmo de *backpropagation* e suas variações se destacam, pela eficiência computacional no treinamento das redes [23]. O algoritmo é composto pela fase de propagação, em que os dados de entrada se propagam pela rede, por suas diferentes camadas, até gerar o sinal de saída, mantendo todos os pesos e biases fixos; seguido pela etapa

de retro-propagação, no qual os parâmetros da rede são reajustados através do erro entre a saída da rede e dos dados fornecidos [2, 13].

As redes de base radial (RBFs) são redes *feedforward* que apresentam três camadas: a camada de entrada, que consiste dos vetores de entrada; a camada oculta, que possui como função de ativação radial, como a função gaussiana, Equação 2.4; a camada de saída usualmente apresenta como função de ativação funções lineares [2, 23]. A função de ativação é radialmente simétrica, possuindo seu valor máximo no centro, denominado c , e decrescem com o aumento da distância do seu centro. Cada neurônio da camada escondida possui uma função radial, de forma a cada neurônio possuir uma região finita de ativação, determinada pela distância Euclidiana entre os vetores de entrada, x , e o centro, c , ponderados por um fator de escala, σ [2].

$$f(x) = \exp\left(\frac{-\|x - c\|^2}{\sigma_k^2}\right) \quad (2.4)$$

Segundo BAUGHMAN e LIU [2] o processo de treinamento destas redes ocorre em duas etapas de aprendizagem, uma não supervisionada, determinação dos centros e fatores de escala, e outra supervisionada, determinação dos pesos sinápticos entre a camada escondida e a de saída. Os centros são determinados pelo algoritmo de agrupamento adaptativo *K-means*, uma técnica de aprendizado não supervisionado que necessita apenas os dados de entrada. O ajuste dos fatores de escala é dado pelo algoritmo heurístico *P Nearest Neighbor*. Os pesos sinápticos entre a camada oculta e a camada de saída podem ser determinados por mínimos quadrados [23].

As RBFs são usualmente utilizadas para classificação, processamento de imagens, diagnóstico de falhas e outros. Quando comparadas à outras redes tipo *feedforward*, as RBFs usualmente possuem mais neurônios, contudo necessitam de um menor tempo para o treinamento (Himmelblau, 2000).

2.2.2 Etapas para o desenvolvimento de RNA

Apesar do alto volume de pesquisas, métodos para a definição da arquitetura da rede, ou seja, tipo de estrutura e número de neurônios e de camadas ocultas, não são bem estabelecidos. Redes com arquitetura complexa podem levar a caso de sobreajuste e ter elevado custo computacional para o treinamento. Por outro lado, redes muito simples podem não apresentar boa capacidade de generalização. Além da definição da estrutura, outras etapas no desenvolvimento de modelos por

RNA devem ser bem selecionadas para que se obtenham redes com melhor ajuste ao problema estudado.

De acordo com MAIER *et al.* [43] o desenvolvimento de RNA pode ser dividido em etapas, das quais seis são consideradas mais importantes. Esses passos são: seleção das variáveis de entrada, divisão dos dados, seleção da estrutura do modelo, determinação da estrutura da rede, calibração/otimização das estruturas do modelo e a validação da rede.

Seleção das variáveis de entrada

A seleção de variáveis de entrada é considerada um passo importante para o desenvolvimento das RNA. Neste processo são considerados dois passos: a significância e independência das variáveis. Para avaliar a significância das entradas, WU *et al.* [79] descreve que pode-se utilizar métodos sem e com a utilização de modelos. Em sua maioria, a seleção de variáveis é feita pelo conhecimento de processo, por tentativa e erro, por análise estatística ou pela combinação desses e pode levar a um modelo com muitas ou poucas entradas [49].

O fornecimento de muitas variáveis de entrada favorece o aumento da estrutura e do tempo para treinamento da rede [41], fornecimento de informações redundantes [43] e dificultado o processo de aprendizagem, gerando modelos com baixa acurácia [9]. A utilização de poucas entradas pode levar a um modelo com baixa capacidade de generalização. Outras técnicas de seleção de variáveis sem modelo envolvem métodos analíticos como os baseados em correlações e *mutual information* [79]. As técnicas baseadas em modelos incluem: tentativa e erro, análise de sensibilidade, métodos de otimização e métodos passo a passo, como técnicas construtivas ou de poda [79]. Entretanto, é contraditório o desenvolvimento de modelos não-lineares baseados na dependência linear das variáveis utilizadas [9, 49].

Métodos para avaliar a independência das variáveis podem ser independentes de modelo, sendo as principais técnicas: redução de dimensão e filtros [9, 41]. A redução das entradas pode ser feita usando a análise de componente principal ou pelo agrupamento das variáveis. Outra técnica para avaliar a dependência das variáveis é a utilização de filtros. A correlação parcial e *partial mutual information* (PMI) são exemplos de algoritmos que combinam a avaliação de independência e significância das variáveis [41]. Sendo o PMI uma das poucas técnicas a levar em conta a não-linearidade entre as entradas e saídas [24, 38].

Divisão dos dados

Uma técnica bastante utilizada para evitar o sobreajuste é a de *early stopping*. Para a utilização dessa técnica é necessário dividir os dados de treinamento em três grupos independentes: treinamento, validação e teste. O *early stopping* se baseia no uso dos dados de treinamento para ajustar os pesos e bias da rede, o ajuste dos parâmetros da rede é parado quando o erro dos dados de validação param de diminuir, evitando, assim, o sobreajuste. O grupo de teste é utilizado para avaliar a capacidade de generalização da rede. Assim como em outras técnicas de modelagem empírica, não é aconselhável realizar extrapolações com o modelo [41, 43]. Os grupos de treinamento, teste e validação devem apresentar todos os padrões presentes no conjunto de dados. Para garantir essa representatividade dos dados, todos os subgrupos devem apresentar as mesmas propriedades estatísticas [43].

MAIER *et al.* [43] divide as técnicas de divisão de dados em métodos não supervisionados e supervisionados. O primeiro grupo não leva em consideração as propriedades estatísticas dos dados, que apresentam os seguintes métodos: divisão aleatória de dados, *self-organizing maps* (SOM) e divisão de dados baseado no conhecimento do processo. Métodos como tentativa e erro e divisão de dados baseado em otimização são considerados supervisionados.

BOWDEN [8] verificou que, com a utilização do algoritmo genético e SOM, conseguiu reduzir o erro do modelo em 24,2% e 9,9%, respectivamente, quando comparado com ao método de divisão aleatória de dados. MAY *et al.* [48] avaliaram diferentes métodos de separação de dados e observaram que métodos baseados em SOM produzem RNA com maior capacidade de generalização. WU *et al.* [78] concluiu que amostragem estratificada baseada em SOM pode apresentar alta variância ou bias, dependendo das propriedades estatísticas dos dados. Deste modo, a avaliação de diferentes técnicas de divisão de dados pode ser capaz de gerar RNA com maior capacidade de generalização e menor erro.

Seleção da arquitetura e estrutura do modelo

As arquiteturas das RNAs podem ser divididas em redes *feedforward* e recorrentes. Para aplicações na predição de sistemas aquáticos, as redes de arquitetura do tipo *feedforward* são as mais utilizadas [43]. Dentro desse grupo destacam-se as redes com arquitetura MLP. Outras arquiteturas *feedforward* como rede neuronal de regressão geral (GRNNs), rede de cascata adiante (CFN), rede de função base radial

(RBF) e rede neuronal modular (MNN) apresentam poucos trabalhos na literatura para predição em sistemas aquosos [43], especialmente na modelagem do processo de coagulação-floculação.

A seleção da estrutura do modelo leva em consideração o número de camadas ocultas, a quantidade de neurônios nestas camadas e as funções de ativação a serem utilizadas, quando a arquitetura da rede permite modificações nesses parâmetros. Mudanças na estrutura da rede são realizadas para se obter um modelo com elevada capacidade de generalização e menor complexidade possível [43].

Para garantir a capacidade de generalização durante a seleção do número de camadas ocultas e neurônios existem algumas recomendações na literatura como: o número de pesos não deve exceder ao número de equações, os dados de treinamento devem ser duas vezes maior que o número de pesos ou que sobre-ajuste não ocorra quando a quantidade de dados de treinamento é trinta vezes maior que o número de pesos [41]. Entretanto, essas diretrizes buscam apenas evitar o sobre-ajuste do modelo e não a otimização da estrutura da rede. Para selecionar a melhor estrutura da rede, técnicas construtivas, de poda e a utilização do algoritmo genético e tentativa e erro são utilizados.

Calibração do modelo

A calibração do modelo refere-se ao passo de otimizar os pesos sinápticos e bias de forma ao modelo que melhor correlaciona os dados de entrada e saída, esse processo ocorre durante a etapa de treinamento da rede. Nesta etapa, diversos métodos de otimização determinísticos podem ser utilizados, sendo os método de primeira e segunda ordem, como *backpropagation* e método de Newton, os mais utilizados na modelagem da qualidade de água [41].

Validação da RNA

Para determinar a estrutura ótima dentre as desenvolvidas, critérios de validação de modelo devem ser utilizados. WU *et al.* [79] mostrou que usualmente são feitas validações na capacidade de predição do modelo, utilizando métricas de erro quantitativas, como erro quadrático (SSE) e erro quadrático médio (MSE).

2.2.3 Aplicações de RNA na coagulação-floculação

BAXTER *et al.* [3] modelaram a remoção de matéria orgânica natural em uma planta de tratamento de água industrial com uma rede neuronal multicamada. Os modelos foram desenvolvidos utilizando as seguintes entradas: pH, temperatura, vazão, turbidez, cor, alcalinidade, dureza total, dosagem dos coagulantes e polímeros, assim como valores de turbidez e cor de tempos anteriores. A variável de saída foi a porcentagem de remoção de cor ao final do tratamento. Foram avaliados, através de um planejamento experimental, a divisão de dados para treinamento e teste, número de neurônios na camada escondida e funções de ativação. As RNAs são avaliadas em termos do coeficiente de determinação, em que a melhor rede apresenta $R^2 = 0,76$ para os dados de teste. O modelo passará por uma etapa de teste online antes da implementação para controle da planta.

VAN LEEUWEN *et al.* [71] determinaram a dosagem necessária de coagulante a partir de teste de jarros para diferentes fontes de água do sul da Austrália. Como entrada dos modelos foram utilizados: DOC, pH, cor, absorvância em 254nm, turbidez e alcalinidade, não sendo fornecidos dados da água tratada. Os autores avaliaram a rede desenvolvida comparando os resultados de predição de dosagem para dados não utilizados no treinamento da rede e não apresentam métricas quantitativas para avaliação dos modelos.

MAIER *et al.* [42] utilizaram dados de jar test com amostras de água do sul da Austrália para modelar a qualidade final da água e a dosagem de coagulante. Foram utilizados como parâmetros de entrada da rede: pH, turbidez, cor, absorvância UV, DOC e alcalinidade, assim como turbidez, cor e absorvância UV final. Sendo predito por esta rede a dosagem ótima de cogulante, pH final e alumínio residual. Para dosagem de coagulante, o modelo apresentou $R^2 = 0,98$ e $MAE = 3,2mg/L$. Apesar da elevada correlação obtida nos resultados, os autores sugerem que mais testes são necessários para que a rede fosse implementada para controle em tempo real da dosagem de coagulante.

TOMPERI *et al.* [69] avaliaram a predição de alumínio residual no tratamento de água por coagulação-floculação utilizando modelos de regressão linear multivariável e RNAs. Nesse estudo reportam que as variáveis que exercem maior influencia no residual são: temperatura da água bruta, permanganato de potássio e a razão PAC/(KMnO₄). Para a modelagem desse parâmetro, Os autores observaram que a partir de ambas as técnicas foi possível com mesmo nível de acurácia, mas o melhor modelo obtido apresentou R^2 de 0,244.

KRITI e SMITA [36] utilizaram rede MLP com uma camada escondida e 15 neurônios para prever a dosagem de coagulante. Os dados foram obtidos por teste de jarros de uma estação de tratamento da Índia. Foram utilizados como dados de entrada: pH, turbidez, sólidos suspensos, oxigênio dissolvido e condutividade, assim como a turbidez e condutividade final. A rede final obtida apresentou, na etapa de teste, alta correlação, $R^2 = 0,99$, e baixo resíduo, $MSE = 1,6 \cdot 10^{-7}$. Os autores consideraram o modelo com boa capacidade de generalização e capaz de realizar previsões para controle de dosagem da planta.

KENNEDY *et al.* [32] avaliaram o uso de redes MLP, treinadas com algoritmo genético e *simulated annealing* (SA), e RBF e GRNN para determinar a turbidez e índices de matéria orgânica dissolvida ao final do processo de coagulação. Foram utilizados dados de uma planta industrial de tratamento de águas de Ohio, sendo utilizado como variável de entrada: pH, temperatura, dureza, alcalinidade, turbidez e dosagens de alumínio, PAC, ClO_2 e KMnO_4 . Os autores avaliaram os modelos baseados no coeficiente de correlação e outros critérios, sendo verificado que redes MLP treinadas com SA apresentaram melhores resultados para o modelo de turbidez. Para os índices de matéria orgânica dissolvida, a rede MLP treinada com GA e a rede GRNN apresentaram os melhores resultados.

ZANGOOEI *et al.* [88] estudaram a previsão da dosagem de coagulante utilizando modelos de MLP, com duas camadas escondidas, e regressão por lógica fuzzy. Como entrada foram utilizados: a turbidez inicial, pH, tipo de coagulante e turbidez final. Nesse estudo também foram avaliadas a influência da normalização dos dados, a modificação da função de performance do modelo e mudanças nas taxas de aprendizagem e *momentum*. Das conclusões obtidas por este trabalho, destacam-se: as redes que utilizaram estrutura MLP apresentaram os melhores resultados, a normalização dos dados leva a um menor erro de ajuste e aumentos na taxa de aprendizagem e performance diminuíram o tempo de treinamento, mas elevaram o erro de previsão das redes estudadas.

KIM e PARNICHKUN [33] estudaram a determinação da dosagem de coagulante por MLP, ANFIS e GRNN, utilizando dados de uma planta industrial na Coreia do Sul. As entradas dos modelos foram: turbidez, temperatura, pH e condutividade, sendo avaliadas diferentes combinações de entradas. Os dados foram divididos de forma a apresentarem valores próximos de média e desvio padrão para os grupos de treino, validação e teste. Os autores avaliaram as redes pelo coeficiente de determinação e RMSE, sendo reportado que a MLP apresentou os melhores resultados.

HAGHIRI *et al.* [21] realizaram a modelagem direta e inversa do processo de coagulação-floculação com uma MLP. Foram utilizados dados de teste de jarros, sendo divididos em três grupos utilizando SOM. Como entrada foram usados: pH, temperatura, alcalinidade turbidez e coagulante, para o modelo direto do processo. Como saída: pH, temperatura, alcalinidade e turbidez. para o modelo inverso apenas a dosagem de coagulante foi obtida na saída, sendo utilizado como entrada todos os outros parâmetros. Para o modelo inverso, a rede apresentou, na etapa de teste $R^2 = 0,85$ e $MSE = 0,48$. Os autores consideraram o modelo uma boa aproximação do processo, apesar da utilização de poucos dados de treinamento.

Capítulo 3

Materiais e métodos

Este capítulo detalha os materiais e métodos utilizados nas quatro etapas desse trabalho:

- Identificação e seleção de variáveis - utilizou-se teste de jarros e planejamento experimental fatorial para determinar as variáveis mais significativas para o processo de coagulação floculação;
- Elaboração de matriz causa-efeito com a extensão de testes de coagulação-floculação em testes de jarros;
- desenvolvimento de modelos empíricos para relacionar os parâmetros da água bruta e as variáveis manipuláveis com os parâmetros requeridos para a água tratada;
- Avaliação da estimativa obtida com algoritmos de otimização para a dosagem de coagulante e controle de parâmetros relevantes na água tratada.

3.1 Coleta das amostras

Para os experimentos realizados neste trabalho, foram coletadas de 40 a 60 litros de amostras de água bruta do rio Saracuruna e rio Guandu, conforme apresentado no Tabela 3.1. Estes mananciais são utilizados para captação de água para a Refinaria de Duque de Caxias, a qual utiliza o processo de coagulação-floculação no tratamento da água bruta. Juntamente com a segunda amostra, foram coletadas 20L de água do rejeito de filtro da estação de tratamento da REDUC para aumentar a turbidez da segunda amostra, visto que seu valor inicial era baixo. O aumento da turbidez

da água bruta amplia a faixa de estudo, possibilitando uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos.

Tabela 3.1: Amostras coletadas para estudo do processo de coagulação-floculação

Amostra	Rio	Data da coleta
1	Saracuruna	14/07/2017
2	Saracuruna	13/09/2017
3	Rejeito de Filtro	13/09/2017
5	Guandu	01/03/2018
6	Guandu	18/06/2018

O estudo foi dividido em duas etapas, na primeira etapa as amostras foram utilizadas para experimentos preliminares de coagulação-floculação, cujos resultados foram utilizados para avaliação da relação entre as variáveis com a utilização de planejamento de experimentos. Na segunda etapa a matriz de resultados foi ampliada para possibilitar o melhor ajuste de modelos empíricos para o processo. A Tabela 3.2 apresenta os resultados de caracterização das amostras coletadas utilizadas nos testes preliminares. Durante essa etapa inicial não foram realizadas caracterizações para verificar a presença de compostos orgânico na água. Essa tabela também apresenta a caracterização da amostra 4, preparada a partir da diluição da amostra 3, de elevada turbidez, com a 2, para produzir uma amostra com valor controlado de turbidez.

Tabela 3.2: Caracterização das amostras de água coletadas

Parâmetros/Amostras	1	2	3	4
pH	6,3	6,4	6,05	6,3
Turbidez (NTU)	3,0	3,2	162,3	65,6
Condutividade ($\mu S/cm$)	480	93,77	79,56	84,3
Alcalinidade (mg/L)	114,3	17,5	17,5	15,5
Alum (mg/L)	0,02	0,011	0,082	NM
Potencial Zeta	0,0	0,0	-13,80	NM

NM - não medido

A partir de nova diluição da amostra 3 com a 2 obteve-se a 5, com valor de turbidez de 23 NTU. Os resultados de caracterização da amostra 4 e 5, assim como das amostras 6 e 7 são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Caracterização das amostras de águas coletadas utilizadas nos teste de coagulação

Parâmetros/amostras	5	6	7
pH	6,2	7	7
Turbidez (NTU)	23,2	32	7
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	86	78,1	107,5
Alcalinidade (mg/L)	15	27	15
Alum (mg/L)	NM	0,041	0,05
UVA (cm^{-1})	0,046	0,219	0,151
COD (mg/L)	2,6	8,4	6,8
SUVA ($\text{L}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$)	1,77	2,6	2,2

NM - não medido

3.2 Agente coagulante

Como agente coagulante foi utilizado o sulfato de alumínio, coagulante inorgânico comumente utilizado para tratamento de água potável e industrial. Utilizou-se durante os experimentos uma solução previamente preparada de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, Vetec, na concentração de 1000 mg/L. A solução coagulante foi preparada dissolvendo-se 1g do sulfato de alumínio hidratado em 1L de água destilada e de-ionizada. Sendo essa guardada ao abrigo da luz.

3.3 Agente floculante

Nos testes realizados, utilizou-se como agente floculante o polímero aniônico KURIFLOC PA 329, da empresa KURITA DO BRASIL. A solução de floculante foi preparada dissolvendo-se 0,5g do polímero em 500mL de água destilada e de-ionizada, resultando em uma solução de concentração de 1000 mg/L. Manteve-se, então, o agente floculante armazenado em temperatura ambiente e ao abrigo da luz.

3.4 Métodos analíticos

As amostras brutas e ao final dos ensaios foram coletadas e submetidas a análises de caracterização, tendo os parâmetros físico-químicos analisados apresentados na Tabela 3.4.

O alumínio residual foi analisado pelo kit comercial Spectroquant Alumínio, da

Tabela 3.4: Parâmetros físico-químicos e métodos analíticos adotados para caracterização do efluente.

Parâmetro	Unidade	Método	Equipamento
Alcalinidade total	<i>mg/L</i>	Titulométrico	
Condutividade	$\mu S/cm$	Condutimétrico	Condutivímetro MS TecnoPON mCA150
pH		Potenciométrico	pHmetro digital Digimed DM-22)
Turbidez	<i>NTU</i>	Nefelométrico	Turbidímetro Policontrol 2100P
Potencial zeta	<i>mV</i>	Mobilidade Eletroforética	Zeta plus Brookhaven BI-ZR5
UVA	cm^{-1}	Espectrofotométrico	UV-1800 Shimadzu
COD	<i>mg/L</i>	Combustão catalítica/ NDIR	TOC-V CSH/CSN Shimadzu

MERK, no qual é necessária a mistura de 3mL da amostra com os reagentes do kit e esperar 25 minutos para realizar a análise. Após o preparo das mistura, a quantificação do residual de alumínio é dada por espectrofotometria. O espectrofotômetro utilizado apresenta como resposta o residual de alumínio em mg/L. O kit utilizado apresenta uma faixa de detecção de 0,02-0,50 mg/L. Dessa forma, para os casos em que as amostras apresentavam residual de alumínio superior ao limite de detecção, foram realizadas diluições da amostra e, então, realizado o teste novamente.

3.5 Teste de Jarros

Para estudar o processo de coagulação-floculação teste de jarros foram realizados de acordo com a metodologia descrita a seguir.

O ajuste de pH de cada experimento foi realizado antes dos ensaios, sendo esses feitos com soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o hidróxido de sódio ($NaOH$), ambos em concentração 1M. Utilizou-se a solução previamente preparada de agente coagulante, como descrita anteriormente. Logo após a adição do coagulante, inicia-se a etapa de mistura rápida, que tem duração de 60 segundos e velocidade de agitação de 150 rpm.

Em seguida inicia-se, a etapa de mistura lenta, que teve duração de 10 minutos e velocidades de agitação de acordo com o planejamento experimental. Para os experimentos com adição de floculante, esses foram adicionados ao início da etapa de

mistura lenta, a partir da solução previamente preparada, como descrito anteriormente.

Após a etapa de mistura lenta as amostras permaneceram estáticas para decantação dos flocos formados por 10 minutos. Ao término desta etapa, alíquotas do sobrenadante foram retiradas e caracterizadas. Os parâmetros fixos utilizados no teste de jarros estão apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Parâmetros fixos utilizados nos teste de jarros.

Volume de amostra	500 mL
Velocidade de agitação rápida	150 rpm
Tempo de agitação rápida	1 min
Tempo de agitação lenta	10 min
Tempo de decantação	10 min

3.6 Avaliação da influência das variáveis manipuláveis

Para avaliar a influência das variáveis manipuláveis no processo, optou-se por realizar os experimentos seguindo um planejamento fatorial, pois ele possibilita uma menor quantidade de experimentos, com um erro paramétrico mínimo, mantendo as variáveis descorrelacionadas. A fim de determinar o erro experimental, três réplicas no ponto central foram realizadas. A utilização de um planejamento fatorial de experimentos possibilita a elaboração de um modelo linear nos parâmetros para avaliação dos dados experimentais.

Pelo levantamento bibliográfico, pode-se verificar que diversas variáveis podem afetar a eficiência do processo. Dentre as variáveis manipuladas durante o processo foram escolhidas para estudo: a dosagem de coagulante, dosagem de floculante, pH ao início do teste e a velocidade de mistura lenta. A Tabela 3.6 apresenta os intervalos experimentais utilizados para as variáveis pH, concentração de coagulante (Coag), concentração de floculante (Floc) e velocidade de mistura lenta (Vel). Para avaliar o efeito dessas variáveis no processo de coagulação-floculação foram analisadas como respostas a Turbidez (Turb) e a concentração de alumínio residual.

Com o preparo de amostras com maior turbidez, pela mistura da água bruta com o rejeito do filtro, o planejamento experimental foi repetido para avaliar como a mudança da turbidez afeta as variáveis de saída estudadas.

Tabela 3.6: Intervalo das variáveis experimentais utilizadas no planejamento fatorial completo

Variáveis	-1	0	+1
pH	5,0	5,5	6,0
Coag (mg/L)	10	25,0	40,0
Floc (mg/L)	0	1,0	2,0
Vel (rpm)	20	30	40

A partir da análise dos resultados desse planejamento, optou-se pela modificação das variáveis e intervalos experimentais utilizados. A Tabela 3.7 apresenta os intervalos das variáveis utilizadas. Escolheu-se utilizar um planejamento composto central, pois este possibilita a verificação de efeitos quadráticos. Com a remoção da velocidade de mistura lenta do planejamento, essa foi fixada em 30 rpm.

Tabela 3.7: Intervalo das variáveis experimentais utilizadas no planejamento central composto

Variáveis	-1,68	-1	0	+1	+1,68
pH	4,8	5,5	6,5	7,5	8,18
Coag (mg/L)	3,97	12,5	25	37,5	46
Floc (mg/L)	0,32	1	2	3	3,68

3.7 Desenvolvimento dos modelos

3.7.1 Regressão linear multivariável

A primeira etapa do trabalho possibilitou selecionar as variáveis mais relevantes e o desenvolvimento inicial de modelos empíricos. Para estes modelos procurou-se uma relação linear entre os parâmetros analisados e a qualidade da água tratada. Para estes modelos a turbidez foi utilizada como parâmetro de entrada, devido a sua grande variabilidade na água bruta. Estes modelos foram desenvolvidos na plataforma *Matlab 2013b*, utilizando o *Statistics and Machine Learning Toolbox*.

No desenvolvimento dos modelos, além da turbidez foram utilizados os demais variáveis de entrada, pH, velocidade de mistura lenta, concentração de floculante e de coagulante. Na análise das respostas dos modelos, os variáveis de entrada foram removidos para observar sua significância, de forma que o modelo final apresente somente variáveis significativas. Dois tipos de modelos foram desenvolvidos, com

termos lineares e quadráticos. Todos os dados disponíveis foram utilizados para o desenvolvimento dos modelos, sendo estes normalizado para a faixa de -1 a +1.

A Tabela 3.8 apresenta os dados estatísticos dos resultados experimentais utilizados para o desenvolvimento destes modelos.

Tabela 3.8: Dados estatísticos dos resultados experimentais utilizados nos modelos preliminares.

Variáveis	Mínimo	Máximo	Médio	Desvio
Turb _b (NTU)	3,0	63,0	29,9	25,6
pH	4,8	8,2	5,8	0,8
Coag (mg/L)	4,0	46,0	25,0	13,1
Floc (mg/L)	0,0	3,7	1,3	1,0
Vel (rpm)	20,0	40,0	30,0	7,7
Turb _t (NTU)	0,2	25,4	5,5	6,8
Alum (mg/L)	0,045	2,355	0,586	0,709

3.7.2 Redes neurais artificiais

As redes neurais artificiais foram desenvolvidas na plataforma *Matlab 2013b*, com o auxílio do *Neural network toolbox*. As variáveis experimentais estudadas foram selecionadas por conhecimento inicial do processo. Foram desenvolvidas quatro redes para dosagem de coagulante e quatro para a qualidade final do efluente, de acordo com a Tabela 3.9, onde E são entradas, S são saídas e X será substituído pelo número de neurônios da rede.

Tabela 3.9: Combinação das variáveis de entrada para o desenvolvimento dos modelos de RNA preliminares.

Rede	Turb _b	pH	Coag	Floc	Vel	Turb _t	Alum
Q1-X	E	E	E	E	E	S	S
Q2-X	E	E	E	E		S	S
Q3-X	E	E	E		E	S	S
Q4-X	E	E	E			S	S

E - variável de entrada, S - variável de saída

A redução das variáveis de entrada foi realizada visando avaliar, principalmente, a influência da velocidade de mistura lenta e concentração de floculante como entradas para o modelo direto e inverso do processo. Entretanto, para este último também foi avaliado a modelagem da dosagem de coagulante sem os parâmetros finais do efluente tratado. A turbidez inicial, pH e dosagem de coagulante não foram

retiradas da modelagem, pois sem estes os modelos obtidos não estariam fisicamente representando o processo de coagulação-floculação.

Os dados obtidos experimentalmente foram normalizados e divididos em treinamento, validação e teste, usando a proporção 70:15:15. A divisão foi realizada de forma aleatória. Os dados foram normalizados entre 0,1 e 0,9, a fim de evitar a saturação das funções de ativação. A arquitetura da rede selecionada para esse estudo foi a perceptron multicamada (MLP), com apenas uma camada escondida. O número de neurônios nessa camada foi obtido por tentativa e erro, sendo testados de 1 à 9 neurônios.

Como função de ativação utilizou-se log-sigmoide para a camada oculta e tangente hiperbólica para a camada de saída. Como algoritmo de treinamento utilizou-se Levenberg-Marquardt *backpropagation*, sem modificações nos valores padrões do algoritmo, pois este apresenta bom desempenho e alta velocidade de treinamento. Para avaliação de desempenho de treinamento foi utilizado o erro quadrático médio (MSE). Para evitar o sobreajuste, utilizou-se a parada antecipada por validação cruzada, admitindo seis falhas máximas durante a validação. As configurações da estrutura da rede são apresentadas de forma resumida na Tabela 3.10.

A eficiência dos modelos obtidas foram avaliadas pelo erro quadrático médio (MSE), coeficiente de determinação (R^2) e da distribuição de resíduos.

O MSE é computado pela equação 3.1

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_1^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (3.1)$$

onde n é o número de observações, y_i os valores observados e \hat{y}_i os valores estimados pelo modelo.

O coeficiente de determinação pode ser computado pela equação 3.2 abaixo:

$$R^2 = 1 - \frac{MSE}{MSE_{tot}}, \quad (3.2)$$

onde MSE é o erro quadrático médio dos resíduos, como apresentado pela equação (3.1), e o MSE_{tot} é o erro quadrático médio total, que é calculado pela equação (3.3), onde \bar{y} é o valor observado médio.

$$MSE_{tot} = \frac{1}{n} \sum_1^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (3.3)$$

Para uma avaliação mais abrangente da capacidade de predição dos modelos, dentro de toda a faixa de dados experimental estudada, gráficos de superfície foram elaborados para os valores médios das variáveis de entrada. Para estes gráficos foram variadas para toda faixa experimental apenas os valores de pH e da dosagem de coagulante.

Tabela 3.10: Parâmetros de configuração do desenvolvimento das redes MLP

Parâmetro	Valor
Camadas ocultas	1
Neurônios na camada oculta	1–9
Função de ativação da camada escondida	sigmoideal
Função de ativação da camada de saída	Linear
Função de performance	MSE
Critério de parada de treino	Validação cruzada
Algoritmo	<i>Levenberg-Marquardt backpropagation</i>

3.8 Expansão da malha experimental e modelos finais

Após verificar que as RNAs são capaz de apresentar melhor ajuste dos dados experimentais para o processo de coagulação-floculação, quando comparado aos modelos, com parâmetros lineares e quadráticos, decidiu-se por aumentar a complexidade dos dados fornecidos ao modelo, isto é, incluir outras informações sobre a qualidade da água bruta a ser tratada. Para os novos modelos foram incluídas informações de alcalinidade, absorvância no ultravioleta em 254 nm (UVA) e carbono orgânico dissolvido (COD). Para as variáveis de saída avaliadas foram: turbidez final, concentração do alumínio residual, UVA e COD. A Tabela 3.11 apresenta a faixa de pH, dosagem de coagulante e floculante utilizados para esses experimentos.

A partir da condução dos testes de jarros, dados de entrada e saída foram obtidos para o desenvolvimento de novos modelos de RNA. A Tabela 3.12 apresenta os dados estatísticos dos resultados experimentais utilizados na elaboração dos modelos finais.

Tabela 3.11: Faixa de pH, dosagem de coagulante e floculante para a expansão dos resultados experimentais.

Parâmetro	Faixa
pH	5,5-7,5
Dosagem de coagulante (mg/L)	5-50
Dosagem de Floculante (mg/L)	0-1

Tabela 3.12: Dados estatísticos dos resultados experimentais utilizados para o desenvolvimento dos modelos finais.

Variáveis	Mínimo	Máximo	Médio	Desvio
Turb _b (NTU)	2,1	7,2	4,3	2,1
UVA _b (cm ⁻¹)	0,061	0,111	0,083	0,014
DOC _b (mg/L)	2,4	6,5	4,0	1,4
SUVA _b (L.m ⁻¹ .mg ⁻¹)	1,3	2,9	2,2	0,5
Alk (mg/L)	15,0	25,0	20,4	3,6
pH	5,5	7,7	6,7	0,7
Coag (mg/L)	5,0	50,0	26,7	14,4
Floc (mg/L)	0,0	1,0	0,4	0,5
Turb _t (NTU)	0,1	6,3	1,7	1,5
Alum (mg/L)	0,015	3,745	0,583	0,995
UVA _t (cm ⁻¹)	0,017	0,085	0,042	0,014
DOC _t (mg/L)	1,4	4,6	2,5	0,7

A Tabela 3.13 apresenta as variáveis de entrada utilizada para os novos modelos desenvolvidos. Todos as redes apresentam como variáveis de saída a turbidez, alumínio residual, absorvância ultravioleta em 254 nm e carbono orgânico dissolvido. Nas redes Q5 à Q9, buscou-se avaliar a influência da UVA e COD nas variáveis de saída estudadas. Enquanto para os modelos Q9 e Q10, verificou-se a influência da alcalinidade e dosagem de coagulante. Os parâmetros utilizados para treinamento e avaliação da RNA foram os mesmos destacados na Subseção 3.7.2.

3.9 Minimização das variáveis de saída

A clarificação de águas superficiais por coagulação-floculação, em geral, tem como objetivo a remoção de turbidez, UVA e COD. Ademais, com a utilização de sulfato de alumínio como coagulante possibilita a presença de concentrações residuais deste metal na água tratada, que deve ser minimizada. A busca da minimização simultânea de mais de um objetivo pode ser encarada como um problema de otimização multi-objetivo.

Tabela 3.13: Combinações das variáveis de entrada para desenvolvimento dos modelos.

Rede	Turb _b	UVA _b	COD _b	SUVA	Alk	pH	Coag	Floc
Q5-X	E	E	E	-	E	E	E	E
Q6-X	E	-	-	E	E	E	E	E
Q7-X	E	E	-	-	E	E	E	E
Q8-X	E	-	E	-	E	E	E	E
Q9-X	E	E	-	-	-	E	E	E
Q10-X	E	E	-	-	-	E	E	-

E - variável de entrada

Para muitos problemas de engenharia, os objetivos a serem minimizados são competitivos, o que impede a otimização simultânea de cada objetivo [35]. Contudo, pode haver um conjunto de soluções igualmente boas, conhecidas como soluções ótimas de Pareto. Dentro desse conjunto de soluções, a mudança de uma solução para outra leva a piora de um dos objetivos [5].

As soluções ótimas de Pareto para algumas aplicações podem ser difíceis de serem calculadas, entretanto, algoritmos evolucionários multi-objetivos são capazes de apresentar uma boa aproximação deste conjunto de soluções [60]. Dentre os diversos algoritmos existentes, nesse trabalho optou-se por utilizar o algoritmo genético multi-objetivo, implementado no *Matlab* sob a função *gamultobj*.

Em problemas multi-objetivo a função objetivo é definida na forma de um vetor, como:

$$\min_x f(x) = [f_1(x) \ f_2(x) \ f_3(x) \ f_4(x)] \quad (3.4)$$

onde, $f_i(x)$ para $i = 1, 2, 3$ e 4 , são os objetivos a serem minimizados.

Nesse trabalho, utilizou-se como modelo para o processo a rede Q10-8 e como função objetivo, buscou-se minimizar as saída do modelo em diferentes combinações, definidas abaixo:

- Turbidez e alumínio residual;
- UVA e alumínio residual;
- COD e alumínio residual;

Utilizou-se restrições para os valores máximos e mínimos da dosagem de coagu-

lante e pH, de forma a não realizar extrapolações do modelo, como apresentado nas equações abaixo.

$$\begin{aligned} 5,5 \leq pH \leq 7,5 \\ 5 \leq Coag \leq 50 \end{aligned} \tag{3.5}$$

As soluções ótimas de Pareto possibilitam determinar os valores para a dosagem de coagulante e pH que minimizam os diversos objetivos do processo. Além de permitir verificar se existe competição nos objetivos a serem minimizados.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Influência das variáveis manipuláveis

No processo de coagulação-floculação para o tratamento da água bruta diversos parâmetros estão envolvidos, como a turbidez, por exemplo. As variáveis utilizadas no processo para o controle da qualidade da água tratada incluem o pH, a velocidade de mistura e as concentrações de coagulante e floculante, denominadas de variáveis de entrada. A qualidade da água tratada pode ser medida por diversos parâmetros como a turbidez e a concentração residual de alumínio. Desta forma, testes iniciais foram realizados para avaliar o efeito das variáveis manipuláveis sobre a turbidez e concentração de alumínio residual.

Os resultados do planejamento experimental executados foram avaliados, com o programa *Statistica 12*. A Tabela 4.1 apresenta os resultados da avaliação inicial, em que utilizaram-se para os experimentos a amostra 1 e um planejamento fatorial completo 2^4 , conforme apresentado na Tabela 3.6.

A Figura 4.1, apresenta o diagrama de Pareto dos variáveis analisadas para a turbidez da água tratada. Pode-se observar que nenhum dos efeitos apresenta significância estatística, sendo o efeito mais expressivo a curvatura, o que pode indicar a presença de não linearidade no sistema avaliado. Por não apresentar efeito significativo os modelos estatísticos não foram avaliados.

Para a concentração de alumínio residual, na Figura 4.2, observa-se que há três parâmetros significativos, sendo eles o pH, dosagem de coagulante e a interação entre esses fatores. Parâmetros que apresentam fundamento fenomenológico, já que a mudança de pH e a quantidade dosada de coagulante alteram as condições

Tabela 4.1: Resultados do planejamento experimental utilizando a amostra 1.

Exp	pH	Coag	Floc	Vel	Turb _t	Alum
1	5,0	10,0	0,0	20,0	1,02	0,290
2	5,0	10,0	0,0	40,0	0,61	0,335
3	5,0	10,0	2,0	20,0	0,73	0,645
4	5,0	10,0	2,0	40,0	1,04	0,345
5	5,0	40,0	0,0	20,0	1,03	2,280
6	5,0	40,0	0,0	40,0	0,43	2,310
7	5,0	40,0	2,0	20,0	1,11	2,355
8	5,0	40,0	2,0	40,0	0,83	2,140
9	6,0	10,0	0,0	20,0	0,87	0,145
10	6,0	10,0	0,0	40,0	0,44	0,045
11	6,0	10,0	2,0	20,0	0,60	0,077
12	6,0	10,0	2,0	40,0	0,23	0,059
13	6,0	40,0	0,0	20,0	0,39	0,090
14	6,0	40,0	0,0	40,0	0,51	0,065
15	6,0	40,0	2,0	20,0	0,73	0,095
16	6,0	40,0	2,0	40,0	0,74	0,092
17	5,5	25,0	1,0	30,0	0,89	0,565
18	5,5	25,0	1,0	30,0	1,17	0,755
19	5,5	25,0	1,0	30,0	1,29	0,555

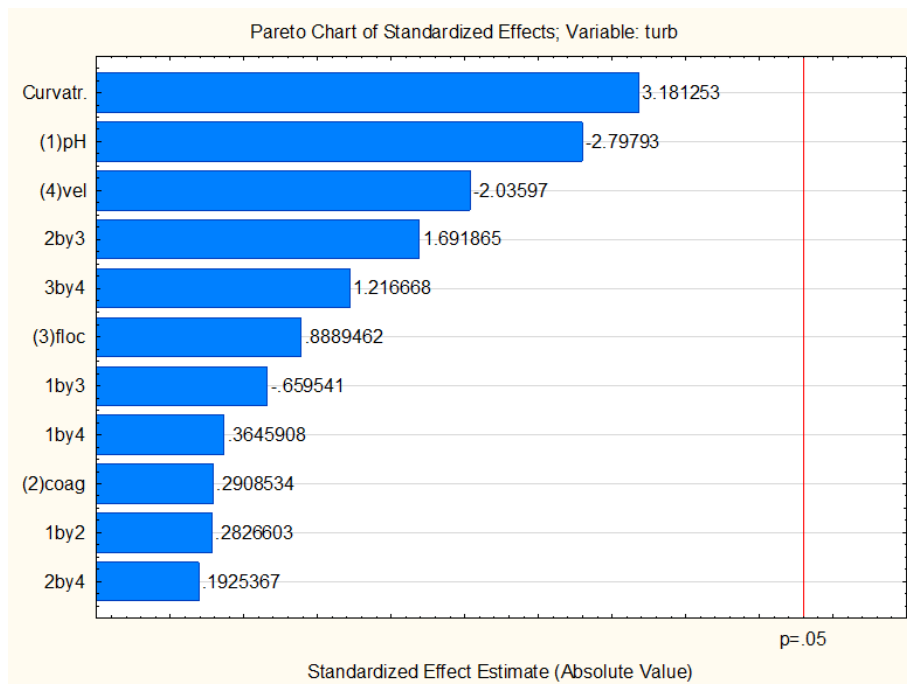


Figura 4.1: Diagrama de Pareto das variáveis estudadas para a turbidez na água tratada.

de solubilidade. A partir desses parâmetros significativos foi elaborado um modelo linear nos parâmetros que apresentaram $R^2 = 0,986$, a Figura 4.3 apresenta o gráfico dos resultados observados e preditos pelo modelo.

A partir do gráfico de superfície, apresentado na Figura 4.4, observa-se que com o aumento do pH e, mesmo com dosagens mais elevadas de coagulantes, a concentração do alumínio residual encontra-se baixa. Isso ocorre, pois para condições de pH próximos ao neutro a solubilidade do alumínio é baixa [17]. Enquanto que com a redução do pH há um aumento da solubilidade, que quando associada a uma elevada dosagem, favorece que tenha uma alta concentração do alumínio residual.

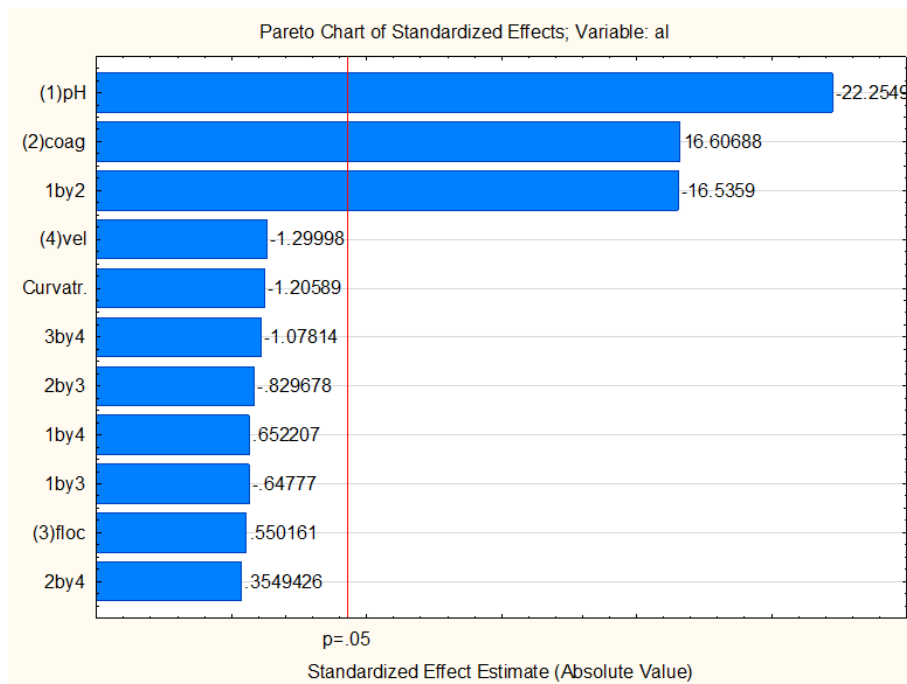


Figura 4.2: Diagrama de Pareto das variáveis estudadas para a concentração de alumínio residual na água tratada.

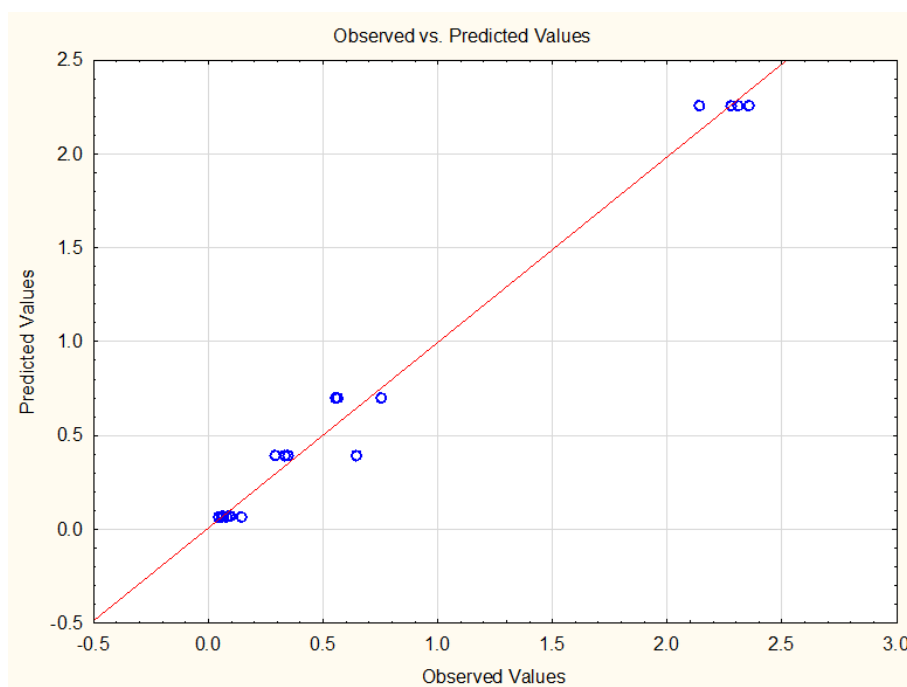


Figura 4.3: Relação entre os valores observados e os preditos pelo modelo estatístico para a concentração de alumínio residual.

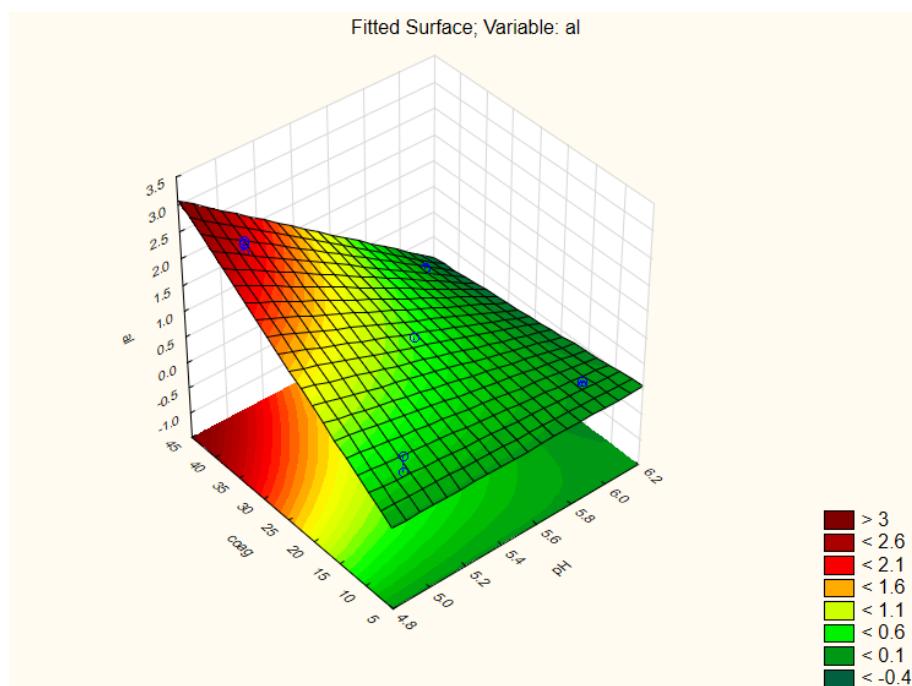


Figura 4.4: Superfície de resposta prevista pelo modelo estatístico para a concentração de alumínio residual em função da concentração de coagulante e pH.

A partir de uma nova coleta, que possibilitou utilizar amostras com uma maior turbidez inicial, optou-se por repetir o mesmo planejamento para avaliar se os resultados observados eram decorrente da amostra com baixa turbidez inicial ou se era característico do processo. Dessa forma, a Tabela 4.2, apresenta o resultados do planejamento utilizando a amostra 4, que apresentava 63 NTU de turbidez inicial, preparada a partir da mistura das amostra 3 e 2.

Tabela 4.2: Resultados do planejamento experimental utilizando a amostra 4.

Exp	pH	Coag	Floc	Vel	Turb _t	Alum
1	5,0	10,0	0,0	20,0	25,37	0,354
2	5,0	10,0	0,0	40,0	15,70	0,295
3	5,0	10,0	2,0	20,0	21,90	0,317
4	5,0	10,0	2,0	40,0	23,00	0,472
5	5,0	40,0	0,0	20,0	20,80	1,180
6	5,0	40,0	0,0	40,0	18,27	1,565
7	5,0	40,0	2,0	20,0	17,63	2,130
8	5,0	40,0	2,0	40,0	14,40	2,345
9	6,0	10,0	0,0	20,0	4,96	0,059
10	6,0	10,0	0,0	40,0	9,00	0,068
11	6,0	10,0	2,0	20,0	8,75	0,106
12	6,0	10,0	2,0	40,0	4,58	0,076
13	6,0	40,0	0,0	20,0	9,23	0,623
14	6,0	40,0	0,0	40,0	7,81	0,565
15	6,0	40,0	2,0	20,0	5,29	0,645
16	6,0	40,0	2,0	40,0	2,60	0,765
17	5,5	25,0	1,0	30,0	4,11	0,525
18	5,5	25,0	1,0	30,0	4,06	0,480
19	5,5	25,0	1,0	30,0	3,62	0,545

A Figura 4.5, apresenta o diagrama de Pareto dos parâmetros significativos para turbidez na água tratada. Nota-se que, para uma maior turbidez inicial, há diversos parâmetros significativos que interferem na turbidez final, entre eles destacam-se o pH e a curvatura. A presença de curvatura como um parâmetro significativo sugere que efeitos não lineares podem estar afetando o processo.

Pela comparação entre os valores observados e previstos, Figura 4.6, é possível observar que, apesar do elevado número de parâmetros significativos, há uma baixa correlação entre o modelo e a saída desejada. Pelo gráfico de superfície, Figura 4.7, nota-se que o tratamento é mais efetivo quando se trabalha em pH igual a 6, pois o mecanismo de atuação predominante é o de neutralização de cargas. Entretanto, nota-se que os dados experimentais se encontram distantes da superfície ajustado devido à falta de ajuste do modelo. Isso sugere que a superfície não representa bem os dados experimentais.

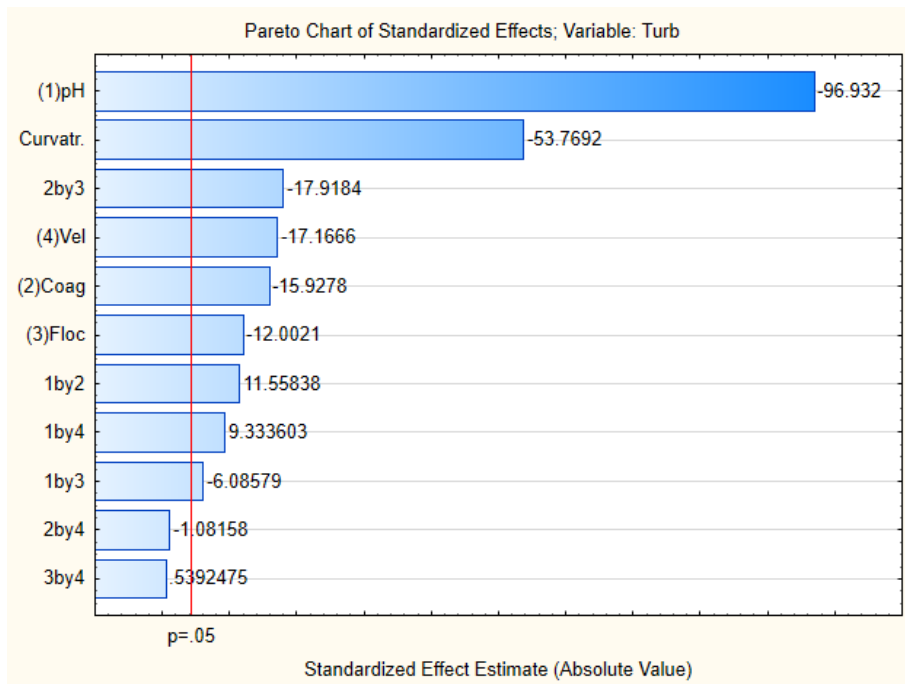


Figura 4.5: Diagrama de Pareto das variáveis estudadas para a turbidez na água tratada.

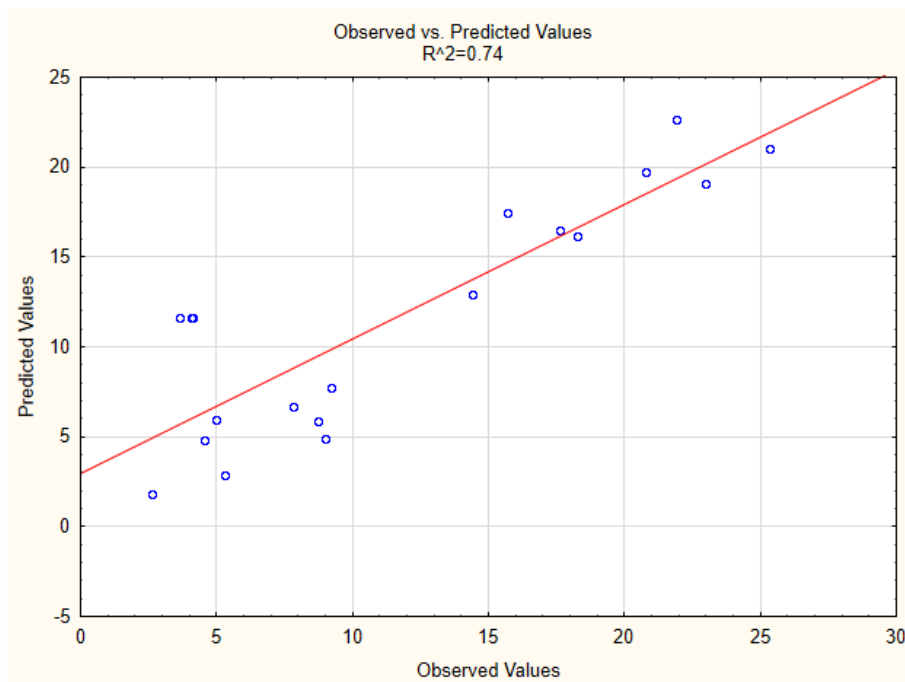


Figura 4.6: Relação entre os valores observados e os preditos pelo modelo estatístico para a turbidez na água tratada.

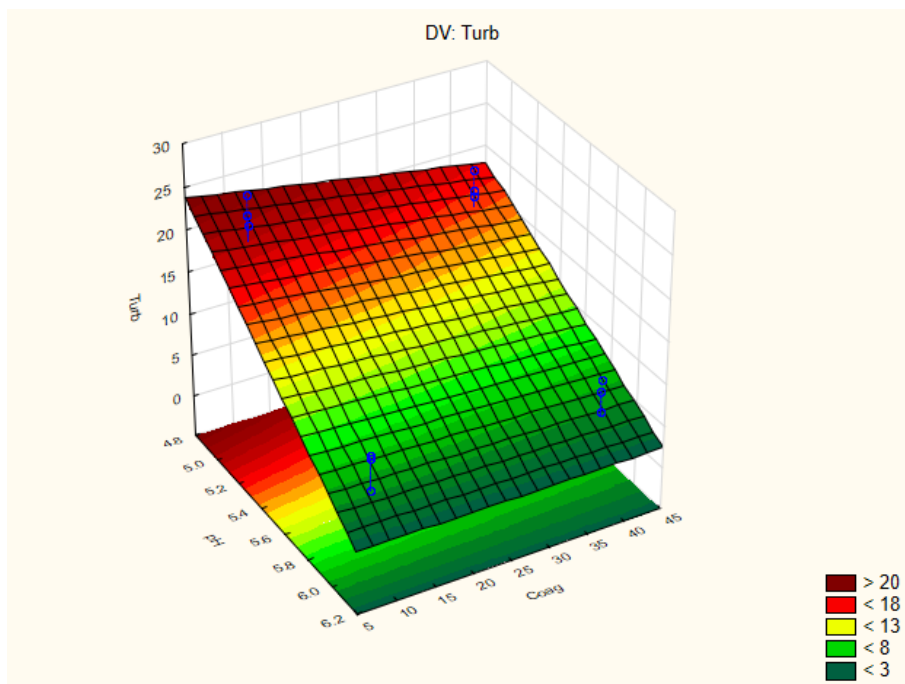


Figura 4.7: Superfície de resposta prevista pelo modelo estatístico para turbidez em função da concentração de coagulante e pH.

Analisando os resultados obtidos para a concentração do alumínio residual na água tratada é possível observar, na Figura 4.8, que o aumento da turbidez também leva a um aumento no número de parâmetros significativos. Os efeitos mais predominantes são novamente o pH e a dosagem de coagulante. Entretanto, para esses experimentos, nota-se a presença da curvatura como parâmetro significativo, indicando que para uma maior turbidez inicial há presença de efeitos não lineares. Na Figura 4.9 observa-se o elevado ajuste aos dados do modelo obtido, apresentando um $R^2 = 0.98$. Apesar do elevado valor de correlação obtido, o aumento do número de parâmetros não afetou significativamente o ajuste aos dados para a concentração do alumínio residual. Na Figura 4.10, observa-se que pH próximos de 5, há um maior residual de alumínio presente no efluente tratado, o que é indesejado.

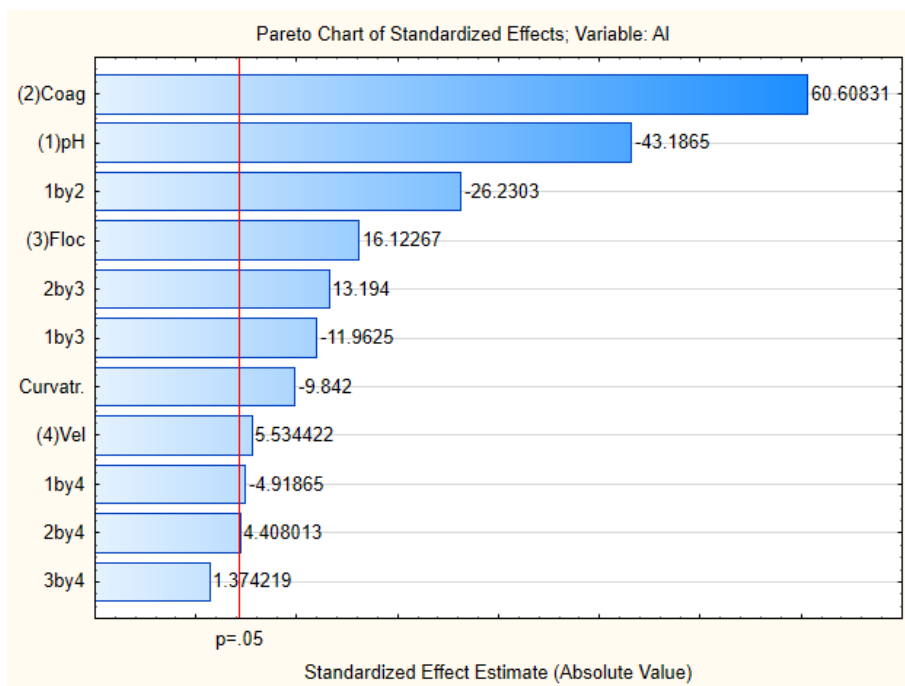


Figura 4.8: Diagrama de Pareto das variáveis estudadas para a concentração de alumínio residual na água tratada.

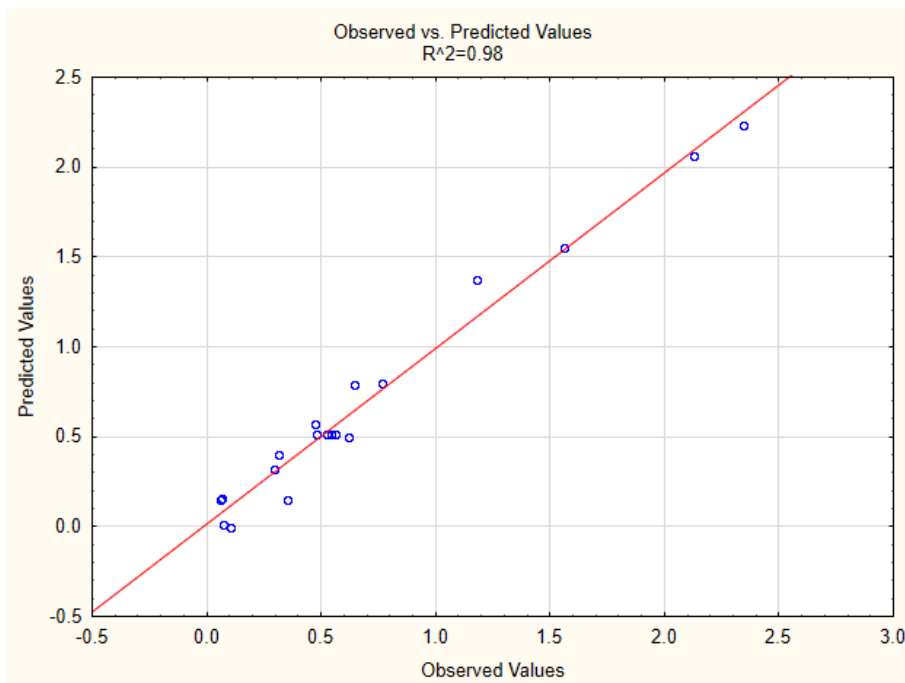


Figura 4.9: Relação entre os valores observados e os preditos pelo modelo estatístico para a concentração de alumínio residual. Amostra 4 com turbidez de entrada de 63 NTU.

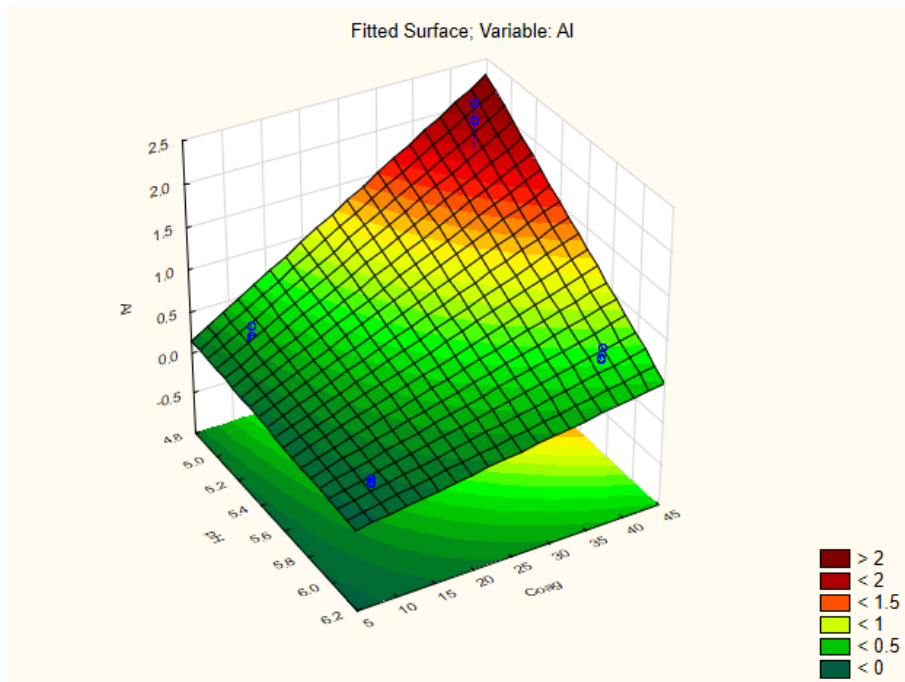


Figura 4.10: Superfície de resposta prevista pelo modelo estatístico para a concentração de alumínio residual em função da concentração de coagulante e pH.

Como ambas as variáveis de saídas analisadas apresentaram curvatura como parâmetro significativo optou-se por utilizar um planejamento composto central, visto que possibilita avaliar a presença de componentes quadráticos para as variáveis estudadas. Visando reduzir o número de experimentos, optou-se por remover a velocidade de mistura lenta como variável de entrada pois, foi uma das variáveis que menor apresentou impacto nos parâmetros de saída avaliada. Dessa forma, foram realizados experimentos com a amostra 5, com turbidez inicial de 23 NTU. A Tabela 4.3, apresenta os resultados do planejamento composto central proposto.

A Figura 4.11 apresenta o diagrama de Pareto para a turbidez na água tratada. Para este experimentos foram encontrados três relações quadráticas e duas lineares significativas, sendo a adição de coagulante o responsável pelos efeitos mais significativos. Entretanto, a interação das variáveis não foi considerada significativa, o que sugere que o efeito das interações seja mais pronunciado quando há uma maior turbidez inicial ou que esses efeitos se apresentavam como significativos na tentativa de compensar a falta dos efeitos quadráticos.

O modelo estatístico desenvolvido utilizou somente os parâmetros significativos. Apesar de apresentar a presença de efeitos quadráticos, esse modelo não foi capaz de representar bem os dados experimentais, como pode ser observado na Figura 4.12. Isso sugere que para a turbidez final ocorrem interação mais complexas entre as variáveis estudadas que impossibilitam o ajuste dos dados por modelos lineares e

Tabela 4.3: Resultados do planejamento composto central utilizando a amostra 5.

Exp	pH	Coag	Floc	Vel	Turb _t	Alum
1	5,50	12,50	1,00	30,00	2,63	0,08
2	5,50	12,50	3,00	30,00	3,04	0,09
3	5,50	37,50	1,00	30,00	2,85	1,29
4	5,50	37,50	3,00	30,00	3,35	1,29
5	7,50	12,50	1,00	30,00	3,40	0,10
6	7,50	12,50	3,00	30,00	3,36	0,11
7	7,50	37,50	1,00	30,00	1,40	0,06
8	7,50	37,50	3,00	30,00	1,43	0,08
9	4,82	25,00	2,00	30,00	11,17	1,66
10	8,18	25,00	2,00	30,00	2,00	0,11
11	6,50	3,97	2,00	30,00	16,90	0,12
12	6,50	46,00	2,00	30,00	4,04	0,50
13	6,50	25,00	0,32	30,00	0,99	0,08
14	6,50	25,00	3,68	30,00	2,01	0,06
15	6,50	25,00	2,00	30,00	1,56	0,10
16	6,50	25,00	2,00	30,00	2,19	0,09
17	6,50	25,00	2,00	30,00	2,35	0,10

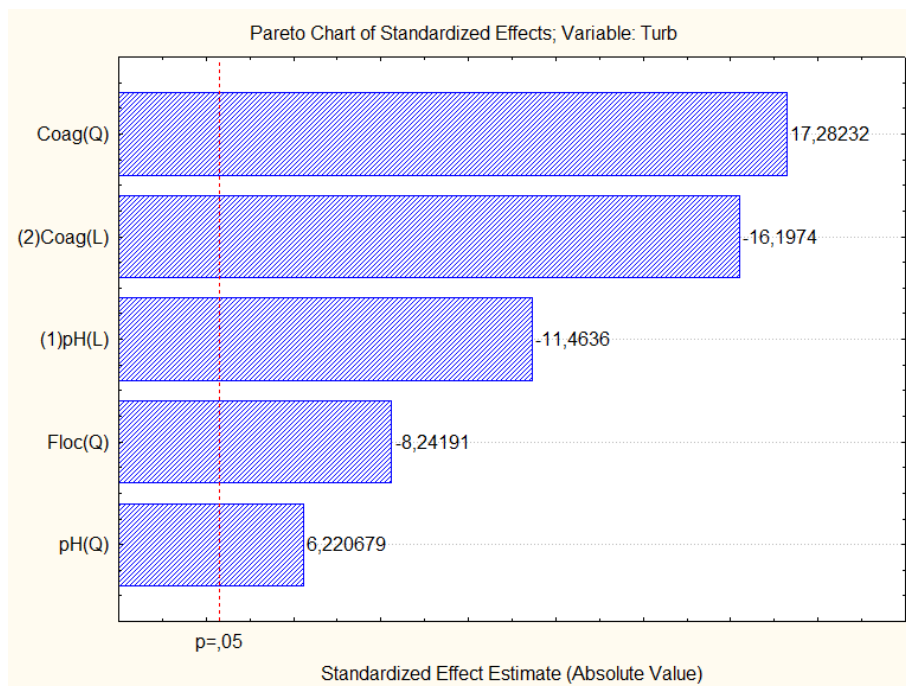


Figura 4.11: Diagrama de Pareto das variáveis estudadas para a turbidez da água tratada, onde Q representa a interação quadrático e L o linear.

quadráticos.

Mesmo com o baixo ajuste, a partir do gráfico de superfície é possível observar o comportamento da turbidez final em função do pH e do coagulante. Apesar de não estar bem ajustado aos dados, nota-se uma região de turbidez mínima para uma dosagem de 30 mg/L e pH próximo a 7.

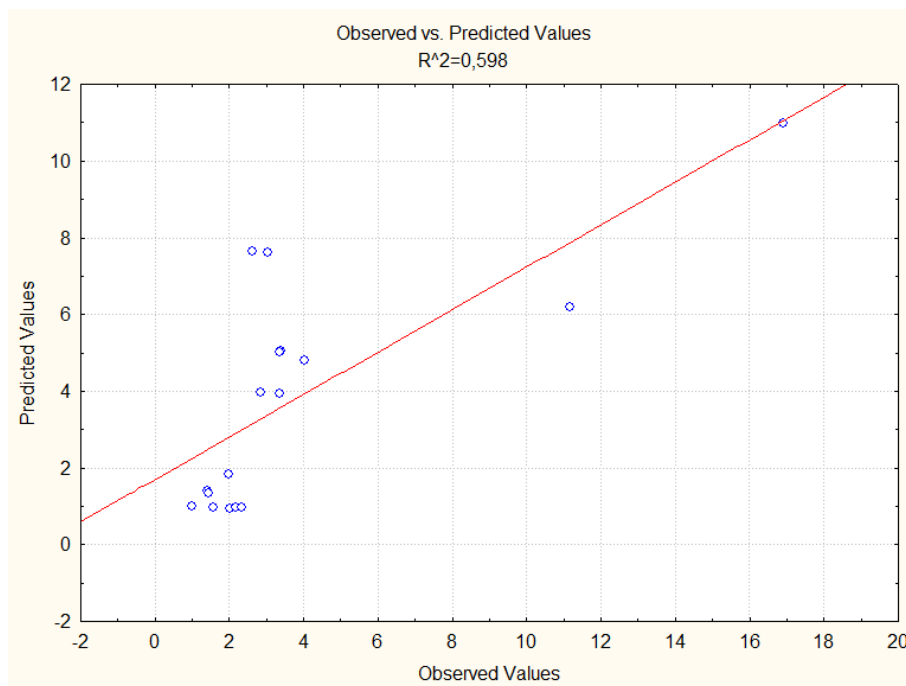


Figura 4.12: Relação entre os valores observados e os preditos pelo modelo estatístico para a turbidez na água tratada.

Para o alumínio residual, observa-se na Figura 4.14 que o pH, componentes linear, quadrático e de interação com a dosagem de coagulante, são os componentes que apresentam maior influência no processo, seguido pela dosagem de coagulante. A maior significância desses efeitos sugere que a partir do controle do pH pode-se selecionar condições que resultem em valores menores da concentração de alumínio residual na água tratada. A Figura 4.15, apresenta o gráfico de valores preditos e observados, onde pode-se observar que há um bom ajuste dos dados. A partir do gráfico de superfície, Figura 4.16, é possível verificar que na faixa de pH entre 6,5 e 7 é onde se obtém os menores valores para a concentração de alumínio residual na água tratada.

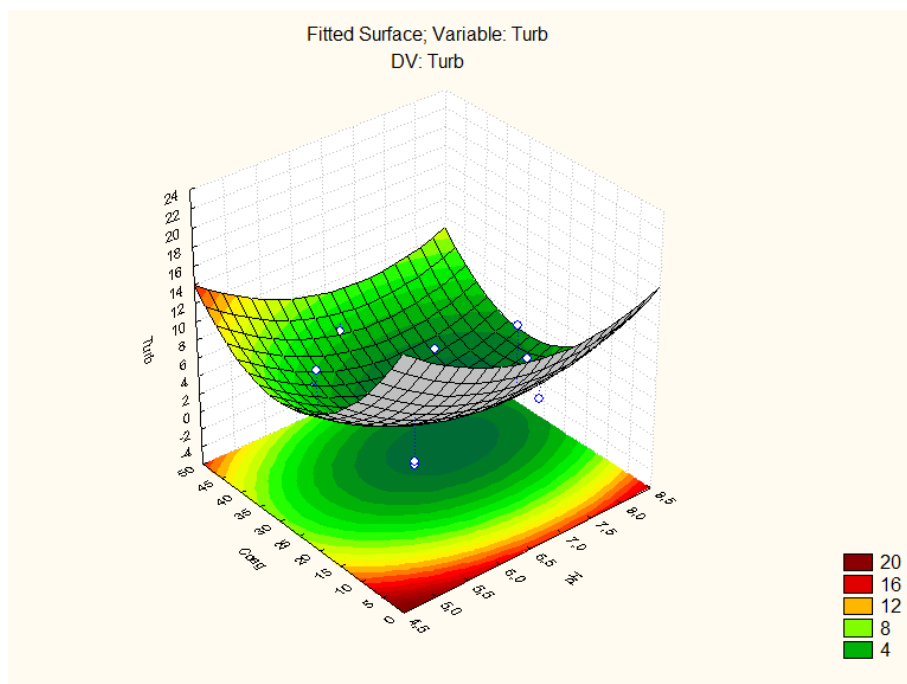


Figura 4.13: Superfície de resposta prevista pelo modelo estatístico para a turbidez na água tratada em função da concentração de coagulante e pH.

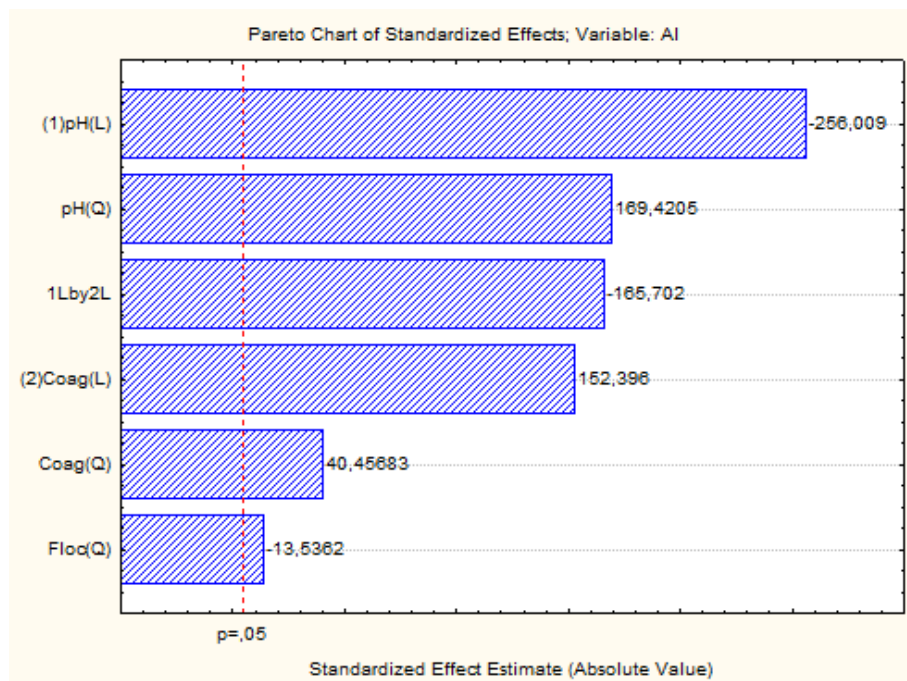


Figura 4.14: Diagrama de Pareto das variáveis estudadas para a concentração de alumínio residual da água tratada, onde Q representa a interação quadrático e L o linear.

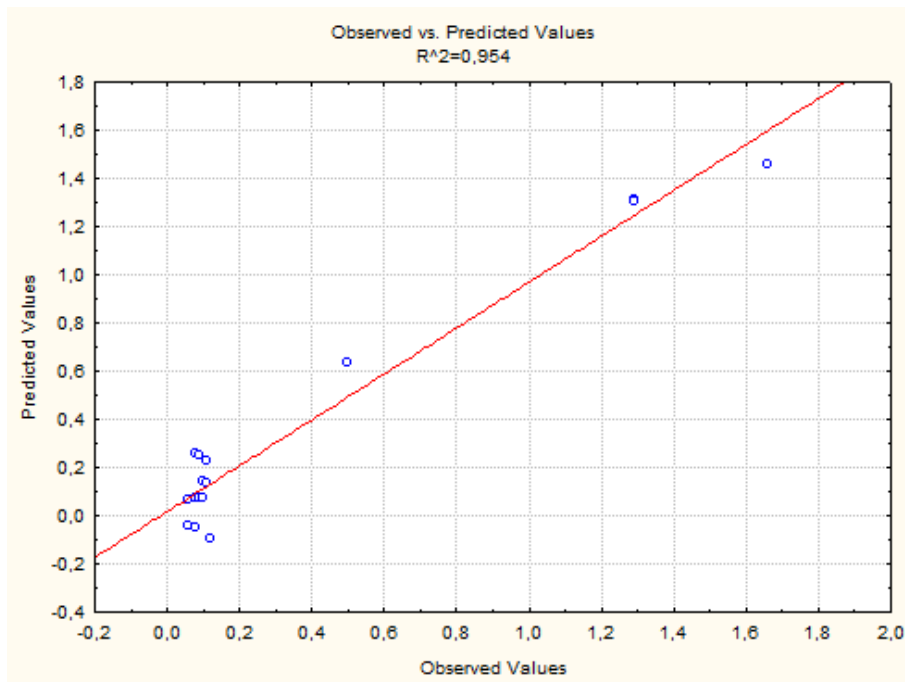


Figura 4.15: Relação entre os valores observados e os preditos pelo modelo estatístico para a concentração de alumínio residual.

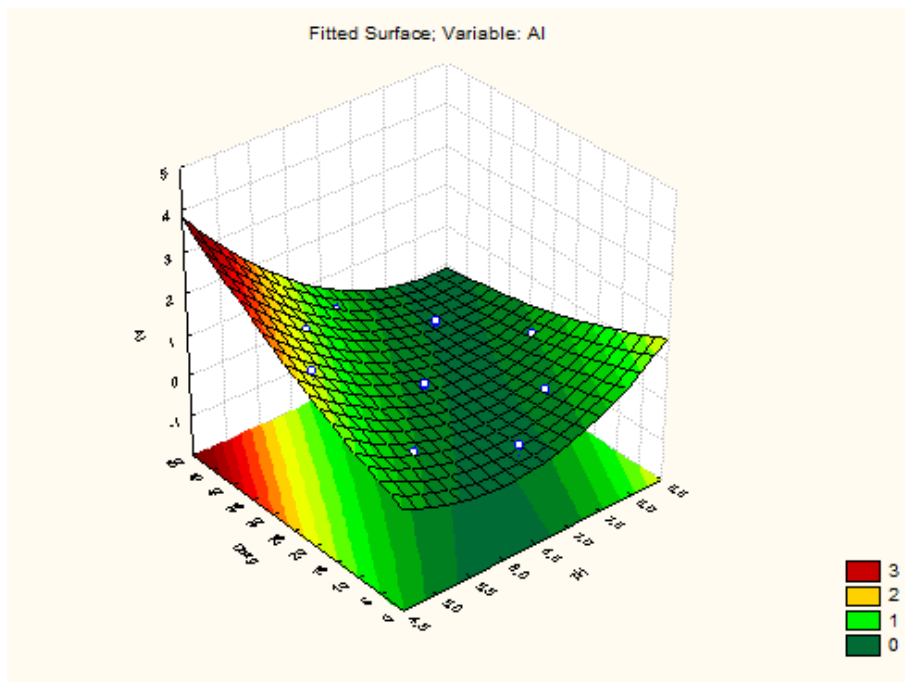


Figura 4.16: Superfície de resposta prevista pelo modelo estatístico para a concentração de alumínio residual em função da concentração de coagulante e pH

A partir das observações experimentais e da análise estatística dos dados obtidos, nota-se que para a faixa experimental estudada, a complexidade dos fenômenos envolvidos na redução da turbidez na água tratada impedem que modelos lineares ou quadráticos representem adequadamente o processo. Por outro lado, observa-se que a concentração de alumínio residual na água tratada apresenta relação mais simples com as variáveis do processo, dependendo fortemente do pH e da dosagem de coagulante utilizadas no processo de coagulação-floculação.

4.2 Modelos de regressão linear multivariável

A partir dos resultados obtidos em todos os planejamentos de experimentos realizados, modelos de regressão linear multivariável foram desenvolvidos. Para esses modelos foram avaliadas a utilização de termos lineares e quadráticos. Os resultados para os melhores modelos obtidos estão apresentados na Tabela 4.4, onde pH é o pH da amostra a ser tratada, $Turb_b$ é a turbidez inicial da amostra, $Coag$ é a dosagem de coagulante, $Alum$ é a concentração do alumínio residual e $Turb_t$ é a turbidez após o processo de coagulação-floculação.

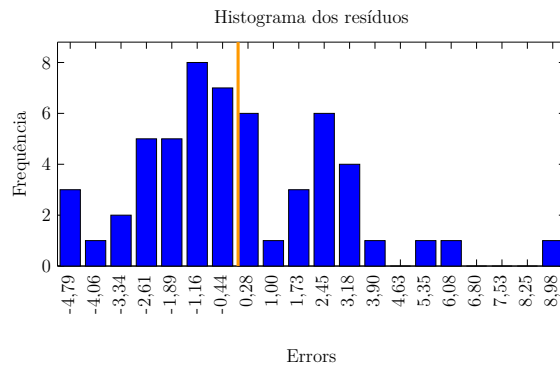
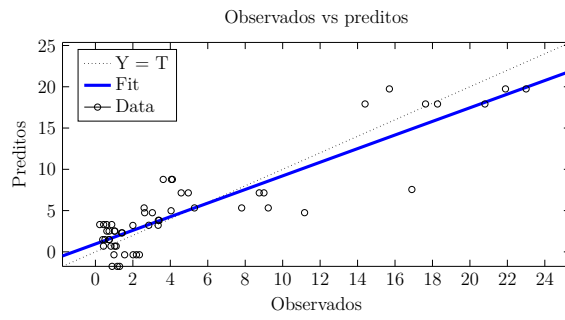
Tabela 4.4: Modelos de regressão linear multivariável.

	Saída	Parâmetros significativos	R ²	MSE
Lineares	$Turb_t$	$pH + Turb_b \cdot pH$	0,71	12,17
	$Alum$	$pH + pH \cdot Coag$	0,74	0,12
Quadráticas	$Turb_t$	$pH + Turb_b \cdot pH + pH^2 + Coag^2$	0,80	7,94
	$Alum$	$Turb_b + pH + Turb_b \cdot pH + pH \cdot Coag + pH^2$	0,87	0,05

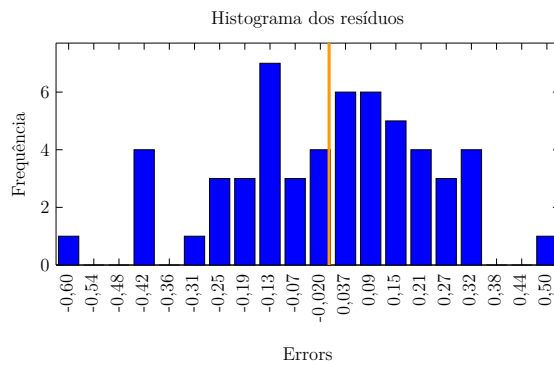
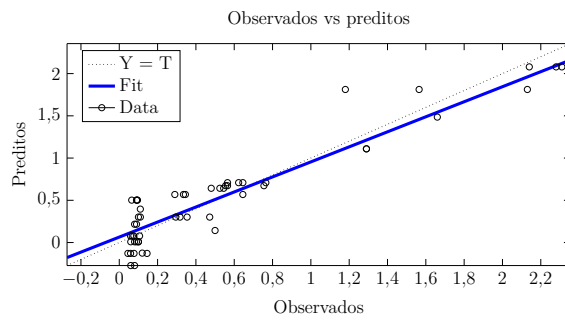
A Figura 4.17 apresenta os gráficos de dados observados pelos preditos e histograma de resíduos para os modelos que apresentaram melhor ajuste, de regressão linear multivariável com interações quadráticas.

Os modelos com interações apenas lineares apresentam baixa correlação entre os resultados experimentais e os preditos, assim como observado na avaliação dos resultados do planejamento experimental. Também nota-se que para a turbidez na água tratada e a dosagem de coagulante os modelos não apresentam parâmetros significativos que sejam representativos do processo de coagulação-floculação.

Com a utilização de termos quadráticos, os modelos apresentaram melhora na correlação dos resultados. O modelo da turbidez final da água e alumínio residual têm como parâmetros significativos a dosagem de coagulante, pH e a turbidez inicial. Contudo, o modelo da turbidez ainda apresenta baixa correlação, assim como



(a) Turbidez final



(b) Alumínio residual

Figura 4.17: Relação entre valores observados e preditos e histograma de resíduos dos modelos de regressão multivariável com interações lineares.

verificado na avaliação dos planejamentos de experimentos.

O modelo para a concentração de alumínio residual apresentou uma menor correlação entre os dados preditos e observados, quando comparado aos obtidos nos modelos estatísticos do planejamento de experimentos. Isto sugere que para uma pequena faixa experimental é possível ajustar os dados de alumínio residual por um modelo quadrático. Todavia, para diferentes faixas de turbidez inicial essa correlação linear não se mantém. Apesar da redução do MSE para os modelos com termos quadráticos, o elevado erro de predição do modelo, como pode ser observado no histograma de resíduos, Figura 4.17, impossibilitando a utilização para simulação da qualidade final do efluente tratado. Desta forma, optou-se por utilizar um as RNA, que apresentam como características a capacidade de aprender a partir de um conjunto de dados e de capturar a complexidade e não-linearidade presente neste dados.

4.3 Redes Neurais Artificiais

O número de neurônios na camada escondida das redes foi determinado por tentativa e erro. A Figura 4.18 apresenta os resultados obtidos de MSE e R^2 da rede Q1 com alteração do número de neurônios na camada oculta. Este resultado mostra que com o aumento da complexidade do modelo há uma redução no erro e melhora a representação dos dados. Entretanto, observa-se que, para este modelo, valores maiores que cinco neurônios na camada escondida não apresentam melhora significativa para os parâmetros avaliados. Dessa forma, foi escolhido o modelo que apresentou menor complexidade, assim o número de neurônios na camada escondida foi definido quando o aumento neste número alterava o coeficiente de determinação em valores iguais ou inferiores a 0,01.

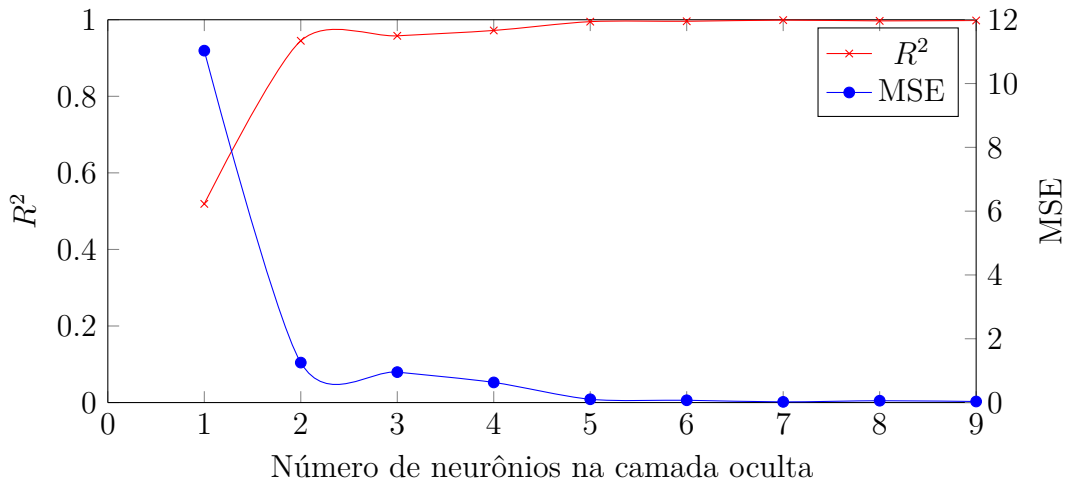


Figura 4.18: Coeficiente de determinação e MSE para a RNA Q1.

O desempenho dos modelos na representação do processo de coagulação para diferentes condições de operação são apresentados na Tabela 4.5. O modelo Q1-6, que utiliza todas as variáveis manipuladas, apresentou melhor ajuste total dos dados e menor erro. Nota-se que, com a redução do número de entradas do modelo, há leve queda na capacidade ajuste aos dados experimentais. Isso sugere que as variáveis removidas oferecem baixa influência no comportamento geral do processo. Sendo observado desempenho similar quando avaliado apenas o ajuste da turbidez final.

Tabela 4.5: Avaliação da influência das variáveis de entrada nos modelos por redes neuronais artificiais.

Rede	R^2_{all}	MSE	R^2_{Turb}	R^2_{Alum}
Q1-6	0,986	0,387	0,984	0,907
Q2-5	0,972	0,809	0,965	0,947
Q3-4	0,964	1,028	0,955	0,922
Q4-5	0,962	1,077	0,953	0,952

Para a previsão da concentração de alumínio residual, modelos com menor número de entradas e parâmetros apresentaram melhor ajuste na previsão da concentração de alumínio residual. Isso pode ocorrer por dois fatores, predileção de ajuste da RNA para uma das saídas ou o aumento da significância dos parâmetros restantes. Segundo MAIER *et al.* [42], que avaliou o desenvolvimento de RNA com saída única e múltiplas, verificou-se que a diferença entre os tipos de rede foram insignificantes. Dessa forma, com a remoção das variáveis que apresentam pouca influência para o alumínio residual, a RNA consegue correlacionar melhor os dados de entrada e saída.

Apesar de todos os modelos obtidos apresentarem valores próximos de coeficiente

de determinação e erro quadrático médio, escolheu-se fazer uma análise mais detalhada para a rede Q1-6. A Figura 4.19 apresenta os gráficos de valores observados por preditos e histograma de dos resíduos da RNA Q1-6. Os erros de predição se encontram no intervalo entre -2,2 e +2,5, sendo a maior frequência de erros próxima de zero. Isso mostra um ajuste adequado do modelo aos dados experimentais, como pode ser observado pela relação entre os dados observados e preditos.

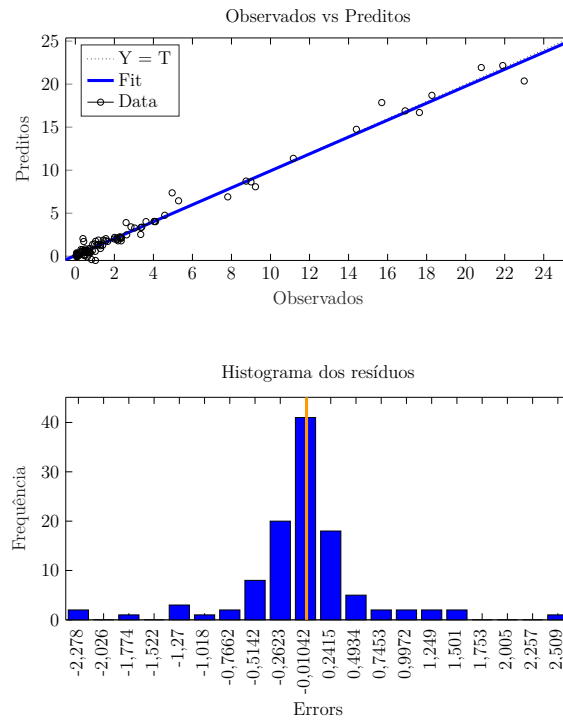
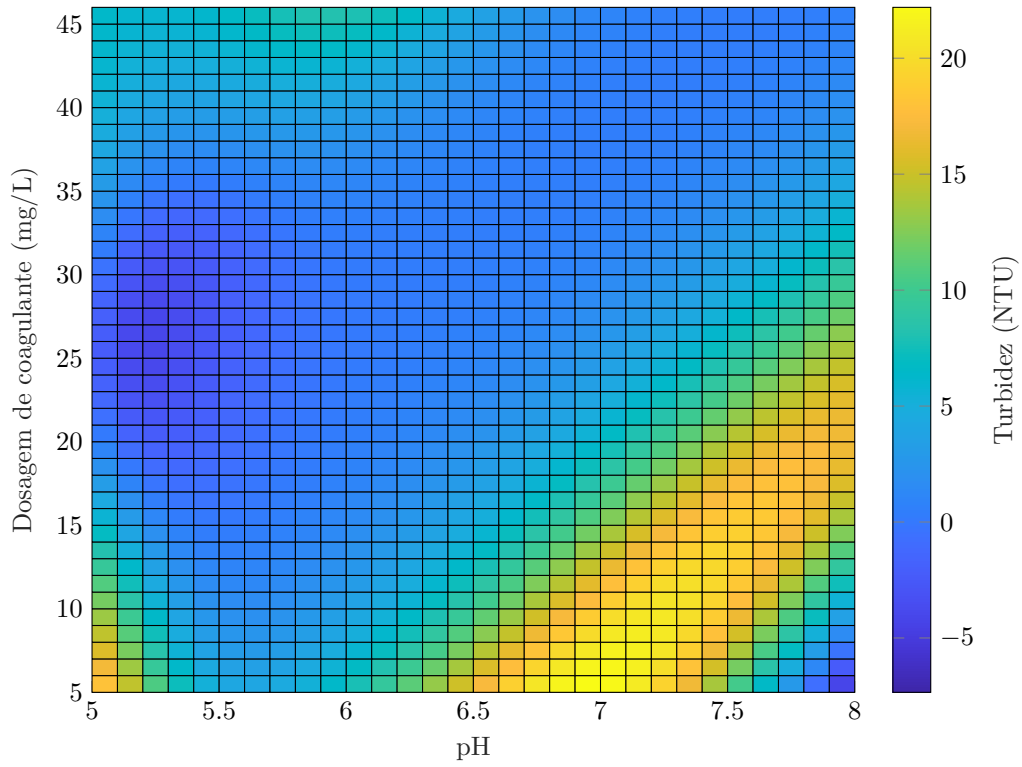


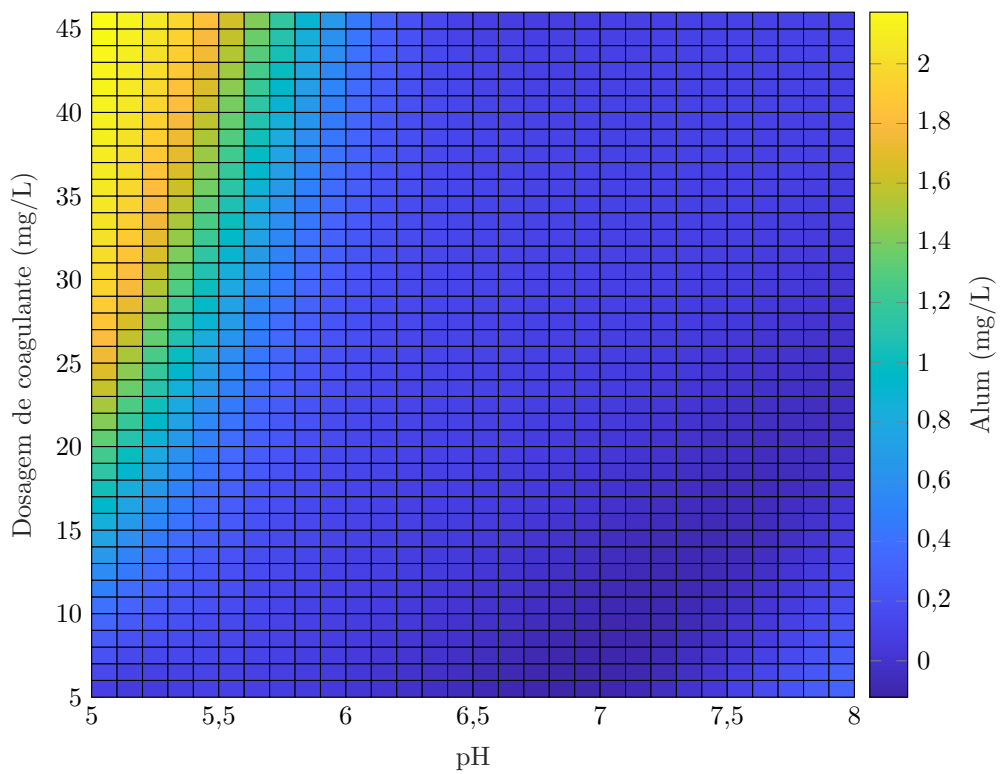
Figura 4.19: Relação entre valores observados e preditos e histograma de resíduos do Q1-6.

Ao se comparar os resultados dos modelos de regressão linear multivariável e o modelo preliminar desenvolvido por redes neuronais artificiais para o processo de coagulação-floculação, apresentados nas Figura 4.17 e Figura 4.19, verifica-se que o modelo obtido por RNA apresentam valores menores de MSE e elevada correlação entre os resultados experimentais e previstos pelo modelo. Isso mostra que a RNA apresenta uma maior capacidade de ajustar a não-linearidade do processo, se apresentando como uma alternativa de modelagem mais robusta.

A Figura 4.20 (a) e (b) apresentam os gráficos de superfície a partir da simulação do modelo Q1-6 dentro dos valores máximos e mínimos de pH e dosagem de coagulante utilizados no treinamento da da rede. Dessa forma, pode-se verificar de forma qualitativa a adequação do modelo em toda a faixa de treinamento. Para as outras entradas foram usados os valores médios, como apresentado na Tabela 3.8.



(a) Turbidez



(b) Alumínio residual

Figura 4.20: Gráficos de superfície do modelo Q1-6: (a) Turbidez e (b) Concentração de alumínio residual

Nos gráficos da Figura 4.20, observa-se valores de turbidez e de concentração de alumínio residual abaixo de zero, que não são fisicamente possíveis. Isto possivelmente ocorre devido a baixa capacidade de generalização e ao erro de ajuste aos dados de treinamento, como observado no histograma de resíduos, Figura 4.19. Para a turbidez final a região que apresenta valores negativos esta relacionada a pH próximos a 5 e 8. Esta região de pH apresenta poucos dados experimentais para treinamento do modelos, levando assim a baixa capacidade de generalização.

Para a estimativa da concentração de alumínio residual na água tratada, na faixa de pH de 5 a 8, apesar dos poucos dados experimentais, observa-se resultados plausíveis. Isto provavelmente ocorre devido ao menor grau de complexidade da relação entre as variáveis de entrada e o alumínio residual, como observado na avaliação do planejamento de experimentos. Por outro lado, para valores de pH acima de 6.5 a RNA apresenta como respostas valores da concentração de alumínio ligeiramente negativos.

4.3.1 Extensão da matriz de experimentos

Os resultados experimentais dos testes de jarros realizado para a elaboração dos modelos de RNA são apresentados na Tabela 4.6, seguindo a metodologia proposta na Tabela 3.11. Para melhor visualização destes resultados, as Figuras 4.21 a 4.28 apresentam o percentual de remoção para a turbidez, UVA e COD, e a concentração de alumínio residual em função da dosagem de coagulante.

Tabela 4.6: Resultados do planejamento experimental completo

Exp	Turb _b	UVA _b	COD _b	SUVA	Alk	pH	Coag	Floc	Turb _t	Alum	UVA _t	COD _t
1	5,3	0,086	6,5	1,3	25	5,5	5	1	4,2	0,06	0,058	2,6
2	5,3	0,086	6,5	1,3	25	5,5	10	1	2,0	0,18	0,045	3,1
3	5,3	0,086	6,5	1,3	25	5,5	15	1	2,1	0,50	0,043	2,3
4	5,3	0,086	6,5	1,3	25	5,5	20	1	2,0	0,77	0,046	2,2
5	5,3	0,086	6,5	1,3	25	5,5	25	1	2,2	1,35	0,046	3,0
6	6,7	0,086	6,5	1,3	25	5,5	30	1	1,9	1,52	0,042	2,3
7	6,7	0,086	6,5	1,3	25	5,5	35	1	2,4	2,45	0,047	2,2
8	6,7	0,086	6,5	1,3	25	5,5	40	1	2,7	2,71	0,049	2,6
9	6,7	0,086	6,5	1,3	25	5,5	45	1	2,3	2,99	0,048	2,2
10	6,7	0,086	6,5	1,3	25	5,5	50	1	2,6	3,65	0,050	2,2
11	6,9	0,111	4,8	2,3	25	6,5	5	0	6,0	0,02	0,069	4,0
12	6,9	0,111	4,8	2,3	25	6,5	10	0	6,3	0,03	0,061	3,9
13	6,9	0,111	4,8	2,3	25	6,5	15	0	2,4	0,03	0,047	3,2
14	6,9	0,111	4,8	2,3	25	6,5	20	0	1,0	0,02	0,041	3,1
15	6,9	0,111	4,8	2,3	25	6,5	25	0	1,3	0,02	0,037	3,1
16	6,9	0,101	4,6	2,2	25	6,5	30	0	1,3	0,07	0,032	3,6
17	6,9	0,101	4,6	2,2	25	6,5	35	0	1,9	0,23	0,030	2,5

Continua na próxima página

Tabela 4.6 – Continuação da página anterior

Exp	Turb _b	UVA _b	COD _b	SUVA	Alk	pH	Coag	Floc	Turb _t	Alum	UVA _t	COD _t
18	6,9	0,101	4,6	2,2	25	6,5	40	0	2,3	0,53	0,032	2,4
19	6,9	0,101	4,6	2,2	25	6,5	45	0	3,1	0,40	0,030	2,9
20	6,9	0,101	4,6	2,2	25	6,5	50	0	3,1	0,78	0,034	3,6
21	5,3	0,086	6,2	1,4	15	7,5	5	0	4,7	0,03	0,0653	4,0
22	5,3	0,086	6,2	1,4	15	7,5	10	0	2,4	0,03	0,0568	4,6
23	5,3	0,086	6,2	1,4	15	7,5	15	0	3,1	0,03	0,044	2,6
24	5,3	0,086	6,2	1,4	15	7,5	20	0	0,8	0,03	0,0376	2,9
25	5,3	0,086	6,2	1,4	15	7,5	25	0	1,7	0,03	0,0343	2,8
31	6,9	0,101	4,6	2,2	15	7,5	5	1	6,0	0,06	0,073	4,2
32	6,9	0,101	4,6	2,2	15	7,5	10	1	6,0	0,06	0,055	3,6
33	6,9	0,101	4,6	2,2	15	7,5	15	1	2,9	0,03	0,045	3,1
34	6,9	0,101	4,6	2,2	15	7,5	20	1	1,3	0,03	0,037	3,5
35	6,9	0,101	4,6	2,2	15	7,5	25	1	1,3	0,03	0,033	3,7
36	7,2	0,085	4,0	2,1	15	7,5	30	1	1,4	0,02	0,032	2,5
37	7,2	0,085	4,0	2,1	15	7,5	35	1	3,2	0,03	0,028	2,1
38	7,2	0,085	4,0	2,1	15	7,5	40	1	2,9	0,03	0,025	2,3
39	7,2	0,085	4,0	2,1	15	7,5	45	1	2,9	0,07	0,025	2,4
40	7,2	0,085	4,0	2,1	15	7,5	50	1	3,3	0,16	0,023	2,6
41	2,6	0,074	3,5	2,1	20	5,6	5	0	2,3	0,10	0,053	2,9
42	2,6	0,074	3,5	2,1	20	5,6	10	0	2,0	0,38	0,048	2,1
43	2,6	0,074	3,5	2,1	20	5,6	15	0	1,4	0,91	0,053	2,2
44	2,6	0,074	3,5	2,1	20	5,6	20	0	1,2	1,07	0,054	2,6
45	2,6	0,074	3,5	2,1	20	5,6	25	0	1,5	1,62	0,054	2,2
46	2,6	0,074	3,5	2,1	20	6,1	30	0	0,9	2,27	0,058	2,6
47	2,6	0,074	3,5	2,1	20	6,1	35	0	1,1	2,55	0,058	2,3
48	2,6	0,074	3,5	2,1	20	6,1	40	0	0,8	2,72	0,055	2,7
49	2,6	0,074	3,5	2,1	20	6,1	45	0	0,9	3,68	0,055	2,5
50	2,6	0,074	3,5	2,1	20	6,1	50	0	1,0	3,75	0,055	2,7
51	2,1	0,061	2,6	2,3	15	6,5	5	1	1,3	0,02	0,021	2,6
52	2,1	0,061	2,6	2,3	15	6,5	10	1	0,6	0,05	0,017	2,2
53	2,1	0,061	2,6	2,3	15	6,5	15	1	0,3	0,04	0,018	1,9
54	2,1	0,061	2,6	2,3	15	6,5	20	1	0,2	0,03	0,022	2,0
55	2,1	0,061	2,6	2,3	15	6,5	25	1	0,3	0,03	0,029	1,5
56	2,1	0,073	2,6	2,8	15	6,5	30	1	0,2	0,32	0,037	2,3
57	2,1	0,073	2,6	2,8	15	6,5	35	1	0,3	0,74	0,035	1,7
58	2,1	0,073	2,6	2,8	15	6,5	40	1	0,3	1,00	0,034	1,8
59	2,1	0,073	2,6	2,8	15	6,5	45	1	0,3	1,02	0,040	1,7
60	2,1	0,073	2,6	2,8	15	6,5	50	1	0,5	1,70	0,040	1,9
61	2,3	0,099	3,6	2,7	20	7,5	5	0	1,2	0,02	0,085	2,8
62	2,3	0,099	3,6	2,7	20	7,5	10	0	0,7	0,02	0,066	3,2
63	2,3	0,099	3,6	2,7	20	7,5	15	0	0,2	0,02	0,055	4,5
64	2,3	0,099	3,6	2,7	20	7,5	20	0	0,1	0,02	0,042	1,9
65	2,3	0,099	3,6	2,7	20	7,5	25	0	0,1	0,03	0,034	1,8
66	2,3	0,068	2,4	2,8	20	7,4	30	0	0,4	0,02	0,030	1,9
67	2,3	0,068	2,4	2,8	20	7,4	35	0	0,3	0,02	0,027	1,8
68	2,3	0,068	2,4	2,8	20	7,4	40	0	0,7	0,02	0,026	1,5
69	2,3	0,068	2,4	2,8	20	7,7	45	0	0,8	0,04	0,025	2,0
70	2,3	0,068	2,4	2,8	20	7,7	50	0	1,7	0,10	0,023	1,4
71	3,09	0,072	2,5	2,9	20	7	5	0,5	1,08	0,02	0,065	2,6
72	3,09	0,072	2,5	2,9	20	7	10	0	0,75	0,02	0,049	1,9
73	3,09	0,072	2,5	2,9	20	7	15	0,5	0,27	0,02	0,043	1,8
74	3,09	0,072	2,5	2,9	20	7	20	0	0,26	0,02	0,035	1,7
75	3,09	0,072	2,5	2,9	20	7	25	0,5	0,51	0,03	0,032	1,9
76	2,31	0,067	2,5	2,7	20	6,8	30	0,5	0,43	0,03	0,035	1,8
77	2,31	0,067	2,5	2,7	20	6,8	35	0	0,79	0,03	0,032	2,0

Continua na próxima página

Tabela 4.6 – *Continuação da página anterior*

Exp	Turb _b	UVA _b	COD _b	SUVA	Alk	pH	Coag	Floc	Turb _t	Alum	UVA _t	COD _t
78	2,31	0,067	2,5	2,7	20	6,8	40	0,5	1,18	0,03	0,030	2,0
79	2,31	0,067	2,5	2,7	20	6,8	45	0	1,72	0,09	0,027	1,6
80	2,31	0,067	2,5	2,7	20	6,8	50	0,5	2,10	0,17	0,025	1,6

O gráfico com os resultados experimentais de 1 à 10 encontra-se na Figura 4.21. Observa-se que para o pH de 5,5 e com adição de floculante atingiram-se os valores máximos de remoção de 72%, 51% e 64% para turbidez, UVA e COD com dosagens de coagulante de 30 mg/L. Contudo, nessa dosagem se observa uma concentração de alumínio residual elevada na água tratada, o que leva um aumento na turbidez final [46]. Para os experimentos 41 ao 46, apresentados na Figura 4.25 que ocorrem em pH de 5,6 podem-se observar efeitos semelhantes a esses.

Na Figura 4.22 são apresentados os resultados para os experimentos 11 ao 20, realizado em pH 6,5 e sem adição de floculante. Nota-se que a turbidez atinge uma de remoção, 85%, próximo a dosagem de 20 mg/L e que com o contínuo aumento da dosagem de coagulante a redução na turbidez da água tratada é menor. De forma similar, a remoção de COD parece atingir um máximo de remoção, 48%, em dosagem em torno de 40 mg/L. A remoção de UVA tem a tendência de aumentar com a adição de mais coagulante, atingindo um patamar de 70% a partir da dosagem de 30 mg/L. Nesse pH inicial, o alumínio residual apresenta valores abaixo de 0,1 mg/L até se atingir a dosagem de 30 mg/L de coagulante. A partir deste ponto, há um aumento do residual presente na água tratada. Isto possivelmente ocorre pois, para este valor de dosagem, há um consumo de toda a alcalinidade, promovendo, assim, a redução do pH. Para os experimentos 46-60, apresentados na Figura 4.25, Figura 4.26 e Figura 4.28, observam-se resultados similares a estes.

Nos testes realizados próximos à pH 7,5, Figura 4.24, Figura 4.23 e Figura 4.27, observa-se comportamento similares aos testes em pH 6,5. A turbidez apresenta um máximo de remoção, 95%, para dosagens entre 20 e 30 mg/L. Para o COD é observado um máximo de remoção de 47% na dosagem de 35 mg/L. Para o UVA notam-se valores máximos de remoção, 70%, para dosagens acima de 35 mg/L. Entretanto, para esse pH, nota-se que dosagens acima de 30 mg/L não proporcionam um aumento do concentração do alumínio residual, ocorrendo apenas para dosagem de 50 mg/L.

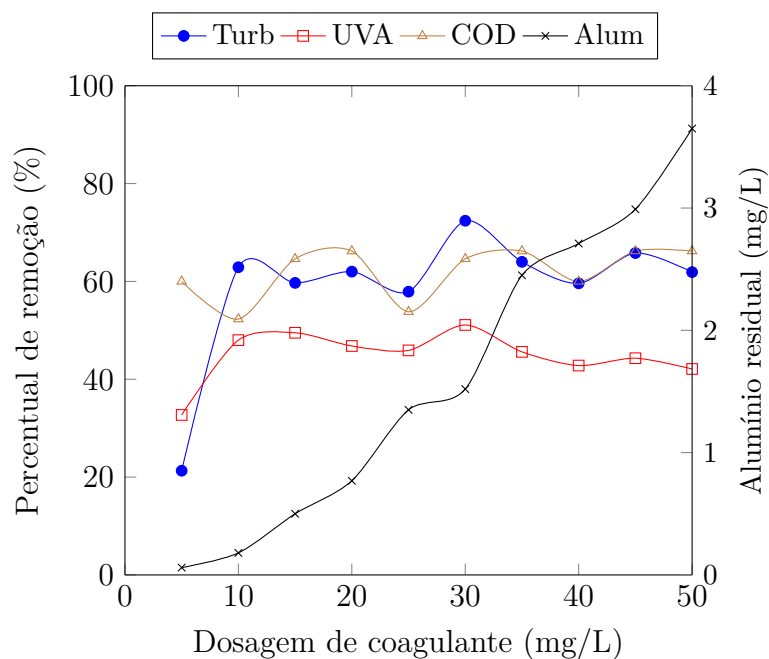


Figura 4.21: Remoção de turbidez, UVA, COD e alumínio residual para dos experimentos 1 ao 10.

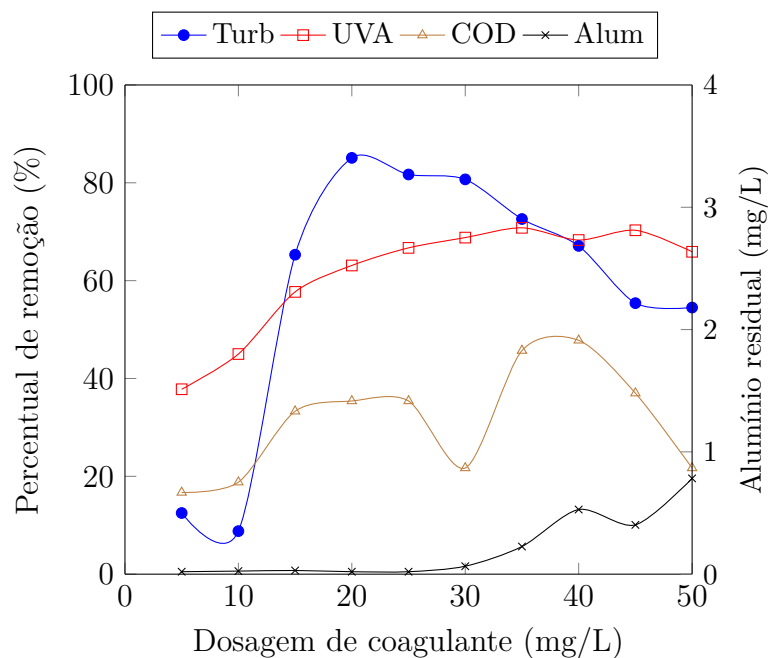


Figura 4.22: Remoção de turbidez, UVA, COD e alumínio residual para os experimentos 11 ao 20.

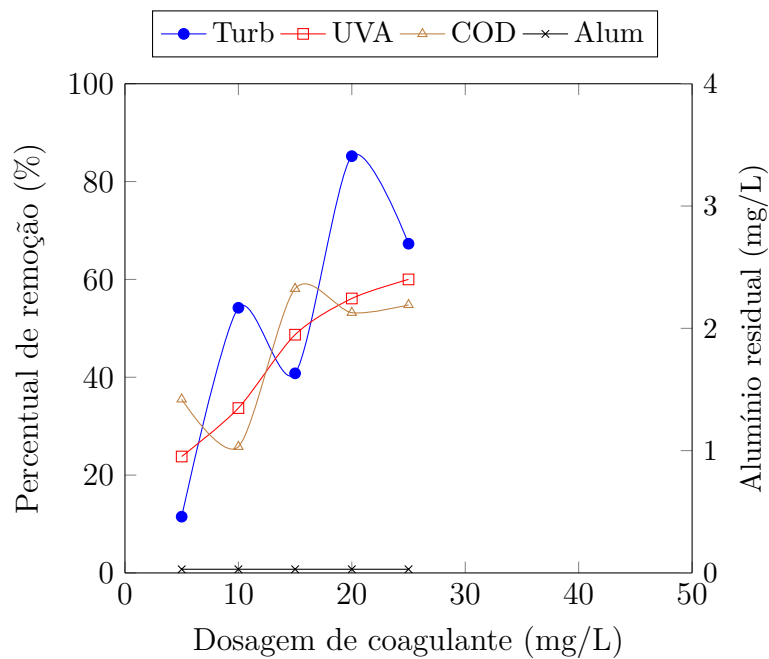


Figura 4.23: Remoção de turbidez, UVA, COD e alumínio residual nos experimentos 21 ao 25.

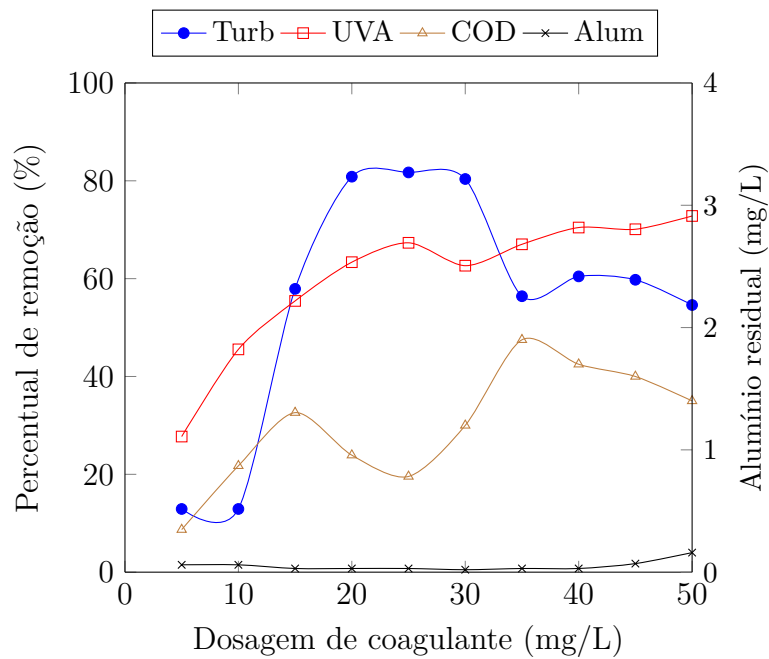


Figura 4.24: Remoção de turbidez, UVA, COD e alumínio residual nos experimentos 31 ao 40.

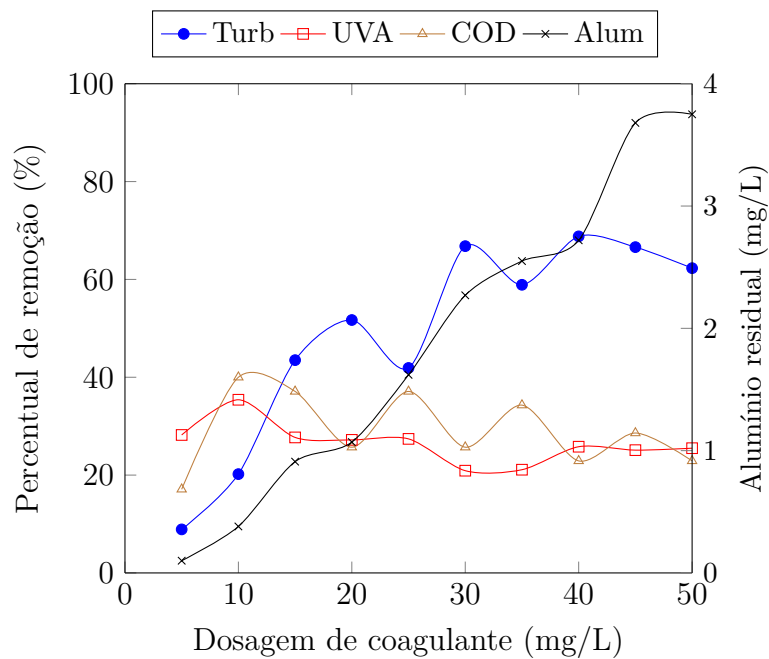


Figura 4.25: Remoção de turbidez, UVA, COD e alumínio residual nos experimentos 41 ao 50.

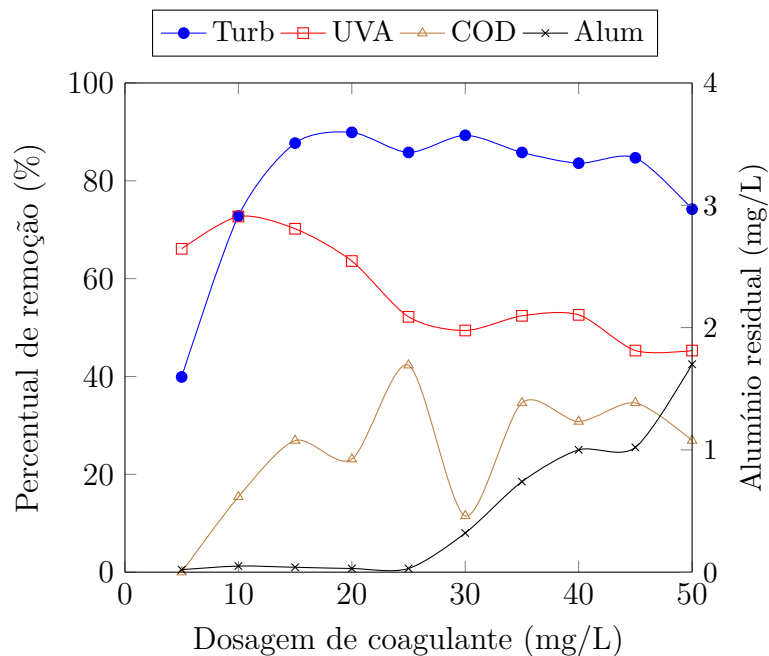


Figura 4.26: Remoção de turbidez, UVA, COD e alumínio residual nos experimentos 51 ao 60.

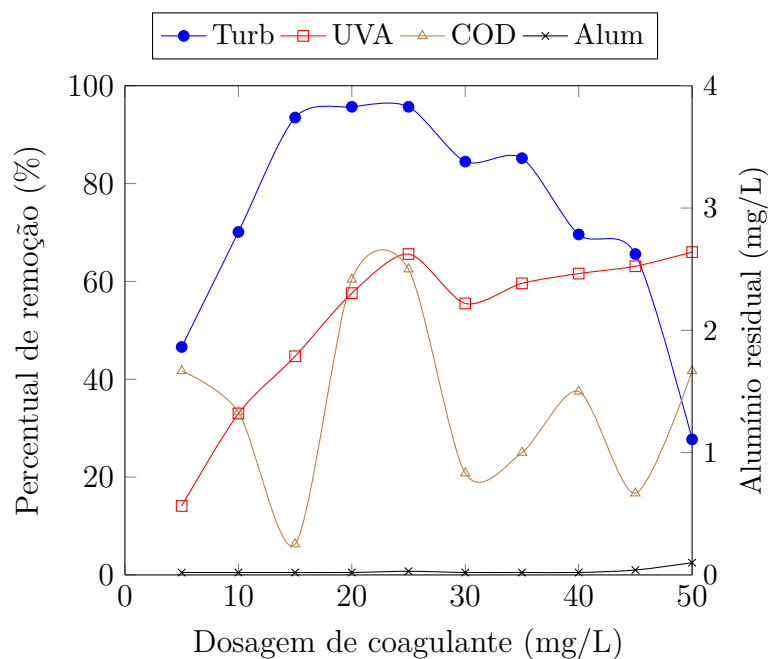


Figura 4.27: Remoção de turbidez, UVA, COD e alumínio residual nos experimentos de 61 ao 70.

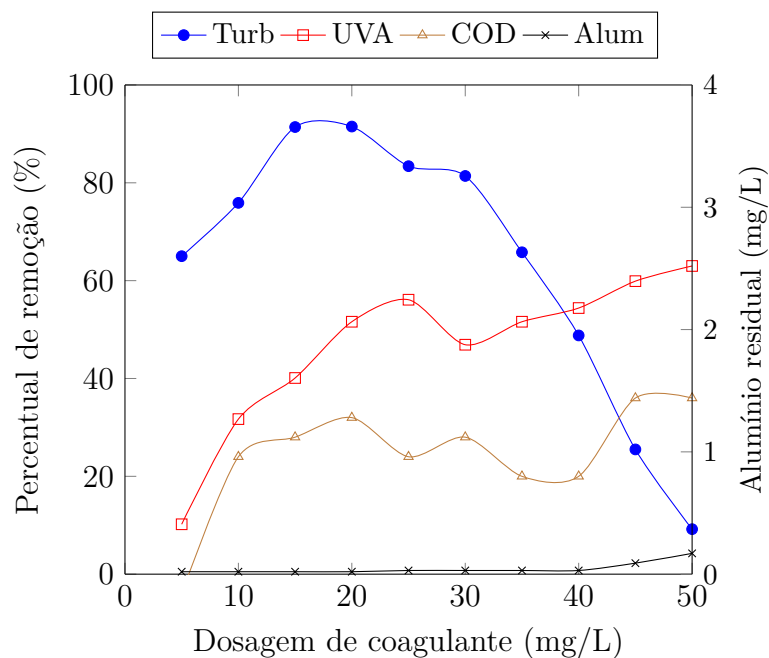


Figura 4.28: Remoção de turbidez, UVA, COD e alumínio residual nos experimentos 71 ao 80.

Para os experimentos realizados com pH inicial ácido, próximos a 5,5, observa-se o contínuo crescimento do alumínio. Segundo YAN *et al.* [84] isso ocorre devido à predominância de monômeros, pois em pH próximos a 5,0 há menor tendência a polimerização do Al^{3+} . A formação predominante de espécies solúveis favorece a coagulação pelo mecanismo de neutralização de cargas [17, 58]. Durante o processo de coagulação e sedimentação estes monômeros são dificilmente removidos, aumentando assim, a concentração do alumínio residual [66].

Por outro lado, a formação desses monômeros e polímeros simples são eficientes na remoção da matéria orgânica natural por neutralização de carga e adsorção [12, 85], o que justifica a maior remoção de COD nos resultados obtidos. Apesar dos valores máximos de remoção de COD, 66%, serem observados com uma dosagem de 30 mg/L, com baixas dosagens, 5 mg/L, observa-se elevados valores de remoção, 60%. CHOW *et al.* [11] obteve resultados correspondentes para redução de COD no tratamento de águas de superfície com SUVA de aproximadamente 3 e sulfato de alumínio. Nesse trabalho concluíram que, apesar do máximo de COD ser removido em pH 5, o tratamento em pH 6 com maior dosagem de coagulante é indicado, pois esta combinação alcançou resultados similares de remoção de COD com menor alumínio residual.

Em pH 6.5 nota-se uma de remoção do UVA e turbidez. De acordo com YAN *et al.* [84], a redução do UVA e turbidez está associada a presença de polímeros de alto massa molecular, sendo a formação destes favorecida com o aumento do pH [62, 85]. Apesar de o aumento do pH favorecer a formação destes polímero, MIKOLA *et al.* [52] observaram que para a redução de MON, o sulfato de alumínio apresentava maior eficiência em pH 6. JIAO *et al.* [29] reporta que nesta faixa de pH o alumínio encontra-se no seu mínimo de solubilidade, favorecendo assim, baixas concentrações de alumínio residual.

O aumento da dosagem eleva a remoção de turbidez até chegar ao ponto de dosagem ótima, padrão que pode ser observado para os resultados dos experimentos feitos em pH entre 6 e 7,5. Segundo YAN *et al.* [84], para a faixa de pH entre 7,5-8,8 atinge-se o máximo de remoção de turbidez. Similar aos resultados encontrados na Figura 4.27, obtendo-se uma remoção de 95%. JIAO *et al.* [29] obteve repostas similares para a redução de turbidez com sulfato de alumínio. Entretanto, destaca que, com o aumento do massa molecular dos compostos presentes na amostra é necessário o aumento da dosagem deste coagulante para atingir valores baixos de turbidez final.

4.3.2 Influência das variáveis de entrada e análise dos modelos

A Tabela 4.7 apresenta os resultados do coeficiente de determinação total e para cada saída avaliada dos melhores modelos obtidos. Nesta tabela em negrito destaca-se os melhores resultados para cada parâmetro de saída e melhor desempenho total.

Dentre estes resultados destacados, nota-se que a rede Q10-8, que possui uma menor quantidade de variáveis de entrada, apresentou melhores resultados para R_{all}^2 , MSE, R_{Turb}^2 , R_{UVA}^2 e R_{COD}^2 , 0,973, 0,051, 0,964, 0,699 e 0,817, respectivamente. A rede Q9-8 apresentou o melhor resultado de correlação para COD, R_{COD}^2 de 0,762. O modelo Q7-7 obteve os melhores resultados de ajuste para a R_{Turb}^2 e R_{Alum}^2 , 0,964 e 0,978, respectivamente.

Tabela 4.7: Resultados obtidos de coeficiente de determinação e erro quadrático médio para os modelos propostos.

Modelo	R_{all}^2	MSE	R_{Turb}^2	R_{Alum}^2	R_{UVA}^2	R_{COD}^2
Q5-7	0,961	0,072	0,943	0,978	0,661	0,742
Q6-5	0,957	0,080	0,949	0,965	0,570	0,681
Q7-7	0,964	0,067	0,964	0,978	0,694	0,691
Q8-7	0,960	0,075	0,954	0,961	0,665	0,708
Q9-8	0,966	0,062	0,962	0,963	0,628	0,762
Q10-8	0,973	0,051	0,964	0,973	0,699	0,817

Para as RNA Q5 à Q8 investigou-se o uso de diferentes variáveis de entrada que fornecem informação sobre a matéria orgânica presente na água. Enquanto para os modelos Q9 e Q11 avaliou-se a influência da alcalinidade e dosagem de coagulante. Deve-se notar, a partir da tabela, que os modelos com todas as variáveis de entrada não apresentam os melhores resultados, diferentemente do que foi observado por KIM e PARNICHKUN [34]. Entretanto, destaca-se que em seu modelo MLP com máximo número de parâmetros de entrada continha apenas turbidez inicial, pH, condutividade e temperatura, sendo a dosagem de coagulante a resposta do modelo.

Para os modelos Q5 à Q8 investigou-se o uso de diferentes parâmetros de entrada que fornecem informação sobre a matéria orgânica presente na água. Nota-se que mesmo coma redução de parâmetros não houve perda significativa de informação para as saídas de turbidez e alumínio residual.

Por outro lado, destaca-se que com a utilização de apenas um parâmetro de entrada contendo informações de matéria orgânica, modelos Q7-7 e Q8-7, apresentaram melhor ajuste dos dados para a saída UVA. Apesar dessas redes apresentarem

resultados similares à rede Q7-7, que utiliza apenas a absorvência no ultravioleta em 254 nm como entrada, apresentou melhores resultados. Destaca-se também que algumas plantas de tratamento possuem detectores de UVA, facilitando assim a utilização do modelo.

Para as redes Q9-8 e Q10-8, das quais foram retiradas as entradas de alcalinidade e dosagem de floculante, respectivamente, observa-se que a remoção de ambos os parâmetros houve um leve aumento no ajuste aos dados. Apesar da teoria do processo de coagulação-floculação fundamentar a importância da alcalinidade e a dosagem de floculante ser uma variável operacional capaz de reduzir o tempo necessário para sedimentação, para o desenvolvimento dos modelos esses dados não apresentaram significância. Isto pode ter ocorrido pois, para ambas as variáveis, a faixa de dados era muito estrita, como pode ser observado na Tabela 3.12.

A partir desses resultados, concluiu-se que, para o processo estudado e conjunto de dados utilizados, o aumento do número de entradas dos modelos não está diretamente ligado a uma maior capacidade de aprendizagem, e conseqüentemente, a uma melhora significativa no ajuste.

A Figura 4.29 apresenta os gráficos de resultados observados por preditos e histograma de resíduos para a rede Q10-8, que apresentou os melhores resultados dentre os modelos apresentados na Tabela 4.7. No primeiro verifica-se que a maioria dos dados encontram-se bem próximos a curva, onde os valores são iguais, sugerindo que o modelo consegue representar bem os dados experimentais. Para o histograma de resíduos nota-se que o erro de ajuste aos dados fica compreendido entre -0,9 à 1,3 e que, em sua maioria, encontram-se próximo a zero.

A Figura 4.30 e Figura 4.31 apresentam os gráficos de superfície para a estimativa utilizando o modelo Q10-8 da turbidez, concentração de alumínio residual, UVA e COD na água após o processo de coagulação-floculação e em função da dosagem de coagulante e pH inicial. Foram utilizados valores médios para turbidez e UVA, como exposto na Tabela 3.13.

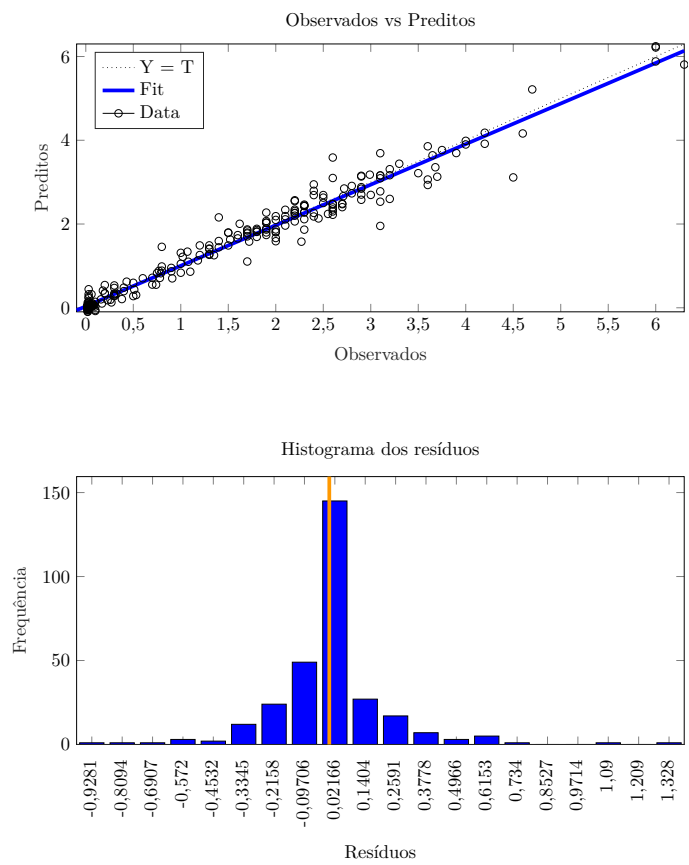
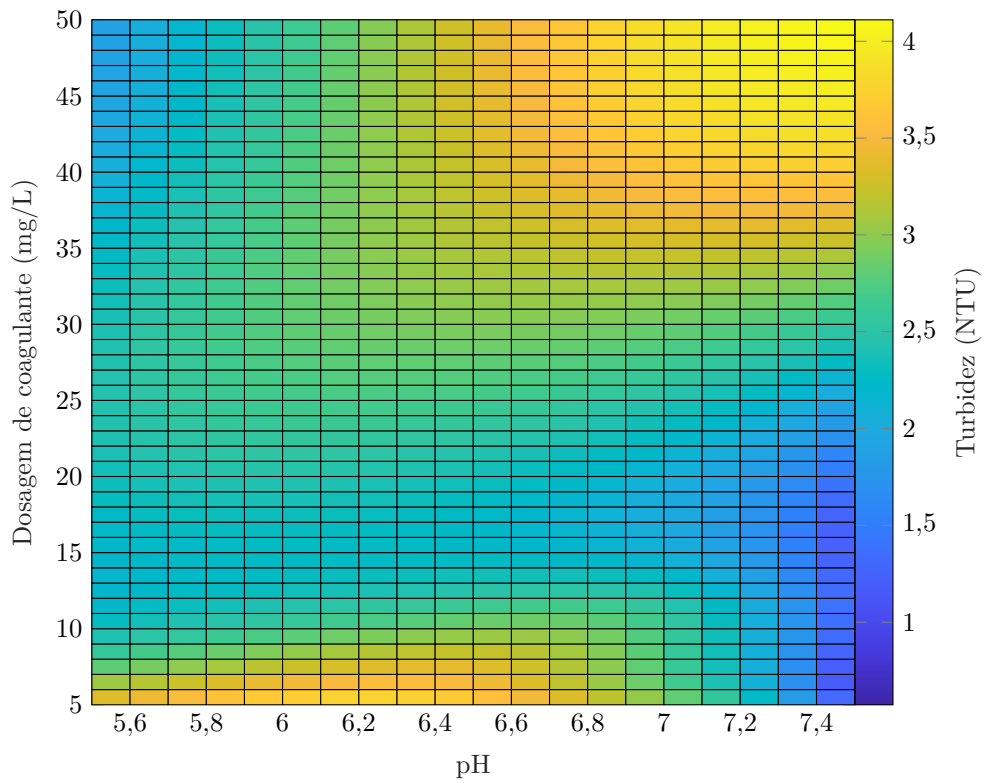
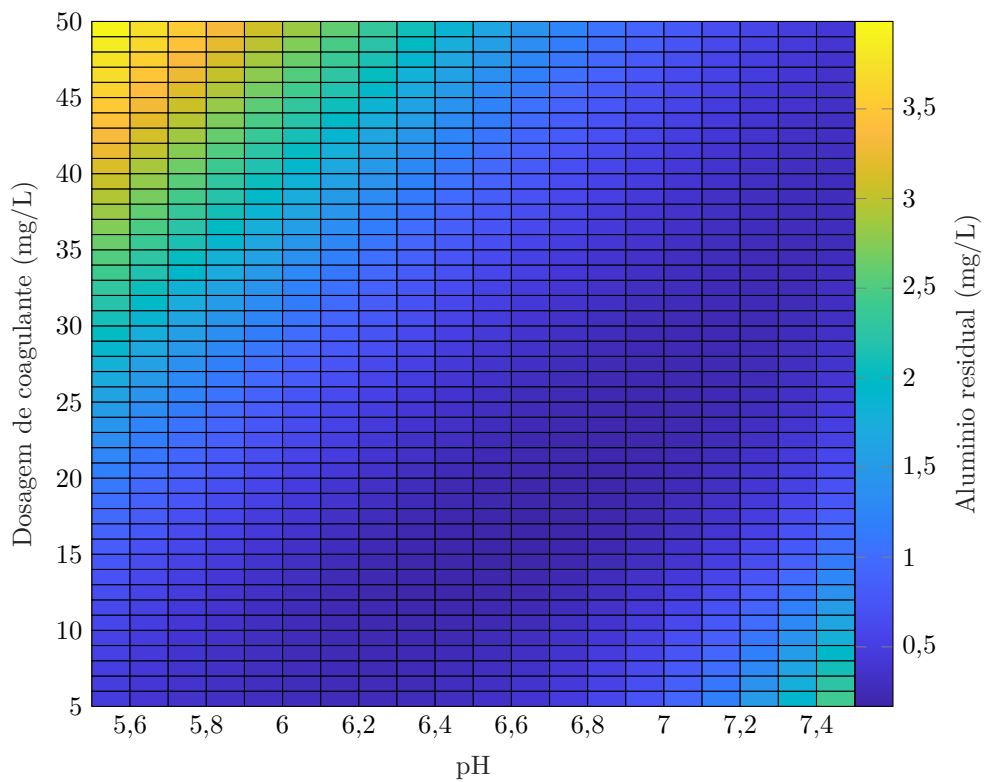


Figura 4.29: Relação entre valores observados e peditos e histograma de resíduos do modelo Q10-8.

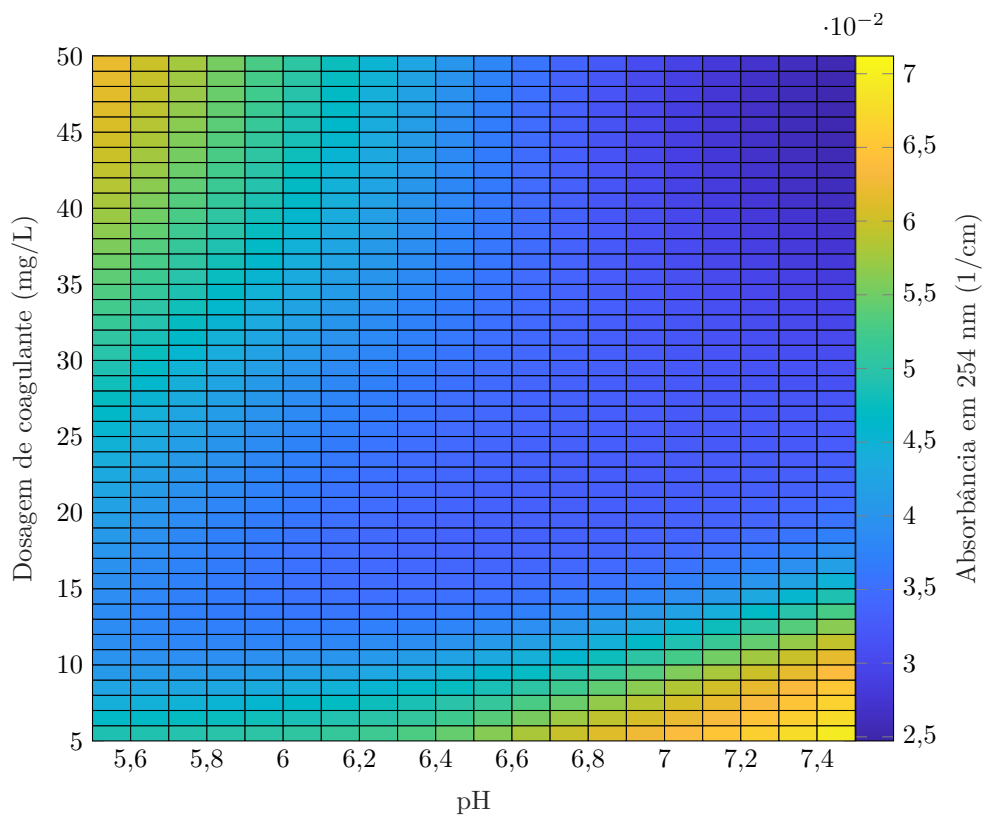


(a)

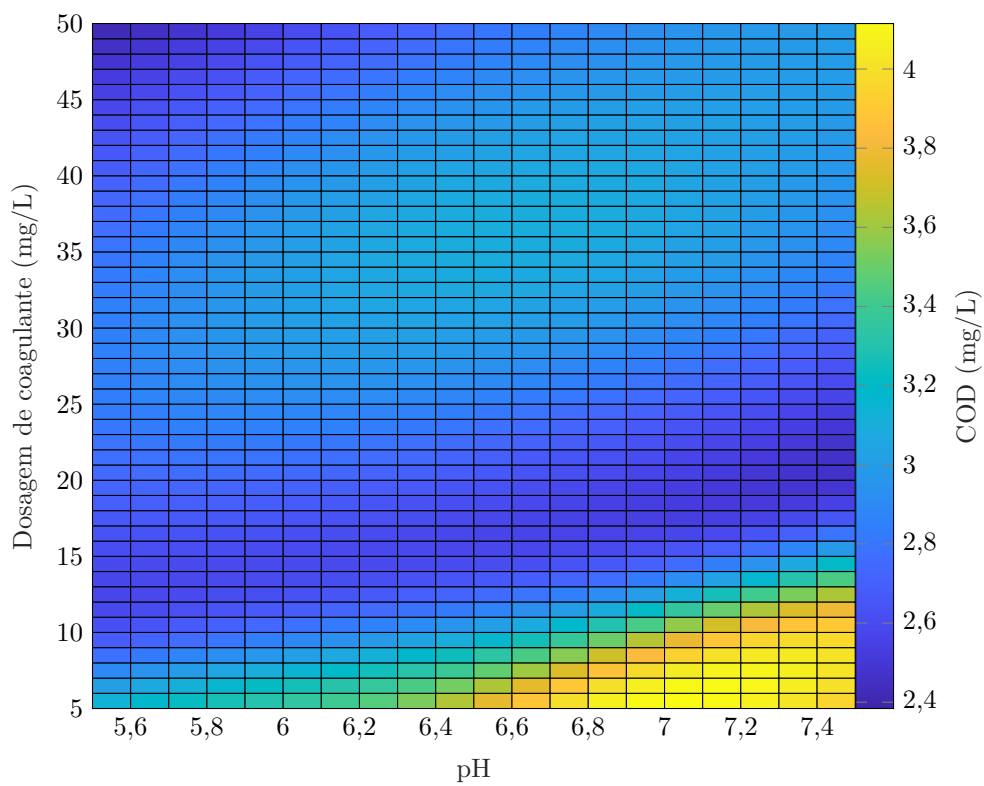


(b)

Figura 4.30: Gráficos de superfície do modelo Q10-8: (a) Turbidez e (b) Concentração de alumínio residual na água tratada



(a)



(b)

Figura 4.31: Gráficos de superfície do modelo Q10-8: (a)UVA e (b) COD na água tratada.

Embora não haja dados experimentais para uma comparação direta com os resultados da simulação, é possível verificar alguns comportamentos observados experimentalmente. Pelos resultados expressos na Figura 4.30 (a) percebe-se comportamentos similares aos observados experimentalmente, como menor turbidez final para pH próximo a 7,5, para valores de pH entre 6.0 e 7,5 o contínuo acréscimo de coagulante leva a um aumento da turbidez final. Entretanto, nota-se que em valores de pH próximo a 7,5, dosagens muito baixas promovem uma elevada remoção, já que para os valores experimentais altas remoções de turbidez eram alcançadas com dosagem de 15 mg/L de coagulante.

Apesar de o alumínio residual ter obtido elevado valores de correlação entre os dados de treinamento e obtidos pelo modelo, para a simulação realizada, Figura 4.30 (b), observa-se divergências com o comportamento experimental. Dentre esses destaca-se, concentrações elevadas em pH entre 6 e 7,5, onde experimentalmente eram observados valores próximos a zero, quando uma baixa dosagem de coagulante é aplicada. Por outro lado, nota-se que o modelo foi capaz de capturar o rápido crescimento deste residual para valores de pH abaixo de 6.

Para a UVA, Figura 4.31 (a), ainda que tinha apresentado baixo ajuste, quanto comparado aos parâmetros de saída, as simulações exibem alta correspondências com os resultados experimentais. Dentre esses, salienta-se a continua redução da absorvância com o aumento da dosagem em pH acima de 7, baixa influência da dosagem de coagulante na diminuição da absorvância para valores de pH abaixo de 6,5.

De forma similar à UVA, a simulação do COD, Figura 4.31 (b), apresentou boa correspondência com os dados experimentais. Pois verifica-se que, para pH acima de 6,5, existe um valor mínimo para o COD ao final do teste e que com o aumento da dosagem há um crescimento dessa concentração

A partir das simulações do modelo Q10-8, apresentadas pelos gráficos de superfície, verificou-se que o modelo obtido, de maneira geral, apresentou boa capacidade de generalização, já que os resultados da simulação apresentam comportamentos semelhantes aos observados experimentalmente. Entretanto, destaca-se que para o alumínio residual, para valores de pH próximos a 7,5, o modelo apresentou resultados elevados, diferentemente do que foi observado nos dados experimentais. Isso sugere, que para esta faixa de pH o modelo não se encontra bem calibrado.

A comparação dos resultados obtidos para o modelo desenvolvido neste trabalho com os existentes na literatura são apresentados na Tabela 4.8. MAIER *et al.* [42] obteve modelos com bom desempenho a partir de resultados experimentais em

escala de bancada. Seu modelo de processo apresentava como resposta a turbidez, cor e UVA. Para a determinação do alumínio residual, os autores desenvolveram um modelo separadamente, além disso, esses modelos necessitam do uso de 7 a 9 variáveis de entrada.

Tabela 4.8: Sumário dos modelos de RNA para processo direto e inverso de coagulação-floculação da literatura.

Literatura	Entradas	Dados	RNA	R^2 (R)	Modelo
[42]	7	B, 202	MLP	0,90	Processo
	9			0,94	Processo Inverso
[32]	9	PI, 1338	MLP	(0,95)	Processo
[88]	4	B, 236	MLP	0,96	Processo
[34]	5	PI, 8755	MPL	0,92	Processo
	5			0,93	Processo inverso
[33]	4	PI, 8760	MLP	0,91	Processo inverso
[21]	8	PI, 112	MLP	0,95	Processo inverso
Este trabalho	4	B, 75	MLP	0,97	Processo

B - Escala de bancada, PI - Planta industrial

ZANGOUEI *et al.* [88] relataram boas correlações entre os dados experimentais e obtidos pelos modelos. Os autores utilizaram como dados de entrada características da água bruta, dosagem de coagulante e uma entrada numérica para representar a utilização de diferentes tipos de coagulantes. Entretanto, apenas a turbidez final do processo foi modelada. KENNEDY *et al.* [32] atingiu resultados de ajustes aceitáveis para o modelo do processo, todavia, a turbidez final era a única variável de saída. KIM e PARNICHKUN [34] alcançou resultados com ajuste dos dados aceitáveis para processo inverso, R^2 de 0,91, e para o modelo do processo, R^2 de 0,93 com o uso de dados de uma planta industrial. Apesar dos modelos desenvolvidos apresentarem dados de temperatura, não há nenhum dado referente a presença de matéria orgânica.

KIM e PARNICHKUN [33] e HAGHIRI *et al.* [21] utilizaram dados industriais no desenvolvimento de RNA do tipo MPL, obtendo resultados próximos, 0,91 e 0,95, respectivamente. Entretanto, para a modelagem do processo inverso KIM e PARNICHKUN [33] tiveram acesso a um maior número de dados e seu modelo apresentava como entrada apenas dados de caracterização da água. Já HAGHIRI *et al.* [21] teve acesso a apenas 112 dados e seu modelo também apresentou como dados de entrada os valores finais desejados para a qualidade do efluente tratado.

Neste trabalho, a partir de 75 resultados experimentais obtidos em escala de bancada, obteve-se alto coeficiente de determinação, R^2 de 0,97, comparável com os obtidos na literatura. A RNA utilizada apresentou apenas 4 variáveis de entrada,

sendo duas referentes à qualidade da água e duas de controle do processo. Diferentemente da maioria dos modelos do processo de coagulação presentes na literatura, neste trabalho o modelo apresentou quatro saídas, turbidez, alumínio residual, UVA e COD.

4.4 Determinação de pH e dosagem coagulante

4.4.1 Minimização da turbidez e alumínio residual

As soluções da frente de Pareto otimizada para a turbidez e alumínio residual são apresentadas na Figura 4.32. Nesta figura observa-se que os objetivos a serem minimizados são concorrentes, dessa forma, a continua redução de um leva a ao aumento do outro. Entretanto, vale ressaltar que para a faixa de pH próximo a 7 o modelo não apresentou resultados consistentes com os observados experimentalmente, o que pode levar a uma mudança no perfil de comportamento da minimização destas parâmetros.

Os valores de pH e dosagem de coagulante que resultaram nas soluções da frente de Pareto são apresentadas na Tabela 4.9, onde também são apresentados os valores de todas as saídas do modelo. Nota-se que para a condição simulada as soluções ótimas foram obtidas em pH acima de 6,5 e dosagem de coagulante entre 15 e 18 mg/L. A tabela também apresenta os resultados obtidos para UVA e COD, que encontram-se na faixa de 0,034 à 0,045 para UVA e de 2,5 à 3,1 de COD.

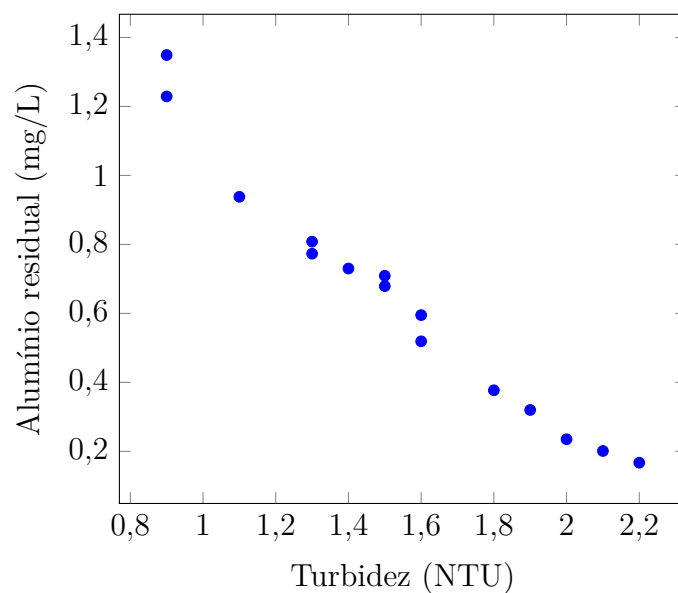


Figura 4.32: Frente de Pareto para otimização da turbidez final e alumínio residual.

Tabela 4.9: Variáveis de decisão do processo correspondentes a cada uma das soluções ótimas de Pareto, buscando a minimização da turbidez e alumínio residual.

pH	Coag (mg/L)	Turb (NTU)	Alum (mg/L)	UVA (cm ⁻¹)	COD (mg/L)
6,6	15,5	2,2	$1,67 \cdot 10^{-1}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	2,6
7,1	17,8	1,8	$3,77 \cdot 10^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	2,5
7,5	15,9	0,9	$1,229 \cdot 10^0$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	2,9
6,9	16,6	2	$2,35 \cdot 10^{-1}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	2,5
7,5	17,7	1,1	$9,38 \cdot 10^{-1}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	2,6
7,2	16	1,6	$5,95 \cdot 10^{-1}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	2,7
7,3	16,9	1,5	$6,79 \cdot 10^{-1}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	2,6
7,1	17,8	1,9	$3,2 \cdot 10^{-1}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	2,5
7,4	17,3	1,3	$7,73 \cdot 10^{-1}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	2,6
7,3	16,4	1,5	$7,09 \cdot 10^{-1}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	2,7
7,5	15	0,9	$1,349 \cdot 10^0$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	3,1
7,3	17,8	1,6	$5,19 \cdot 10^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	2,5
7,4	17,4	1,3	$8,08 \cdot 10^{-1}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	2,6
6,8	16,1	2,1	$2,01 \cdot 10^{-1}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	2,6
7,4	17,4	1,4	$7,3 \cdot 10^{-1}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	2,6

4.4.2 Minimização da UVA e concentração do alumínio residual

Na Figura 4.33 apresenta-se as soluções otimizadas da frente de Pareto que buscam minimizar a absorvância em 254nm e o alumínio residual. Para essa simulação observa-se um comportamento similar ao observado no cenário anterior. A partir dos dados de solução otimizadas apresentadas na Tabela 4.10 nota-se que, apesar da faixa de pH ser próxima a encontrada para a otimização da turbidez, acima de 6,6, as dosagens de coagulante utilizadas são maiores, ficando na faixa de 15 a 45 mg/L, similar às condições encontradas experimentalmente. Pelos resultados apresentados na tabela observa-se que a turbidez final está na faixa de 2,2 à 4, enquanto o COD fica entre 2,6 e 3.

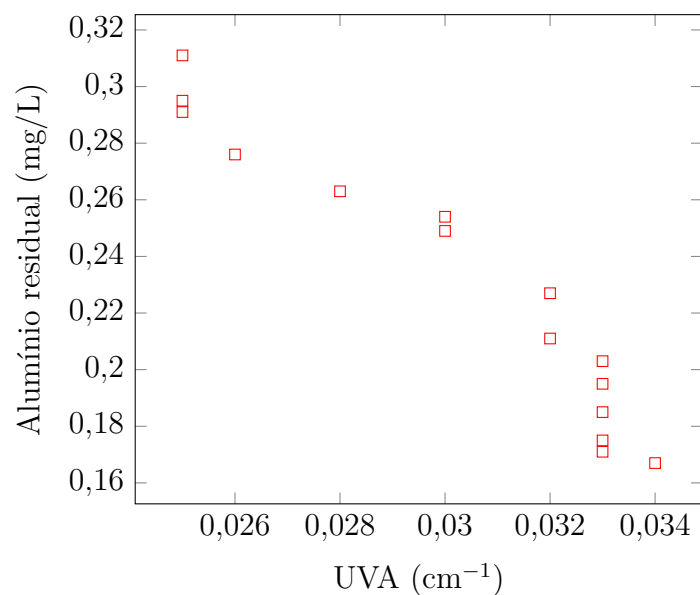


Figura 4.33: Frente de Pareto para otimização da absorbância em 254 nm e alumínio residual.

Tabela 4.10: Variáveis de decisão do processo correspondentes a cada uma das soluções ótimas de Pareto, buscando a minimização da absorbância em 254 nm e alumínio residual.

pH	Coag (mg/L)	Turb (NTU)	Alum (mg/L)	UVA (cm ⁻¹)	COD (mg/L)
6,9	24,4	2,4	$2,03 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	2,7
6,6	15,5	2,2	$1,67 \cdot 10^{-1}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	2,6
7,1	28,4	2,7	$2,27 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	2,8
7,4	39,7	3,7	$2,76 \cdot 10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	3
7,5	43,4	3,9	$2,95 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	3
7,3	36	3,3	$2,63 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	2,9
6,7	18,6	2,2	$1,75 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	2,6
7,2	32,4	3	$2,49 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$	2,9
6,9	22,5	2,3	$1,95 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	2,7
6,6	17,5	2,2	$1,71 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	2,6
7,3	33,4	3,1	$2,54 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$	2,9
7,5	45,1	4	$3,11 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	3
6,8	20,9	2,3	$1,85 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	2,6
7,5	43	3,9	$2,91 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	3
7	25,5	2,5	$2,11 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	2,7

4.4.3 Minimização do COD e alumínio residual

As soluções otimizadas da frente de Pareto para a minimização do carbono orgânico dissolvido e o alumínio residual encontram-se na Figura 4.34. Para a minimização desses objetivos, observa-se que a frente de Pareto se apresenta diferentes *ranks*. Isso mostra que, para algumas soluções, é possível manter uma baixa concentração de COD e reduzir o alumínio residual. Entretanto, por serem objetivos que encontram-se em conflito, ainda observa-se que a redução da concentração de COD levará há um aumento da concentração do alumínio residual.

Na Tabela 4.11 encontram-se os valores de pH e dosagem de coagulante que levam a essas soluções otimizadas, assim como as respostas de todas as saída do modelo. Nesta tabela nota-se que a dosagem de coagulante necessária para minimizar os objetivos ficou entre 15 e 21, já o pH foi de 6,6 à 7,5. Apesar de apresentar uma faixa de pH ótima, análoga as obtidas para as otimizações apresentadas anteriormente, a dosagem de coagulante apresentou-se em faixa intermediária, quando comparada a minimização dos outros objetivos propostos.

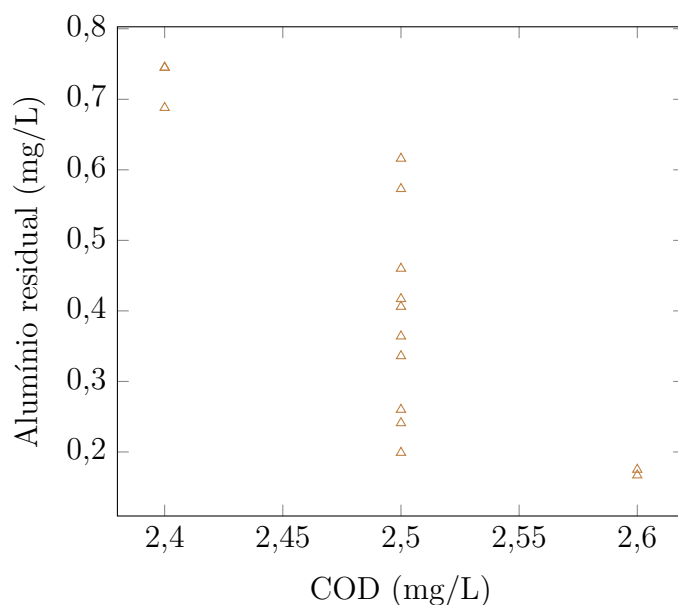


Figura 4.34: Frente de Pareto para otimização de COD e alumínio residual.

Tabela 4.11: Variáveis de decisão do processo correspondentes a cada uma das soluções ótimas de Pareto, buscando a minimização do carbono orgânico dissolvido e alumínio residual.

pH	Coag (mg/L)	Turb (NTU)	Alum (mg/L)	UVA (cm ⁻¹)	COD (mg/L)
6,6	15,5	2,2	$1,67 \cdot 10^{-1}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	2,6
7,5	21,3	1,4	$7,45 \cdot 10^{-1}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	2,4
7,2	20,4	1,9	$3,64 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	2,5
7,5	21,3	1,4	$7,45 \cdot 10^{-1}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	2,4
7,1	19,3	1,9	$3,36 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	2,5
7,4	21	1,5	$6,16 \cdot 10^{-1}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	2,5
7	18,4	2	$2,41 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	2,5
7,4	21,3	1,6	$5,73 \cdot 10^{-1}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	2,5
6,7	17,4	2,1	$1,75 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	2,6
7	18,9	2	$2,6 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	2,5
7,2	20,3	1,8	$4,06 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	2,5
7,5	20,9	1,5	$6,88 \cdot 10^{-1}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	2,4
7,2	19,6	1,8	$4,17 \cdot 10^{-1}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	2,5
7,3	20,8	1,7	$4,6 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	2,5
6,9	18,1	2,1	$1,99 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	2,5

4.5 Experimentos de confirmação

A fim de validar o modelo desenvolvido, oito experimentos adicionais foram conduzidos, os resultados desses ensaios são apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12: Resultados experimentos adicionais para confirmação da qualidade de predição do modelo.

Turb _b	UVA _b	COD _b	SUVA	Alk	pH	Coag	Floc	Turb _f	Alum	UVA _f	COD _f
7,10	0,106	6,30	1,68	15,00	6,5	5	0	5,99	0,020	0,091	5,3
7,10	0,106	6,30	1,68	15,00	6,5	15	0	2,29	0,021	0,052	5,4
7,10	0,106	6,30	1,68	15,00	6,5	25	1	1,79	0,026	0,039	4
7,10	0,106	6,30	1,68	15,00	6,5	30	0	3,14	0,042	0,036	4,3
7,10	0,106	6,30	1,68	15,00	6,5	35	0	3,78	0,071	0,033	4,3
7,10	0,106	6,30	1,68	15,00	6,5	40	1	3,83	0,127	0,032	5
7,10	0,106	6,30	1,68	15,00	6,5	45	0	3,60	0,150	0,029	5,5
7,10	0,106	6,30	1,68	15,00	6,5	50	0	3,99	0,210	0,028	4,4

A Tabela 4.13 apresenta os resultados do coeficiente de determinação entre os valores preditos pelo modelo e observados experimentalmente. Para o resultado de ajuste total verifica-se que o modelo apresentou boa capacidade de predição para os novos experimentos. Entretanto, o erro quadrático médio foi bastante superior aos observados durante o treinamento do modelo.

Os dados de ajuste do alumínio residual e da absorvância em 254 nm mostram que o modelo foi capaz de prever com elevada acurácia os resultados experimen-

tais, apresentado R^2 de 0,972 e 0,980, respectivamente. Para a turbidez, o modelo apresentou respostas aceitáveis, de forma a obter um coeficiente de determinação de 0,73. Todavia, para os resultados de carbono orgânico dissolvido, o modelo não foi capaz de prever os dados experimentais.

Tabela 4.13: Coeficiente de determinação para os experimentos de confirmação.

R_{all}^2	MSE	R_{Turb}^2	R_{Alum}^2	R_{UVA}^2	R_{COD}^2
0,8928	1,7607	0,7302	0,9722	0,9805	0,0239

Com base nos resultados aqui apresentados, o modelo de redes neurais artificiais foi capaz de prever os resultados de três das quatro variáveis de monitoradas do processo. Em particular, o modelo apresentou elevada capacidade de predição para o alumínio residual e UVA, para a faixa experimental ao qual foi desenvolvido.

Capítulo 5

Conclusões e sugestões

O presente trabalho buscou compreender como ajustar as variáveis de processo de coagulação-floculação em função das características da água bruta e avaliar a possibilidade da utilização de modelos empíricos para o controle da qualidade da água tratada.

Com a utilização de teste de jarros e planejamento de experimentos verificou-se que, dentre os parâmetros estudados, o pH, a dosagem de coagulante e floculante eram variáveis de processo que apresentavam maior influência na turbidez final. Para o alumínio residual os resultados obtidos mostraram que esse parâmetro sofre forte influência da dosagem de coagulante e do pH de coagulação. Com os resultados dos planejamentos de experimentos modelos lineares, quadráticos e por redes neurais artificiais foram desenvolvidos. Devido à alta capacidade das RNAs de capturar a complexidade e não-linearidade de um conjunto de dados, essa técnica foi a que obteve melhor ajuste aos dados do processo estudado, R^2 de 0,984 e 0,907, para turbidez e alumínio residual.

Assim sendo, novos experimentos foram realizados e análises de UVA e COD foram realizadas para aumentar a complexidade dos modelos desenvolvidos. Com base na análise da influência das variáveis de entrada, verificou-se que há pouca redução na acurácia do modelo com a diminuição do número de entradas. De forma que, o modelo em que foi utilizado somente a turbidez, absorvância em 254 nm, pH de coagulação e dosagem de coagulante foi o que apresentou melhor ajuste, R_{all}^2 de 0,973.

A partir da otimização multi-objetivo, realizada utilizando o modelo para o processo desenvolvido e algoritmo genético, foi possível determinar as condições de pH e dosagem de coagulante que minimizem diferentes objetivos do processo. Com o

uso de um modelo preciso, os resultados ótimos da frente de Pareto podem facilitar a escolha das condições para o processo de coagulação. Com a utilização desta ferramenta, também foi possível verificar que existe competição para alguns dos objetivos estudados.

Apesar do baixo número de dados de treinamento terem sido usados, experimentos de confirmação verificaram que o modelo apresenta boa capacidade de predição para a turbidez, alumínio residual e UVA. Ainda que os valores preditos pelo modelo para COD apresentaram baixa correlação com os dados obtidos experimentalmente, o aumento da quantidade de dados poderá melhorar a aproximação do modelo. Isso mostra que, com dados suficientes, é possível utilizar modelos e otimização multi-objetivo para determinar, de forma rápida, as condições necessárias para a clarificação de águas superficiais.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

- Avaliar a utilização de outros parâmetros, como, temperatura, cor e fosfato;
- Obter maior quantidade de dados de treinamento e com uma faixa de dados mais ampla;
- Utilizar técnicas mais eficientes de divisão de dados;
- Validar o modelo obtido em um sistema de coagulação contínua;
- Implementar no algoritmo de otimização uma função de custo e restrições para os objetivos.

Referências Bibliográficas

- [1] ALEXANDROU, L., MEEHAN, B. J., JONES, O. A., 2018, “Regulated and emerging disinfection by-products in recycled waters”, *Science of the Total Environment*, v. 637-638, pp. 1607–1616. ISSN: 18791026. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.04.391.
- [2] BAUGHMAN, D. R., LIU, Y. A., 1996, *Neural Networks in Bioprocessing and Chemical Engineering*, v. 7. Blackburg, VA, Academic Press. ISBN: 9780120830305. doi: 10.1109/TNN.1996.508951.
- [3] BAXTER, STANLEY, ZHANG, 1999, “Development of a full-scale artificial neural network model for the removal of natural organic matter by enhanced coagulation”, *Aqua*, v. 48, n. 4, pp. 129–136. ISSN: 1365-2087. doi: 10.1046/j.1365-2087.1999.00138.x.
- [4] BAXTER, C. W., SHARIFF, R., STANLEY, S. J., et al., 2002, “Model-based advanced process control of coagulation”, *Water Science and Technology*, v. 45, n. 4-5, pp. 9–17. ISSN: 02731223.
- [5] BHATTI, M. S., KAPOOR, D., KALIA, R. K., et al., 2011, “RSM and ANN modeling for electrocoagulation of copper from simulated wastewater: Multi objective optimization using genetic algorithm approach”, *Desalination*, v. 274, n. 1-3, pp. 74–80. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/j.desal.2011.01.083.
- [6] BINA, B., MEHDINEJAD, M., DALHAMMER, G., et al., 2010, “Effectiveness of Moringa oleifera coagulant protein as natural coagulant aid in removal of turbidity and bacteria from turbid waters”, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, v. 67, pp. 2010.
- [7] BOLTO, B., GREGORY, J., 2007, “Organic polyelectrolytes in water treatment”, *Water Research*, v. 41, n. 11, pp. 2301–2324. ISSN: 00431354. doi: 10.1016/j.watres.2007.03.012.

- [8] BOWDEN, G. J., 2002, “Optimal division of data for neural network models in water resources applications”, *Water Resources Research*, v. 38, n. 2. ISSN: 0043-1397. doi: 10.1029/2001WR000266.
- [9] BOWDEN, G. J., DANDY, G. C., MAIER, H. R., 2005, “Input determination for neural network models in water resources applications. Part 1 - Background and methodology”, *Journal of Hydrology*, v. 301, n. 1-4, pp. 75–92. ISSN: 00221694. doi: 10.1016/j.jhydrol.2004.06.021.
- [10] BRATBY, J., 2016, *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing. ISBN: 9781780407494.
- [11] CHOW, C. W. K., LEEUWEN, J. A. V., FABRIS, R., et al., 2009, “Optimised coagulation using aluminium sulfate for the removal of dissolved organic carbon”, *Desalination*, v. 245, pp. 120–134. doi: 10.1016/j.desal.200.
- [12] DAVIS, C. C., EDWARDS, M., 2014, “Coagulation With Hydrolyzing Metal Salts : Mechanisms and Water Quality Impacts”, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 3389, pp. 303 – 347. doi: 10.1080/10643389.2012.718947.
- [13] DE SOUZA JÚNIOR, M. B., 1993, *Redes neuronais multicamadas aplicadas a modelagem e controle de processos químicos*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- [14] DENTEL, S. K., 1991, “Coagulant control in water treatment”, *Critical Reviews in Environmental Control*, v. 21, n. 1, pp. 41–135. ISSN: 1040-838X. doi: 10.1080/10643389109388409.
- [15] DHARMAN, S., CHANDRAMOULI, V., LINGIREDDY, S., 2012, “Predicting Total Organic Carbon Removal Efficiency and Coagulation Dosage Using Artificial Neural Networks”, *Environmental Engineering Science*, v. 29, n. 8, pp. 743–750. ISSN: 1092-8758. doi: 10.1089/ees.2011.0170.
- [16] DI BERNARDO, L., 2003, *Tratamento de água para abastecimento por filtração direta*. Rio de Janeiro, ABES. ISBN: 85-86552-69-0.
- [17] DUAN, J., GREGORY, J., 2003, “Coagulation by hydrolysing metal salts”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 102, pp. 475–502. doi: 10.1016/S0001-8686(02)00067-2.
- [18] FENG, L., ZHAO, S., SUN, S., et al., 2015, “Effect of pH with different purified aluminum species on coagulation performance and membrane fouling

- in coagulation/ultrafiltration process”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 300, pp. 67–74. ISSN: 18733336. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.06.034.
- [19] GABELICH, C. J., YUN, T. I., COFFEY, B. M., et al., 2002, “Effects of aluminum sulfate and ferric chloride coagulant residuals on polyamide membrane performance”, *Desalination*, v. 150, n. 1, pp. 15–30. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/S0011-9164(02)00926-8.
- [20] GHERNAOUT, D., GHERNAOUT, B., KELLIL, A., 2009, “Natural organic matter removal and enhanced coagulation as a link between coagulation and electrocoagulation”, *Desalination and Water Treatment*, v. 2, n. 1-3, pp. 203–222. ISSN: 1944-3994. doi: 10.5004/dwt.2009.116.
- [21] HAGHIRI, S., DAGHIGHI, A., MOHARRAMZADEH, S., 2018, “Optimum coagulant forecasting by modeling jar test experiments using ANNs”, *Drinking Water Engineering and Science*, v. 11, n. 1, pp. 1–8. ISSN: 19969465. doi: 10.5194/dwes-11-1-2018.
- [22] HAO, R., ZHANG, Y., DU, T., et al., 2017, “Effect of water chemistry on disinfection by-product formation in the complex surface water system”, *Chemosphere*, v. 172, pp. 384–391. ISSN: 18791298. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.12.034.
- [23] HAYKIN, S., 2008, *Neural Networks and Learning Machines*, v. 3. New Jersey, Pearson Prentice Hall. ISBN: 9780131471399. doi: 978-0131471399.
- [24] HUMPHREY, G. B., GALELLI, S., CASTELLETTI, A., et al., 2014, “A new evaluation framework for input variable selection algorithms used in environmental modelling”, *International Environmental Modelling and Software Society*, v. 62, pp. 33–51. ISSN: 13648152. doi: 10.1016/j.envsoft.2014.08.015.
- [25] HUSSAIN, S., AWAD, J., SARKAR, B., et al., 2019, “Coagulation of dissolved organic matter in surface water by novel titanium (III) chloride: Mechanistic surface chemical and spectroscopic characterisation”, *Separation and Purification Technology*, v. 213, n. September 2018, pp. 213–223. doi: 10.1016/j.seppur.2018.12.038.
- [26] JAMALY, S., DARWISH, N. N., AHMED, I., et al., 2014, “A short review on reverse osmosis pretreatment technologies”, *Desalination*, v. 354, pp. 30–38. doi: 10.1016/j.desal.2014.09.017.

- [27] JEONG, S., SATHASIVAN, A., KASTL, G., et al., 2014, “Experimental investigation and modeling of dissolved organic carbon removal by coagulation from seawater”, *Chemosphere*, v. 95, pp. 310–316. ISSN: 1879-1298 (Electronic) 0045-6535 (Linking). doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.09.022.
- [28] JIANG, J. Q., 2015, “The role of coagulation in water treatment”, *Current Opinion in Chemical Engineering*, v. 8, pp. 36–44. ISSN: 22113398. doi: 10.1016/j.coche.2015.01.008.
- [29] JIAO, R., XU, H., XU, W., et al., 2015, “Influence of coagulation mechanisms on the residual aluminum - The roles of coagulant species and MW of organic matter”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 290, pp. 16–25. ISSN: 18733336. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.02.041.
- [30] JUNTUNEN, P., LIUKKONEN, M., PELO, M., et al., 2012, “Modelling of Water Quality: An Application to a Water Treatment Process”, *Applied Computational Intelligence and Soft Computing*, v. 2012, pp. 1–9. ISSN: 1687-9724. doi: 10.1155/2012/846321.
- [31] K. WANG, L., HUNG, Y.-T., K. SHAMMAS, N., 2005, *Physicochemical Treatment Processes*, v. 3. New Jersey, Humana Press. ISBN: 1588291650. doi: 10.1385/1-59259-820-x:315.
- [32] KENNEDY, M. J., GANDOMI, A. H., MILLER, C. M., 2015, “Coagulation modeling using artificial neural networks to predict both turbidity and DOM-PARAFAC component removal”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, n. 4, pp. 2829–2838. ISSN: 22133437. doi: 10.1016/j.jece.2015.10.010.
- [33] KIM, C. M., PARNICHKUN, M., 2017, “MLP, ANFIS, and GRNN based real-time coagulant dosage determination and accuracy comparison using full-scale data of a water treatment plant”, *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, v. 66, n. 1, pp. 49–61. ISSN: 00037214. doi: 10.2166/aqua.2016.022.
- [34] KIM, C. M., PARNICHKUN, M., 2017, “31.Prediction of settled water turbidity and optimal coagulant dosage in drinking water treatment plant using a hybrid model of k-means clustering and adaptive neuro-fuzz.pdf”, *Applied Water Science*, v. 7, n. 7, pp. 3885–3902. ISSN: 2190-5487. doi: 10.1007/s13201-017-0541-5.

- [35] KONAK, A., COIT, D. W., SMITH, A. E., 2006, “Multi-objective optimization using genetic algorithms : A tutorial”, *Reliability Engineering & System Safety*, v. 91, pp. 992–1007. doi: 10.1016/j.ress.2005.11.018.
- [36] KRITI, S., SMITA, J., 2013, “Artificial Neural Network Modelling of Shyamala Water Works, Bhopal MP, India: A Green Approach towards the Optimization of Water Treatment Process”, *Research Journal of Recent Sciences*, v. 2, pp. 26–28. ISSN: 2277-2502.
- [37] LEE, K. E., MORAD, N., TENG, T. T., et al., 2012, “Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review”, *Chemical Engineering Journal*, v. 203, pp. 370–386. ISSN: 13858947. doi: 10.1016/j.cej.2012.06.109.
- [38] LI, X., MAIER, H. R., ZECCHIN, A. C., 2015, “Environmental Modelling & Software Improved PMI-based input variable selection approach for artificial neural network and other data driven environmental and water resource models”, *Environmental Modelling and Software*, v. 65, pp. 15–29. ISSN: 1364-8152. doi: 10.1016/j.envsoft.2014.11.028.
- [39] LIU, W., RATNAWEERA, H., 2016, “Improvement of multi-parameter-based feed-forward coagulant dosing control systems with feed-back functionalities”, *Water Science and Technology*, v. 74, n. 2, pp. 491–499. ISSN: 02731223. doi: 10.2166/wst.2016.180.
- [40] LIU, Z., WEI, H., LI, A., et al., 2019, “Enhanced coagulation of low-turbidity micro-polluted surface water : Properties and optimization”, *Journal of Environmental Management*, v. 233, n. November 2018, pp. 739–747. doi: 10.1016/j.jenvman.2018.08.101.
- [41] MAIER, H. R., DANDY, G. C., 2000, “Neural Network for the prediction and forecasting of water resources variables: a review of modeling issues and application”, *Environmental Modeling and Software*, v. 15, pp. 101–124.
- [42] MAIER, H. R., MORGAN, N., CHOW, C. W. K., 2004, “Use of artificial neural networks for predicting optimal alum doses and treated water quality parameters”, *Environmental Modelling and Software*, v. 19, n. 5, pp. 485–494. ISSN: 13648152. doi: 10.1016/S1364-8152(03)00163-4.
- [43] MAIER, H. R., JAIN, A., DANDY, G. C., et al., 2010, “Methods used for the development of neural networks for the prediction of water resource

- variables in river systems: Current status and future directions”, *Environmental Modelling and Software*, v. 25, n. 8, pp. 891–909. ISSN: 13648152. doi: 10.1016/j.envsoft.2010.02.003.
- [44] MAO, R., WANG, Y., ZHAO, Y., et al., 2013, “Impact of various coagulation technologies on membrane fouling in coagulation/ultrafiltration process”, *Chemical Engineering Journal*, v. 225, pp. 387–393. ISSN: 13858947. doi: 10.1016/j.cej.2013.03.115.
- [45] MARCOUX, A., PELLETIER, G., LEGAY, C., et al., 2017, “Behavior of non-regulated disinfection by-products in water following multiple chlorination points during treatment”, *Science of the Total Environment*, v. 586, pp. 870–878. ISSN: 18791026. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.02.066.
- [46] MATILAINEN, A., LINDQVIST, N., TUHKANEN, T., 2005, “Comparison of the Efficiency of Aluminium and Ferric Sulphate in the Removal of Natural Organic Matter During Drinking Water Treatment Process”, *Environmental Technology*, v. 26, n. 8, pp. 867–876. ISSN: 0959-3330. doi: 10.1080/09593332608618502.
- [47] MATILAINEN, A., VEPSÄLÄINEN, M., SILLANPÄÄ, M., 2010, “Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 159, n. 2, pp. 189–197. ISSN: 00018686. doi: 10.1016/j.cis.2010.06.007.
- [48] MAY, R. J., MAIER, H. R., DANDY, G. C., 2010, “Data splitting for artificial neural networks using SOM-based stratified sampling”, *Neural Networks*, v. 23, pp. 283–294. doi: 10.1016/j.neunet.2009.11.009.
- [49] MAY, R. J., MAIER, H. R., DANDY, G. C., et al., 2008, “Non-linear variable selection for artificial neural networks using partial mutual information”, *Environmental Modelling and Software*, v. 23, n. 10-11, pp. 1312–1326. ISSN: 13648152. doi: 10.1016/j.envsoft.2008.03.007.
- [50] MEHDINEJAD, M. H., BINA, B., NIKAEEN, M., et al., 2009, “Effectiveness of chitosan as natural coagulant aid in removal of turbidity and bacteria from turbid waters”, *Journal of Food, Agriculture and Environment*, v. 7, n. 3-4, pp. 845–850.
- [51] MIKOLA, M., TANSKANEN, J., 2015, “Preparation and coagulation performance of solid aluminium formate”, *Journal of Water Process Engineering*, v. 5, pp. 1–5. doi: 10.1016/j.jwpe.2014.11.007.

- [52] MIKOLA, M., RÄMÖ, J., SARPOLA, A., et al., 2013, “Removal of different NOM fractions from surface water with aluminium formate”, *Separation and Purification Technology*, v. 118, pp. 842–846. ISSN: 13835866. doi: 10.1016/j.seppur.2013.08.037.
- [53] MUZI SIBIYA, S., 2014, “Evaluation of the streaming current detector (SCD) for coagulation control”, *Procedia Engineering*, v. 70, pp. 1211–1220. ISSN: 18777058. doi: 10.1016/j.proeng.2014.02.134.
- [54] NAIR, A. T., MAKWANA, A. R., AHAMMED, M. M., 2014, “The use of response surface methodology for modelling and analysis of water and wastewater treatment processes: A review”, *Water Science and Technology*, v. 69, n. 3, pp. 464–478. ISSN: 02731223. doi: 10.2166/wst.2013.733.
- [55] NAM, S. W., JO, B. I., KIM, M. K., et al., 2013, “Streaming current titration for coagulation of high turbidity water”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 419, pp. 133–139. ISSN: 09277757. doi: 10.1016/j.colsurfa.2012.11.051.
- [56] OHNO, K., MATSUI, Y., ITOH, M., et al., 2010, “NF membrane fouling by aluminum and iron coagulant residuals after coagulation-MF pretreatment”, *Desalination*, v. 254, n. 1-3, pp. 17–22. ISSN: 00119164. doi: 10.1016/j.desal.2009.12.020.
- [57] OLADOJA, N., ALIU, Y., OFOMAJA, A., 2011, “Evaluation of snail shell as a coagulant aid in the alum precipitation of aniline blue from aqueous solution”, *Environmental technology*, v. 32, n. 6, pp. 639–652.
- [58] PERNITSKY, D. J., EDZWALD, J. K., 2006, “Selection of alum and polyaluminum coagulants: Principles and applications”, *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, v. 55, n. 2, pp. 121–141. ISSN: 00037214. doi: 10.2166/aqua.2006.062.
- [59] RATNAWEERA, H., FETTIG, J., 2015, “State of the art of online monitoring and control of the coagulation process”, *Water (Switzerland)*, v. 7, n. 11, pp. 6574–6597. ISSN: 20734441. doi: 10.3390/w7116574.
- [60] REED, P. M., HADKA, D., HERMAN, J. D., et al., 2013, “Evolutionary multiobjective optimization in water resources : The past , present , and future”, *Advances in Water Resources*, v. 51, pp. 438–456. doi: 10.1016/j.advwatres.2012.01.005.
- [61] RICHTER, C. A., 2009, *Água: métodos e tecnologia de tratamento*. São Paulo, Blucher. ISBN: 978-85-212-0498-5.

- [62] SHU-XUAN, D., HUI, X., FENG, X., et al., 2014, “Effects of Al species on coagulation efficiency, residual Al and floc properties in surface water treatment”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 459, pp. 14–21. ISSN: 18734359. doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.06.040.
- [63] SILLANPÄÄ, M., NCIBI, M. C., MATILAINEN, A., et al., 2018, “Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation : A comprehensive review”, *Chemosphere*, v. 190, pp. 54–71. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.113>.
- [64] SINCERO, A. P., SINCERO, G. A., 2002, *Physical-Chemical Treatment of Water and Wastewater*. CRC Press. ISBN: 1587161249.
- [65] SONG, Y., DONG, B., GAO, N., et al., 2015, “Comparative evaluation of aluminum sulfate and ferric sulfate-induced coagulations as pretreatment of microfiltration for treatment of surface water”, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 12, n. 6, pp. 6700–6709. ISSN: 16604601. doi: 10.3390/ijerph120606700.
- [66] SRINIVASAN, P. T., VIRARAGHAVAN, T., SUBRAMANIAN, K. S., 1999, “Aluminium in drinking water : An overview”, *Water SA*, v. 25, n. 1, pp. 47–56.
- [67] TANG, H., XIAO, F., WANG, D., 2015, “Speciation, stability, and coagulation mechanisms of hydroxyl aluminum clusters formed by PACl and alum: A critical review”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 226, pp. 78–85. ISSN: 00018686. doi: 10.1016/j.cis.2015.09.002.
- [68] TEH, C. Y., BUDIMAN, P. M., SHAK, K. P. Y., et al., 2016, “Recent Advancement of Coagulation-Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 55, n. 16, pp. 4363–4389. ISSN: 15205045. doi: 10.1021/acs.iecr.5b04703.
- [69] TOMPERI, J., PELO, M., LEIVISKÄ, K., 2013, “Predicting the residual aluminum level in water treatment process”, *Drinking Water Engineering and Science*, v. 6, n. 1, pp. 39–46. ISSN: 19969465. doi: 10.5194/dwes-6-39-2013.
- [70] VALENTIN, N., DENCEUX, T., 2001, “A neural network-based software sensor for coagulation control in a water treatment plant”, *Intelligent Data Analysis*, v. 5, n. November, pp. 23–39. ISSN: 1088467X.

- [71] VAN LEEUWEN, J., CHOW, C. W. K., BURSILL, D., et al., 1999, “Empirical mathematical models and artificial neural networks for the determination of alum doses for treatment of southern Australian surface waters”, *Aqua*, v. 48, n. 3, pp. 115–127. ISSN: 00037214. doi: 10.1046/j.1365-2087.1999.00135.x.
- [72] WANG, D. S., ZHAO, Y. M., YAN, M. Q., et al., 2013, “Removal of DBP precursors in micro-polluted source waters: A comparative study on the enhanced coagulation behavior”, *Separation and Purification Technology*, v. 118, pp. 271–278. ISSN: 13835866. doi: 10.1016/j.seppur.2013.06.038.
- [73] WANG, J.-P., CHEN, Y.-Z., GE, X.-W., et al., 2007, “Optimization of coagulation-flocculation process for a paper-recycling wastewater treatment using response surface methodology”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 302, n. 1-3, pp. 204–210. ISSN: 09277757. doi: 10.1016/j.colsurfa.2007.02.023.
- [74] WANG, W., ZHAO, S., YUE, Q., et al., 2017, “Purification, characterization and application of dual coagulants containing chitosan and different Al species in coagulation and ultrafiltration process”, *Journal of Environmental Sciences (China)*, v. 51, pp. 214–221. ISSN: 10010742. doi: 10.1016/j.jes.2016.06.015.
- [75] WANG, W., XUA, Z., LIB, H., et al., 2016, “Optimization of coagulation-flocculation process for combined sewer overflow wastewater treatment using response surface methodology”, *Desalination and Water Treatment*, v. 57, pp. 14824–14832. doi: 10.1080/1943994.2015.1067832.
- [76] WEI, H., GAO, B., REN, J., et al., 2019, “Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: A review”, *Water Research*, v. 143, pp. 608 – 631. doi: 10.1016/j.watres.2018.07.029.
- [77] WHO, 2011, *Guidelines for Drinking-water Quality*. WHO chronicle. ISBN: 978-968-817-856-0. doi: 10.1016/S1462-0758(00)00006-6.
- [78] WU, W., MAY, R. J., MAIER, H. R., et al., 2013, “A benchmarking approach for comparing data splitting methods for modeling water resources parameters using artificial neural networks”, *Water Resources Research*, v. 49, n. 11, pp. 7598–7614. ISSN: 00431397. doi: 10.1002/2012WR012713.
- [79] WU, W., DANDY, G. C., MAIER, H. R., 2014, “Protocol for developing ANN models and its application to the assessment of the quality of the ANN

- model development process in drinking water quality modelling”, *Environmental Modelling & Software*, v. 54, pp. 108–127. ISSN: 13648152. doi: 10.1016/j.envsoft.2013.12.016.
- [80] XIE, P., CHEN, Y., MA, J., et al., 2016, “A mini review of preoxidation to improve coagulation”, *Chemosphere*, v. 155, pp. 550–563. ISSN: 18791298. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.04.003.
- [81] XU, H., ZHANG, D., XU, Z., et al., 2016, “Study on the effects of organic matter characteristics on the residual aluminum and flocs in coagulation processes”, *Journal of Environmental Sciences (China)*, v. 63. ISSN: 10010742. doi: 10.1016/j.jes.2016.11.020.
- [82] XU, W., GAO, B., MAO, R., et al., 2011, “Influence of floc size and structure on membrane fouling in coagulation–ultrafiltration hybrid process The role of Al¹³ species”, *Journal of hazardous materials*, v. 193, pp. 249–256. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.07.057.
- [83] XU, W., YUE, Q., GAO, B., et al., 2015, “Impacts of organic coagulant aid on purification performance and membrane fouling of coagulation/ultrafiltration hybrid process with different Al-based coagulants”, *Desalination*, v. 363, pp. 126–133. doi: 10.1016/j.desal.2014.11.003.
- [84] YAN, M., WANG, D., QU, J., et al., 2007, “Relative importance of hydrolyzed Al (III) species (Ala , Alb , and Alc) during coagulation with polyaluminum chloride : A case study with the typical micro-polluted source waters”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 316, pp. 482–489. doi: 10.1016/j.jcis.2007.08.036.
- [85] YANG, Z., GAO, B., YUE, Q., 2010, “Coagulation performance and residual aluminum speciation of Al₂(SO₄)₃ and polyaluminum chloride (PAC) in Yellow River water treatment”, *Chemical Engineering Journal*, v. 165, n. 1, pp. 122–132. ISSN: 13858947. doi: 10.1016/j.cej.2010.08.076.
- [86] YU, R., KANG, S., LIAW, S., et al., 2000, “Application of artificial neural network to control the coagulant dosing in water treatment plant”, *Water Resources Management*, v. 42, n. 3-4, pp. 403–408.
- [87] YU, W., LIU, T., CRAWSHAW, J., et al., 2018, “Ultrafiltration and nanofiltration membrane fouling by natural organic matter: Mechanisms and mitigation by pre-ozonation and pH”, *Water Research*, v. 139, pp. 353–362. ISSN: 18792448. doi: 10.1016/j.watres.2018.04.025.

- [88] ZANGOUEI, H., DELNAVAZ, M., ASADOLLAHFARDI, G., 2016, “Prediction of coagulation and flocculation processes using ANN models and fuzzy regression”, *Water Science and Technology*, v. 74, n. 6, pp. 1296–1311. ISSN: 02731223. doi: 10.2166/wst.2016.315.
- [89] ZENG, G. M., QIN, X. S., HE, L., et al., 2003, “A neural network predictive control system for paper mill wastewater treatment”, *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, v. 16, n. 2 SPEC., pp. 121–129. ISSN: 09521976. doi: 10.1016/S0952-1976(03)00058-7.
- [90] ZHANG, X., FAN, L., RODDICK, F. A., 2014, “Feedwater coagulation to mitigate the fouling of a ceramic MF membrane caused by soluble algal organic matter”, *Separation and Purification Technology*, v. 133, pp. 221–226. doi: 10.1016/j.seppur.2014.06.053.
- [91] ZHANG, Z., LIU, D., HU, D., et al., 2013, “Effects of slow-mixing on the coagulation performance of polyaluminum chloride (PACl)”, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 21, n. 3, pp. 318–323. ISSN: 10049541. doi: 10.1016/S1004-9541(13)60463-2.
- [92] ZHAO, S., GAO, B., LI, X., et al., 2012, “Influence of using Enteromorpha extract as a coagulant aid on coagulation behavior and floc characteristics of traditional coagulant in Yellow River water treatment”, *Chemical Engineering Journal*, v. 202, pp. 569–576. doi: 10.1016/j.cej.2012.06.097.
- [93] ZHAO, Y. X., GAO, B. Y., SHON, H. K., et al., 2011, “Floc characteristics of titanium tetrachloride (TiCl₄) compared with aluminum and iron salts in humic acid-kaolin synthetic water treatment”, *Separation and Purification Technology*, v. 81, n. 3, pp. 332–338. ISSN: 13835866. doi: 10.1016/j.seppur.2011.07.041.
- [94] ZHAO, Y. X., GAO, B. Y., ZHANG, G. Z., et al., 2014, “Coagulation and sludge recovery using titanium tetrachloride as coagulant for real water treatment: A comparison against traditional aluminum and iron salts”, *Separation and Purification Technology*, v. 130, pp. 19–27. ISSN: 13835866. doi: 10.1016/j.seppur.2014.04.015.
- [95] ZHAO, Y. X., GAO, B. Y., ZHANG, G. Z., et al., 2014, “Coagulation and sludge recovery using titanium tetrachloride as coagulant for real water treatment: A comparison against traditional aluminum and iron salts”, *Separation and Purification Technology*, v. 130, pp. 19–27. ISSN: 13835866. doi: 10.1016/j.seppur.2014.04.015.