

Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental

Dissertação de Mestrado

O EFEITO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS NA TRANSFERÊNCIA  
DE MASSA DE OXIGÊNIO NA INTERFACE AR-ÁGUA

Autor: Pedro de Souza Lopes Silva

Orientador: Prof. Dr. Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves

UBERABA-MG

2019

Pedro de Souza Lopes Silva

O efeito de substâncias húmicas na transferência de massa de oxigênio na interface ar-água

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA) da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves

Uberaba-MG

2019

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do  
Triângulo Mineiro**

S582e Silva, Pedro de Souza Lopes  
O efeito de substâncias húmicas na transferência de massa de oxigênio na interface ar-água / Pedro de Souza Lopes Silva. -- 2019.  
75 f. : il., fig., graf., tab.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) -- Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2019  
Orientador: Prof. Dr. Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves

1. Hidrologia. 2. Água - Qualidade. 3. Água - Aeração. 4. Oxigênio. 5. Substâncias húmicas. I. Gonçalves, Julio Cesar de Souza Inácio. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 556

PEDRO DE SOUZA LOPES SILVA

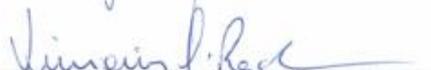
O EFEITO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS NA TRASFERÊNCIA DE MASSA DE  
OXIGÊNIO NA INTERFACE AR-ÁGUA

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, para obtenção do título de mestre.

Aprovada em 01 de agosto de 2019

Banca Examinadora:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Julio Cesar de Souza Inacio Goncalves  
Orientador – UFTM

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Vinicius Carvalho Rocha  
Membro Titular – UFTM

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Felipe Fernandes  
Membro Titular – UFRS

*Dedico esta dissertação aos meus pais,*

*Maria José e James Gilberto*

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a minha família por todo apoio, incentivo, carinho e confiança que sempre me deram, especialmente a minha mãe, minha inesgotável fonte de inspiração e admiração.

Ao meu orientador e grande amigo Professor Dr. Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves, pela orientação, atenção, paciência e por todos os ensinamentos durante esses anos.

À minha namorada Mayra, por todo amor, carinho, incentivo e por sempre estar ao meu lado.

Aos meus amigos e companheiros do mestrado, em especial ao mestre Marcos Vinicius, por todo companheirismo e aprendizado.

A todos os professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, em especial ao Professor Dr. Mário Sérgio da Luz e ao Professor Dr. Deusmaque Carneiro Ferreira, por todos os ensinamentos.

À Professora Dra. Emiliane Andrade Araújo Naves da UFTM pela ajuda com a determinação da tensão superficial. Ao Professor Dr. Luís Carlos Scalon Cunha do IFTM e aos Professores Mário Machado Martins e Luiz Ricardo Goulart Filho da UFU pela ajuda com a caracterização química do reagente utilizado.

À minha República, por todos os momentos compartilhados e pela oportunidade de conhecer pessoas incríveis, sem nunca esquecer da nossa querida Raquel, que sempre forneceu carinho e atenção a nós.

A todos os meus queridos amigos de Uberaba e Leme, por sempre estarem presentes quando precisei.

Adiantando, aos membros da banca pelas contribuições que virão e o interesse em contribuir para o trabalho.

## RESUMO

A transferência de oxigênio através da interface ar-água é um importante processo que ocorre nos escoamentos naturais, como rios, córregos e lagos. Pode ser numericamente representado pelo coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio ( $K_{La}$ ). Na literatura, há um grande número de estudos mostrando como a turbulência e as substâncias antrópicas afetam o  $K_{La}$ . No entanto, há uma lacuna na forma como os compostos orgânicos, como as substâncias húmicas (SH) encontradas naturalmente nos corpos de água, podem interferir na estimativa do  $K_{La}$ . A fim de contribuir para esta lacuna na literatura, o presente estudo tem como objetivo investigar a influência de SH no  $K_{La}$  sob diferentes intensidades de turbulência na interface ar-água. Os experimentos foram realizados em um tanque de grade oscilante que forneceu três níveis de intensidade de turbulência (números de 5.166, 10.316 e 15.433 de Reynolds). Para cada nível de turbulência, foram testados 15 diferentes valores de concentração de SH e o  $K_{La}$  foi estimado. Os resultados mostraram que, independentemente do nível de turbulência da água no tanque, as SH reduzem o  $K_{La}$ . A redução máxima foi de 11%, 16% e 17%, para números de Reynolds de 5.166, 10.316 e 15.433, respectivamente. A presença de moléculas de SH também reduz as componentes de velocidade turbulenta horizontal e vertical, ao longo da interface ar-água. O efeito barreira, produzido pela ocupação de moléculas de SH na interface, foi o principal fenômeno responsável pela redução na transferência de oxigênio e também nos componentes de velocidade turbulenta. Uma relação entre a velocidade de transferência de massa de oxigênio e a energia cinética turbulenta interfacial mostrou que na presença de SH a interface ar-água se comporta como uma parede sólida, reduzindo a difusão de oxigênio e a renovação da superfície. Os resultados obtidos neste trabalho mostram que corpos d'água com condições hidráulicas idênticas podem possuir diferentes taxas de transferência de massa de oxigênio, mesmo não estando poluídos. Isso ocorre devido à presença de substâncias húmicas, as quais possuem características tensoativas.

**Palavras-chave:** transferência de oxigênio; reaeração; substâncias húmicas; modelagem da qualidade da água

## ABSTRACT

The oxygen transfer through the air-water interface is an important process that occurs in natural flows such as rivers, streams and lakes. It can be numerically represented by the volumetric oxygen transfer coefficient ( $K_{La}$ ). In the literature there are a large number of studies showing how turbulence and anthropic substances affect  $K_{La}$ . However, there is a gap in how organic compounds, such as humic substances (HS) naturally found in water bodies, can interfere with the  $K_{La}$  estimative. In order to contribute to this gap in the literature, the present study aims to investigate the influence of HS on  $K_{La}$  under different turbulence intensities at the air-water interface. The experiments were carried out in an oscillating grid tank which provided three levels of turbulence intensities (Reynolds numbers of 5,116, 10,316 and 15,433). For each turbulence level, 15 different HS concentrations values were tested and the  $K_{La}$  was estimated. The results showed that, regardless of the water turbulence level in the tank, HS reduces  $K_{La}$ . The maximum reduction was 11%, 16% and 17%, for Reynolds numbers of 5,166, 10,316 and 15,433, respectively. The results also show that the presence of HS molecules also reduces the horizontal and vertical turbulent velocity components, along the air-water interface. The barrier effect, produced by the occupation of HS molecules at the interface, was the main phenomenon responsible for the reduction in the oxygen transfer and also in the turbulent velocity components. A relationship between the oxygen mass transfer velocity and interfacial turbulent kinetic energy showed that in the presence of HS the air-water interface behaves like a solid wall, reducing the oxygen diffusion and surface renewal. The results show that water bodies with identical hydraulic conditions may have different rates of oxygen mass transfer, even when they are not polluted. This occurs due to the presence of humic substances, which have surfactant characteristics.

**Key words:** oxygen transfer; reaeration; humic substances; water quality modeling

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação esquemática da teoria de dois filmes. As concentrações do gás e do líquido, na interface, estão em equilíbrio como definido pela lei de Henry. Os gradientes no filme controlam a taxa de transferência de gás entre os volumes de fluido .....	24
Figura 2 - Resistência (%) para a transferência de gases no filme líquido em função da constante de Henry ( $H_e$ ).....	25
Figura 3 - Representação esquemática para a teoria da penetração de Higbie. Na imagem estão representados os turbilhões que promovem a ascensão e a descensão dos elementos de fluido .....	27
Figura 4 - Estrutura esquemática típica de um surfactante.....	33
Figura 5 - Estrutura esquemática da relação do surfactante antes e após a CMC .....	34
Figura 6 - Visualização de escoamento turbulento em um fluido .....	39
Figura 7 - Turbulência gerada em uma grade.....	41
Figura 8 - a) tanque de grade oscilante do Laboratório de Processos Ambientais da UFTM, b) esquema de um tanque de grande oscilante.....	41
Figura 9 - Esquema do sensor ADV .....	44
Figura 10 - Imagem do sensor micro ADV (Nortek) do Laboratório de Processos Ambientais da UFTM .....	44
Figura 11 - Esquema de divisão de substâncias húmicas em relação da sua solubilidade .....	47
Figura 12 - Aparato experimental utilizado nos ensaios de transferência de massa de oxigênio .....	48
Figura 13 - Tanque de grande oscilante do Laboratório de Processos Ambientais da UFTM. a) Vista frontal do tanque. b) Vista superior do tanque.....	49
Figura 14 - Desoxigenação por meio do método de Stripping.....	52
Figura 15 - Sensor Vectrino no limite de medição sem o aparato auxiliar .....	54
Figura 16 - Construção do aparato auxiliar. a) Aparato auxiliar; b) aparato auxiliar acoplado no sensor e posicionado no centro do tanque de grade oscilante .....	54
Figura 17 - Esquema do aparato auxiliar para medir a velocidade perto da superfície.....	55
Figura 18 - Espectros de massa ESI-QTOF do padrão SH no modo íon positivo .....	56
Figura 19 - Condutividade elétrica em função da concentração de SH. A interseção das duas retas define o ponto onde a CMC ocorre.....	58

Figura 20 - Efeito de substâncias húmicas no coeficiente volumétrico de transferência de massa de oxigênio ( $K_{La}$ 20°C) para $Re = 5.116$ . Os dados medidos são apresentados como o valor médio +/- os valores máximos. As retas ajustadas são apenas guias para os olhos .....	61
Figura 21 - Efeito de substâncias húmicas no coeficiente volumétrico de transferência de massa de oxigênio ( $K_{La}$ 20°C) para $Re = 10.316$ . Os dados medidos são apresentados como o valor médio +/- os valores máximos. As retas ajustadas são apenas guias para os olhos .....	61
Figura 22 - Efeito de substâncias húmicas no coeficiente volumétrico de transferência de massa de oxigênio ( $K_{La}$ 20°C) para $Re = 15.433$ . Os dados medidos são apresentados como o valor médio +/- os valores máximos. As retas ajustadas são apenas guias para os olhos .....	62
Figura 23 - Diagrama para determinação dos parâmetros $K$ e $\Gamma_{\infty}$ , usando as relações entre tensão superficial e $\log(C)$ . O “inset” mostra a relação entre $Se$ e a concentração de SH .....	64
Figura 24 - Comportamento hipotético das substâncias húmicas na interface ar-água em: (A) o meio está livre de moléculas de SH, (B) $Se$ próximo a zero, (C) $Se$ próximo a 0,6, (D) $Se$ próximo a 1 .....	64
Figura 25 - Velocidade turbulenta vertical em diferentes concentrações de substâncias húmicas e número de Reynolds do equipamento. $W_{RMS}/W_{RMS0}$ indica a intensidade de amortecimento da turbulência. Quanto mais próxima essa relação for de 1, menor o amortecimento. A linha tracejada é apenas guia para os olhos .....	66
Figura 26 - Velocidade turbulenta horizontal em diferentes concentrações de substâncias húmicas e número de Reynolds do equipamento. $U_{RMS}/U_{RMS0}$ indica a intensidade de amortecimento da turbulência. Quanto mais próxima essa relação for de 1, menor o amortecimento. A linha tracejada é apenas guia para os olhos .....	66
Figura 27 - Comparação entre os valores de $K_L$ observado e calculado pela Equação (44), usando $n = -2/3$ e $n = -1/2$ . Considerou-se o número de Schmidt igual a 600 .....	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Faixa de valores de profundidade e velocidade usados para desenvolver as equações de O'Connor-Dobbins, Churchill e Owens-Gibbs .....	30
Tabela 2 - Típicos valores de $\theta$ usados na modelagem da qualidade da água.....	32
Tabela 3 - Efeito de surfactantes encontrados na literatura na transferência de oxigênio.....	35
Tabela 4 - Parâmetros do tanque de grade oscilante .....	49
Tabela 5 - Atribuição de fórmulas moleculares das principais espécies de fragmentação presentes no sal de sódio de ácido húmico Sigma-Aldrich .....	57
Tabela 6 - Valores do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio ( $K_{La}$ 20°C) para diferentes concentrações de substâncias húmicas para $Re = 5.116$ .....	59
Tabela 7 - Valores do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio ( $K_{La}$ 20°C) para diferentes concentrações de substâncias húmicas para $Re = 10.316$ .....	60
Tabela 8 - Valores do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio ( $K_{La}$ 20°C) para diferentes concentrações de substâncias húmicas para $Re = 15.433$ .....	60

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

OD Oxigênio Dissolvido

SH Substâncias Húmicas

CLC Camadas Limite de Concentração

DBO Demanda Bioquímica de Oxigênio

CMC Concentração Micelar Crítica

RMS Root Mean Square

ADV Acoustic Doppler Velocimeter

UESPA United States Environmental Protection Agency

PIV Particle Image Velocimetry

LIF Laser Induced Fluorescence

LDV Laser Doppler Velocimeter

ESI Electrospray Source Ionization

QTOF Quadropole Time of Flight

SNR Signal to Noise Ratio

## LISTA DE SÍMBOLOS

$K_{La}$	Coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio
$K_L$	Velocidade de transferência de massa de oxigênio na interface
$a$	Área específica interfacial
$W_{RMS}$	Velocidade turbulenta vertical
$U_{RMS}$	Velocidade turbulenta horizontal
$J$	Fluxo de transferência de massa
$D_m$	Difusão molecular
$D_T$	Difusão turbulenta
$p$	Pressão parcial
$H_e$	Constante de Henry
$C_{sat}$	Concentração de saturação do gás na água
$A$	Área de interface ar-água
$m$	Massa de gás dissolvido
$t$	Tempo
$C_s$	Concentração de saturação de oxigênio dissolvido
$C$	Concentração do gás dissolvido no volume líquido
$V$	Volume do líquido
$C_l$	Concentração de oxigênio na fase líquida
$C_i$	Concentração de oxigênio na interface
$P_g$	Pressão parcial do oxigênio na fase gasosa
$P_i$	Pressão parcial do oxigênio na interface
$k_L$	Coeficiente de transferência de massa no filme líquido
$k_g$	Coeficiente de transferência de massa no filme gasoso

$K_L$	Coeficiente global de transferência de massa no filme líquido
$K_g$	Coeficiente global de transferência de massa no filme gasoso
$\delta$	Espessura da camada
$y$	Espessura do filme líquido
$t_e$	Tempo médio de contato dos elementos de fluido
$\varphi(t)$	Função de distribuição
$\bar{J}$	Taxa média de transporte de massa
$S$	Taxa de produção de novas superfícies
$D_e$	Difusividade efetiva
$K_2$	Coeficiente de reaeração superficial
$c, n$	Constantes que variam de acordo com as particularidades hidráulicas do escoamento
$U$	Velocidade média do escoamento
$H$	Profundidade média do escoamento
$A$	Fator pré-exponencial
$E$	Energia de ativação
$R$	Constante dos gases
$T_a$	Temperatura absoluta
$\theta$	Coeficiente de correção das velocidades de reação com a temperatura
$p_r$	Diferença entre a taxa de produção de OD e taxa de consumo pela respiração
$K_d$	Coeficiente de desoxigenação
$K_T$	Coeficiente de dessorção do traçador
$R_T$	Fator de conversão
$S$	Amplitude de oscilação
$f$	Frequência de oscilação

$u_T$	Velocidade instantânea
$\bar{u}_T$	Velocidade média
$u'$	Componente flutuante em termos de módulo, direção e sentido
$M$	Distanciamento entre o centro de duas barras da grade
$Re$	Número de Reynolds
$\nu$	Viscosidade cinemática da água
$Re_T$	Número de Reynolds turbulento
$Se$	Taxa de ocupação da superfície livre
$K$	Constante de adsorção em equilíbrio
$\sigma$	Tensão superficial
$T_a$	Temperatura de adsorção
$\Gamma_\infty$	Concentração da superfície quando está saturada
$W_{RMS0}$	Velocidade turbulenta vertical para água limpa
$U_{RMS0}$	Velocidade turbulenta horizontal para água limpa
$u_0$	Velocidade característica
$Sc$	Número de Schmidt
$L$	Comprimento característico
$We$	Número de Weber
$\rho$	Massa específica do líquido
$ki$	Energia cinética turbulenta interfacial
$n$	Expoente do número de Schmidt

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	18
<b>2 OBJETIVO GERAL</b> .....	20
2.1) OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	21
3.1) MECÂNICA DE FLUIDOS AMBIENTAL .....	21
<b>3.1.1) Transferência de gás em superfícies</b> .....	21
<b>3.1.2) Influência das características do gás</b> .....	22
<b>3.1.3) Coeficiente de reaeração superficial – definição</b> .....	22
3.2) MODELOS CONCEITUAIS DE TRANSFERÊNCIA MASSA NA INTERFACE GÁS-LIQUÍDO .....	23
<b>3.2.1) Teoria de Dois Filmes</b> .....	23
<b>3.2.2) Teoria da Penetração</b> .....	26
<b>3.2.3) Teoria da Renovação Superficial</b> .....	28
<b>3.2.4) Modelos de Difusão Turbulenta</b> .....	29
3.3) MODELOS SEMI-EMPÍRICOS E EMPÍRICOS PARA A DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE REAERAÇÃO .....	29
3.4) FATORES QUE INTERFEREM NO FENÔMENO DE TRANSPORTE DE MASSA NA INTERFACE GÁS-LÍQUIDO .....	30
<b>3.4.1) Influência da Temperatura</b> .....	31
<b>3.4.2) Influência da Concentração de Saturação (<math>C_s</math>)</b> .....	32
<b>3.4.3) Influência da Umidade Atmosférica</b> .....	32
<b>3.4.4) Influência da Presença de Surfactantes</b> .....	33
3.5) TÉCNICAS DE MEDIDA DO COEFICIENTE DE REAERAÇÃO SUPERFICIAL .....	36
<b>3.5.1) Técnica do balanço de oxigênio dissolvido</b> .....	36
<b>3.5.2) Técnica da perturbação do equilíbrio</b> .....	37
<b>3.5.3) Técnica dos Traçadores gasosos</b> .....	37

3.5.4) Outras técnicas para medida do coeficiente de reaeração .....	38
3.6) FUNDAMENTOS DA TURBULÊNCIA.....	38
3.6.1) Equipamentos de geração de turbulência isotrópica e homogênea .....	40
3.6.2) Magnitude da velocidade turbulenta.....	42
3.6.3) Instrumentos para medição de turbulência .....	42
3.6.4) Velocímetros ADV (3D micro <i>Acoustic Doppler Velocimeter</i> ).....	43
3.7) SUBSTÂNCIAS HÚMICAS .....	46
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>47</b>
4.1) APARATO EXPERIMENTAL E REAGENTES .....	47
4.2) CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO SAL DE SÓDIO DE ÁCIDO HÚMICO.....	50
4.3) DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC).....	51
4.4) EXPERIMENTOS DE TRANSFERÊNCIA DE OXIGÊNIO E DETERMINAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL .....	51
4.5) MEDIDAS DA VELOCIDADE TURBULENTE PRÓXIMA À SUPERFÍCIE LIVRE .....	53
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>55</b>
5.1) CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO SAL DE SÓDIO DE ÁCIDO HÚMICO.....	55
5.2) CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DO REAGENTE UTILIZADO .....	58
5.3) O EFEITO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS SOBRE O $K_{La}$ E A TAXA DE OCUPAÇÃO SUPERFICIAL.....	59
5.4) EFEITO DA PRESENÇA DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS NAS COMPONENTES DE VELOCIDADES TURBULENTAS VERTICAL E HORIZONTAL .....	65
5.5) RELAÇÃO ENTRE ENERGIA CINÉTICA INTERFACIAL E VELOCIDADE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DE OXIGÊNIO NA INTERFACE ( $K_L$ ).....	67
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>69</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>71</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As pesquisas direcionadas ao entendimento dos fatores que controlam a transferência de massa de oxigênio em corpos d'água iniciaram-se em meados do século passado (e.g., O'CONNOR; DOBBINS, 1958) e estenderam-se até os dias atuais (e.g., GONÇALVES et al., 2017; GONÇALVES et al., 2018; HARANO et al., 2018; UBY, 2019; FERREIRA et al., 2019). O interesse por estes fatores está relacionado ao fato de que a transferência de massa de oxigênio (ou reaeração superficial) é a principal fonte para o restabelecimento da concentração de oxigênio dissolvido em corpos d'água poluídos (FERREIRA et al., 2019). Adicionalmente, a taxa de transferência de oxigênio é um parâmetro essencial dos modelos de qualidades da água, os quais são utilizados para prever a capacidade de autodepuração dos corpos d'água (BAILEY; AHMADI, 2014). A correta estimativa da taxa de transferência define indiretamente a quantidade de resíduos consumidores de oxigênio que pode ser lançada no corpo d'água sem comprometimento da qualidade da água (KALBURGI et al., 2014).

A transferência de oxigênio é controlada por uma complexa interação entre difusão molecular e fenômenos turbulentos junto à interface. Os efeitos destas interações podem ser reunidos em um único parâmetro: coeficiente volumétrico de transferência de massa de oxigênio ( $K_{La}$ ), no qual  $K_L$  é a velocidade de transferência massa de oxigênio na interface e  $a$  é a área específica da interface, a qual é calculada pela relação entre a área superficial de transferência e o volume do líquido (HEBRARD; ZENG; LOUBIERE, 2009; JIMENEZ et al., 2014).

Ao estimar erroneamente o valor de  $K_{La}$  e, assim, usá-lo em um modelo de qualidade da água, as conclusões resultantes poderão conduzir a prejuízos de natureza econômica e ambiental em diversas situações. Por exemplo, se em um dado curso de água natural o  $K_{La}$  for subestimado, o grau de tratamento dos resíduos indicado pelo modelo de qualidade da água será maior que o necessário e, em consequência, os custos associados mais elevados. De outro modo, se o valor do  $K_{La}$  empregado for superestimado, então o grau de tratamento indicado será insuficiente e o padrão fixado para o oxigênio dissolvido poderá ser violado, com o comprometimento da qualidade da água.

Com base em considerações teóricas e investigações experimentais, pesquisadores têm apresentado contribuições na tentativa de melhorar a estimativa de  $K_{La}$ , produzindo novas técnicas de previsão e novas equações teóricas e semi-empíricas que vinculam o  $K_{La}$  as condições hidrodinâmicas da superfície do corpo d'água. Gonçalves et al., (2018)

desenvolveram uma nova técnica no qual o  $K_{La}$  pode ser estimado a partir do coeficiente de transferência de calor convectivo ( $h$ ). Para tanto, foi utilizada uma sonda térmica constituída de alumínio ou de cobre. Gonçalves et al. (2017) encontraram uma nova equação empírica para predição de  $K_{La}$ . Nesta equação,  $K_{La}$  é estimado a partir do número de Reynolds, do número de Froude e de outro parâmetro adimensional constituído pela relação entre o RMS (*Root Mean Square*) da velocidade vertical da superfície livre e a velocidade média do escoamento. Apesar dos avanços no entendimento de como a hidrodinâmica na superfície livre influencia a transferência de oxigênio e o surgimento de novos métodos e equações para estimativa de  $K_{La}$ , poucos estudos investigaram o efeito de fatores ambientais sobre o  $K_{La}$ , como por exemplo a temperatura da água (DEMARS; MANSON, 2013), umidade do ar, e os compostos tensoativos (MATEUS et al., 2019).

Com relação aos compostos tensoativos (ou surfactantes), a maioria dos trabalhos existentes na literatura fornece evidências de que a presença de tensoativos tende a reduzir a transferência de massa devido à formação de um filme superficial que dificulta a difusão do oxigênio (ENCKENFELDER; BARNHART, 1961; PAINMANAKUL et al., 2005; MATEUS et al., 2019). Enquanto outros mostram que a presença de tensoativos aumenta a variabilidade de  $K_{La}$  em determinados níveis de energia cinética interfacial (ZHANG; HANDLER; FREDRIKSSON, 2013). Pesquisas mostram que além de alterar o coeficiente de difusão, os tensoativos reduzem a atividade hidrodinâmica próxima à interface ar-água devido ao amortecimento dos turbilhões que atingem a superfície de modo randômico (HERLINA; WISSINK, 2016; WISSINK et al., 2017). Esse amortecimento opera de forma a engrossar a camada limite viscosa, reduzindo a velocidade de transferência gasosa (MCKENNA; MCGILLIS, 2004).

Todos os tensoativos investigados na literatura têm origem antrópica (compostos derivados das indústrias de petróleo, alimentos, cosméticos e farmacêuticos). Estes compostos alcançam os escoamentos naturais devido ao lançamento de efluentes com ou sem tratamento. Ao contrário disso, as substâncias húmicas (SH) são naturalmente encontradas no solo, rios, lagos e córregos. Estima-se que essas substâncias representem cerca de 40-90% da matéria orgânica dissolvida em ambientes terrestres e aquáticos (REMMLER et al., 1995). Um exemplo é Rio Negro, localizado na Bacia amazônica, que recebe esse nome devido à sua cor acastanhada, originada do alto nível de SH, que provêm de mistura de restos vegetais e animais, em diversas etapas de decomposição (MORAES; REZENDE, 2004).

Substâncias húmicas são uma mistura heterogênea de vários componentes com pesos moleculares e porções químicas variadas (RAMUS; KOPINKE; GEORGI, 2012). Elas possuem estruturas hidrofóbicas e hidrofílicas que são capazes de reduzir a tensão superficial da água. Por isso, elas são classificadas como compostos com características tensoativas (DARYASAFAR; BORAZJANI; DARYASAFAR, 2018; RAMUS; KOPINKE; GEORGI, 2012; SONG et al., 2019; TERASHIMA; FUKUSHIMA; TANAKA, 2004; GUETZLOFF; RICE, 1994). Na literatura, não há relatos sobre os efeitos de compostos naturais com características tensoativas, como as substâncias húmicas, na transferência de massa de oxigênio em corpos d'água.

Diante da lacuna apresentada no último parágrafo, o presente estudo justifica-se como uma primeira contribuição para o entendimento do efeito de substâncias com propriedades tensoativas naturalmente presente em escoamentos naturais sobre a acurácia da estimativa do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio ( $K_{La}$ ).

## 2 OBJETIVO GERAL

O trabalho teve como objetivo avaliar o efeito de substâncias húmicas sobre o  $K_{La}$  e a turbulência na interface ar-água.

### 2.1) OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar quimicamente o sal de sódio de ácido húmico por meio de espectrometria de massas;
- Determinar a concentração micelar crítica (CMC) do sal de sódio do ácido húmico;
- Avaliar o efeito da presença de substâncias húmicas no  $K_{La}$  para três níveis de agitação e determinar a taxa de ocupação superficial das moléculas de SH em função da concentração;
- Determinar o valor RMS (*Root Mean Square*) da componente vertical e da componente horizontal da velocidade junto à superfície livre ( $W_{RMS}$  e  $U_{RMS}$ ), para três níveis de agitação, com o uso de um sensor micro ADV (*Acoustic Doppler Velocimeter*);
- Modelar a relação entre energia cinética interfacial e velocidade de transferência de massa de oxigênio na interface ( $K_L$ ).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1) MECÂNICA DE FLUIDOS AMBIENTAL

A mecânica dos fluidos ambiental é o estudo dos fluidos que afetam o destino e a transferência de substâncias através da hidrosfera e atmosfera em escala local ou regional (SOCOLOFSKY; JIRKA, 2002). Os processos de transferência de interesse nessa área são: massa, quantidade de movimento e calor. Nesse trabalho será tratado da transferência de massa na interface ar-água, especificamente a transferência de oxigênio.

Os corpos hídricos, por meio de seus escoamentos turbulentos, têm a capacidade de autodepuração. Essa capacidade faz com que os escoamentos naturais se autopurifiquem de alguns resíduos, principalmente matéria orgânica. Esses resíduos são carreados para os escoamentos por meio de lançamentos de efluentes industriais, águas residuais e águas superficiais (CUNHA; SCHULZ; BARBOSA JR, 2001). A autodepuração acontece pelo fenômeno natural de absorção de oxigênio através da interface ar-água, também chamado de reaeração superficial ou reoxigenação atmosférica. Como o oxigênio dissolvido (OD) é comumente considerado como o principal indicador da qualidade das águas, a reaeração e os fatores que regem esse fenômeno são de conhecimento desejado para diferentes áreas das ciências e engenharias (USEPA, 1985; CHAPRA, 2014).

##### 3.1.1) Transferência de gás em superfícies

A transferência de gás em duas fases envolve tanto absorção do gás (ar para água), como a volatilização (água para o ar) através da interface. Podemos definir transferência de gás como um processo de transferência de massa que ocorre na interface ar-água quando existe uma condição de não equilíbrio entre as fases para um composto químico. Este processo ocorre na escala molecular e também é afetado pela turbulência tanto no ar como na água. O fluxo de transferência de massa ( $J$ ) impulsionado pelo gradiente de concentração geralmente é expresso pela lei de Fick (GUALTIERI; DORIA, 2008).

$$J = - (D_m + D_T) \frac{dC}{dz} \quad (1)$$

em que  $D_m$  e  $D_t$  são a difusão molecular e difusão turbulenta, respectivamente, e  $dC/dz$  é o gradiente de concentração da espécie transferida, onde  $z$  é a coordenada vertical. Para ambientes naturais (rios, oceanos), a magnitude do termo da difusão turbulenta ( $D_t$ ) é muito maior do que a parcela da difusão molecular ( $D_m$ ).

### 3.1.2) Influência das características do gás

Analisando a Equação (1) pode-se ver que a difusividade molecular depende tanto das características do gás, a ser transferido, como das características do meio onde a transferência ocorre. Contudo, a pressão parcial também deve ser considerada, o equilíbrio vai ser estabelecido entre a pressão parcial do gás na atmosfera e a concentração na fase líquida. Este equilíbrio pode ser expresso pela lei de Henry:

$$p = H_e C_{\text{sat}} \quad (2)$$

em que  $p$  é a pressão parcial,  $H_e$  é a constante de Henry e  $C_{\text{sat}}$  é a concentração de saturação do gás na água. A constante de Henry é a razão entre a pressão parcial da fase gasosa e a solubilidade do gás na fase líquida.

### 3.1.3) Coeficiente de reaeração superficial – definição

O fluxo de massa através da interface é suposto proporcional ao déficit de oxigênio dissolvido com relação ao seu valor máximo  $C_s$ .

$$J = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = K_L (C_s - C) \quad (3)$$

em que  $J$  é o fluxo de massa,  $A$  é área de interface ar-líquido,  $m$  é a massa de gás dissolvido,  $t$  é o tempo,  $C_s$  é a concentração de saturação do gás,  $C$  é a concentração do gás dissolvido no volume líquido e  $K_L$  é a velocidade de transferência de massa. Substituindo o termo  $dm/dt$  por  $d(VC)/dt$ , em que  $V$  é o volume do líquido no qual a massa do gás se dissolve, a equação (3) pode ser expressa da seguinte forma:

$$\frac{dc}{dt} = K_L \frac{A}{V} (C_s - C) \quad (4)$$

em que  $dc/dt$  é a taxa de transferência de oxigênio, a razão entre a área interfacial de troca e o volume líquido onde a massa de oxigênio se dissolve,  $A/V$ , é conhecida como área específica interfacial,  $a$ . Substituindo a notação na Equação (4), temos o modelo clássico utilizado nos estudos de reaeração superficial:

$$\frac{dc}{dt} = K_L a (C_s - C) \quad (5)$$

O coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio ( $K_L a$ ) engloba tanto a velocidade de transferência interfacial ( $K_L$ ), quanto a área específica interfacial ( $a$ ).

Integrando a Equação (5) para condição inicial  $C(0) = C_0$ , a solução é dada pela Equação (6) a seguir:

$$\int_{C_0}^{C_t} \frac{dc}{(C_s - C)} = K_L a \int_0^t dt$$

$$C_t = C_s + (C_0 - C_s)e^{(-K_L a t)} \quad (6)$$

em que 'e' é a função exponencial,  $C_t$  é concentração de oxigênio dissolvido no tempo  $t$ ,  $C_s$  é a concentração de saturação de OD,  $C_0$  é a concentração inicial de OD,  $K_L a$  é o coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio e  $t$  é o tempo.

### 3.2) MODELOS CONCEITUAIS DE TRANSFERÊNCIA MASSA NA INTERFACE GÁS-LÍQUIDO

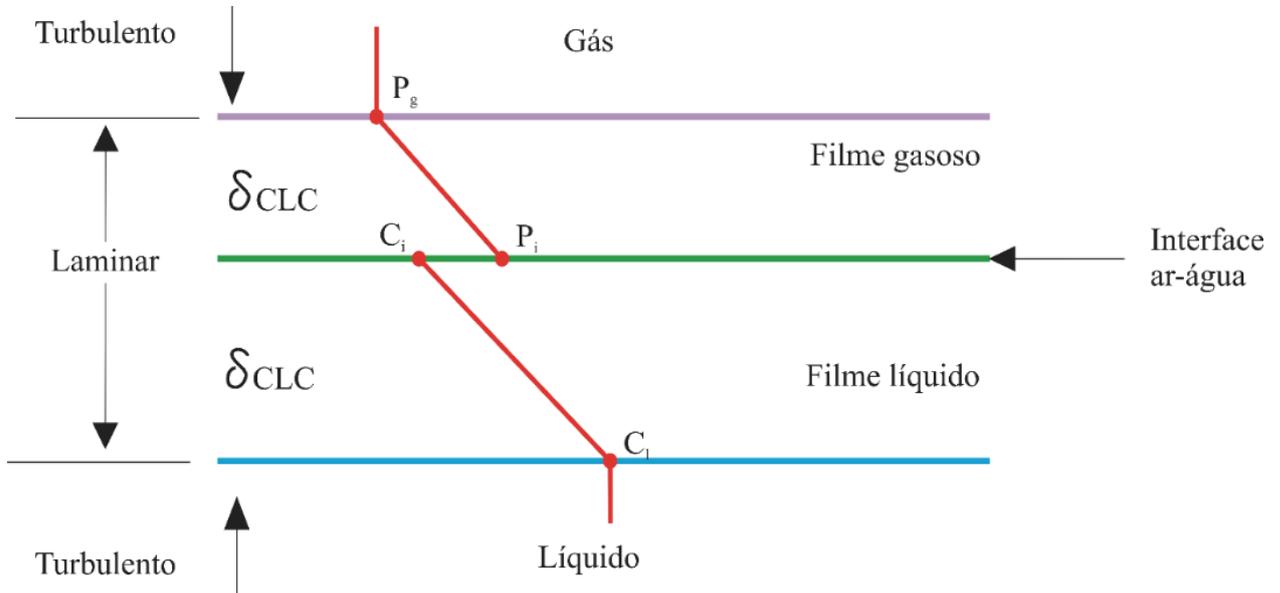
Os modelos conceituais são derivados de equações que descrevem uma interpretação das condições físicas que regem a transferência de massa na interface gás-líquido. Dessas equações, é usada a equação diferencial que descreve a difusão não-convectiva (BENNETT; RATHBUN, 1972).

As condições de contorno escolhidas variam de modelo para modelo. Em alguns modelos, os parâmetros decorrentes da solução da equação diferencial não estão claramente relacionados aos parâmetros hidrodinâmicos do escoamento. De acordo com Schulz (1985) e Cunha (1993), os modelos podem ser divididos nos seguintes grupos: Teoria dos Dois Filmes; Teoria da Penetração – Renovação Superficial e Teoria das Altas Agitações.

#### 3.2.1) Teoria de Dois Filmes

O primeiro modelo para transferência de massa em uma interface ar-líquido foi o modelo dos dois filmes de Lewis e Whitman (1924). Eles postularam que existem dois filmes laminares superficiais, um gasoso e outro líquido, também conhecido como camada limite de concentração (Figura 1). A taxa de absorção do gás é controlada por um processo de difusão através dos dois filmes.

Figura 1 - Representação esquemática da teoria de dois filmes. As concentrações do gás e do líquido, na interface, estão em equilíbrio como definido pela lei de Henry. Os gradientes no filme controlam a taxa de transferência de gás entre os volumes de fluido



Fonte: Adaptado de Chapra, 2014.

Assumindo que os volumes líquido e gasoso, externos aos filmes, são bem misturados e homogêneos, devido à turbulência existente nas respectivas fases, o transporte de massa, de oxigênio,  $J$ , através dos filmes é dado por:

$$J = k_L(C_i - C_l) = k_g(P_g - P_i) \quad (7)$$

em que  $C_l$  é a concentração de oxigênio na fase líquida,  $C_i$  é a concentração de oxigênio na interface,  $P_g$  e  $P_i$  são, as pressões parciais do oxigênio na fase gasosa e na interface, respectivamente,  $k_L$  e  $k_g$  são o coeficiente de transferência de massa no filme líquido e o coeficiente de transferência de massa no filme gasoso, respectivamente. As condições de equilíbrio são assumidas na interface,  $C_i$  e  $P_i$  podem ser relacionadas pela lei de Henry, dada pela equação (2).

Os coeficientes de filme dependem das propriedades do líquido, do gás e dos parâmetros do escoamento, mas independem da concentração do gás dissolvido no líquido (BENNETT; RATHBUN, 1972). A concentração e a pressão parcial na interface são parâmetros de complexa determinação. A Equação (7) pode ser expressa em termos de coeficientes globais:

$$J = K_L(C_s - C_l) = K_g(P_g - P_s) \quad (8)$$

em que  $P_s$  é a pressão parcial correspondente a concentração de saturação  $C_s$ ,  $K_L$  e  $K_g$  são, os coeficientes globais de transferência de massa no filme líquido e no filme gasoso, respectivamente.

Combinando as Equações (2), (7) e (8), temos:

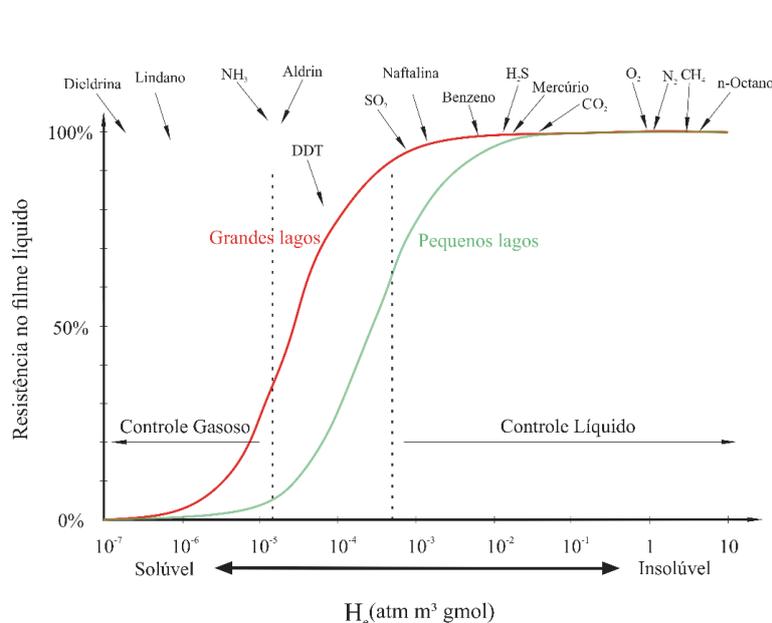
$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{H_e k_g} \quad (9)$$

Deste modo, o coeficiente global de transferência de massa no filme líquido é independente da concentração do gás no líquido. Para gases de baixa solubilidade e que não reagem quimicamente com o líquido,  $k_l \ll k_g$ . A Equação (9) pode ser expressa por:

$$K_L \cong k_L \quad (10)$$

Analisando a Equação (10) pode-se constatar que, para os gases pouco solúveis, o coeficiente global de transferência se resume ao coeficiente na fase líquida (Figura 2), isto é, o processo de transferência de massa pode ser estudado considerando apenas a fase líquida (GONÇALVES, 2012).

Figura 2 - Resistência (%) para a transferência de gases no filme líquido em função da constante de Henry ( $H_e$ )



Fonte: Adaptado de Mackay 1997 apud Chapra 2014.

Na Figura 2 podemos notar que os lagos de menor porte apresentam maior tendência de serem controlados pelo filme gasoso do que grandes lagos. Isto acontece devido a turbulência nesses ambientes serem de maior significância do que em grandes lagos (COSTA, 2011).

Como a transferência de massa no filme laminar é por difusão molecular e o gradiente de concentração através do filme é classificado com linear, temos:

$$J = D_m \frac{(C_s - C_L)}{\delta} \quad (11)$$

em que  $\delta$  é a espessura do filme. Comparando as Equações (8) e (11), temos:

$$K_L = \frac{D_m}{\delta} \quad (12)$$

Observando a Equação (12), as propriedades da substância a ser transferida e o meio onde a transferência ocorre são explicados pela difusão molecular ( $D_m$ ), e a hidrodinâmica do escoamento é explicada pela espessura da camada ( $\delta$ ).

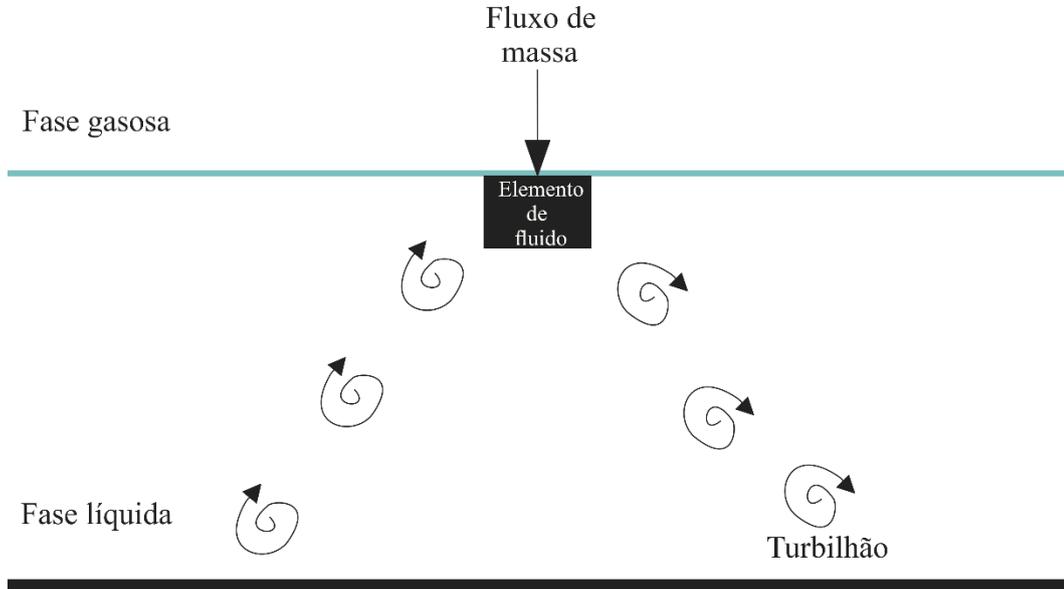
Como a proposição inicial para o modelo de dois filmes considera que o escoamento deve ser laminar em ambos os lados da interface, o que não acontece na prática, o modelo não explica satisfatoriamente o processo de transferência em escoamentos turbulentos (SHIAU, 1995; BICUDO, 1988).

### 3.2.2) Teoria da Penetração

O modelo da penetração foi descrito pela primeira vez por Higbie em 1935 (HIGBIE apud BICUDO, 1988). Nesse novo modelo, a hipótese de filmes estacionários é desconsiderada, o autor propõe que os turbilhões presentes no meio líquido promovam a ascensão de elementos de fluidos continuamente (GONÇALVES, 2012). Esses elementos de fluidos alcançam a superfície e por um determinado tempo médio ( $t_e$ ) permanecem exposto ao gás. Essa exposição faz com que o gás difunda no elemento de fluido e conseqüentemente penetre no líquido. Os mesmos turbilhões, que causam a ascensão do elemento de fluido, são também os responsáveis pela retirada desses elementos da superfície do líquido (GONÇALVES, 2012). Todos os elementos da superfície são considerados como possuidores de uma mesma idade e todos sendo substituídos no mesmo tempo  $t_e$  (BENNETT; RATHBUN, 1972; PERREIRA, 2002).

A Figura 3 representa de forma esquemática o processo de penetração do gás no elemento de fluido.

Figura 3 - Representação esquemática para a teoria da penetração de Higbie. Na imagem estão representados os turbilhões que promovem a ascensão e a descensão dos elementos de fluido



Fonte: Adaptado de Chapra, 2014.

Em um estado transiente, considerando o filme líquido como controlador do processo, e não havendo nenhuma reação química, tem-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (13)$$

Para uma camada infinitamente profunda, as condições de contorno são:

$$C = C_l, \quad t = 0, \quad y > 0,$$

$$C = C_l, \quad t > 0, \quad y \rightarrow \infty,$$

$$C = C_s, \quad t > 0, \quad y = 0,$$

Aplicando as condições de contorno acima, a solução da Equação (13) é dada por:

$$C = C_l + (C_s - C_l) \operatorname{erfc} \left[ \frac{y}{2\sqrt{t D_m}} \right] \quad (14)$$

em que  $\operatorname{erfc}$  é função erro complementar.

A taxa de transporte de gás através da superfície para  $y = 0$  é:

$$-D_m \frac{\partial C}{\partial y} = (C_s - C_l) \sqrt{\frac{D_m}{\pi t}} \quad (15)$$

Os elementos de fluido permanecem um certo tempo médio,  $t_e$ , em contato com a fase gasosa. Esse tempo médio pode ser expresso como uma função de distribuição  $\varphi(t)$ .

$$\varphi(t) = \begin{cases} \frac{1}{t_e}, & 0 \leq t \leq t_e \\ 0, & t > t_e \end{cases} \quad (16)$$

A taxa média de transporte de massa,  $\bar{J}$ , através da unidade de área para esse caso é:

$$\bar{J} = \frac{1}{t_e} \int_0^{t_e} (C_s - C_l) \sqrt{\frac{D_m}{\pi t}} dt = 2(C_s - C_l) \sqrt{\frac{D_m}{\pi t_e}} \quad (17)$$

Combinando as Equações (9) e (17), temos:

$$K_L = 2 \sqrt{\frac{D_m}{\pi t_e}} \quad (18)$$

A Equação (18) mostra que quanto menor for o tempo médio de contato dos elementos de fluido ( $t_e$ ), maior será a taxa de transferência de oxigênio. Porém a suposição de que os elementos de fluido são todos expostos por um tempo médio e substituídos ao mesmo tempo, não é aceitável, tendo em vista a aleatoriedade dos fluxos turbulentos do escoamento (BICUDO, 1988).

### 3.2.3) Teoria da Renovação Superficial

A teoria da renovação superficial foi proposta por Danckwerts em 1951 (Danckwerts, 1951 apud Bicudo, 1988). Esta teoria pode ser entendida como uma expansão da teoria da penetração, porém ao invés de considerar que os elementos de fluidos são expostos por um tempo médio, o autor propõe que os elementos de fluido alcançam e deixam a interface de modo aleatório. As idades dos elementos podem ser distribuídas de acordo com a seguinte função:

$$\varphi(t) = S e^{(-S t)} \quad (19)$$

em que  $S$  é a taxa de produção de novas superfícies. O fluxo médio de transferência de massa através de uma unidade de área de superfície é dado por:

$$\bar{J} = \int_0^{\infty} (C_s - C_l) \sqrt{\frac{D_m}{\pi t}} S e^{(-S t)} dt = (C_s - C_l) \sqrt{D_m S} \quad (20)$$

Combinando as Equações (9) e (20) temos:

$$K_L = \sqrt{D_m S} \quad (21)$$

Nessa teoria, a taxa de produção de novas superfícies representa o parâmetro ligado à turbulência.

### 3.2.4) Modelos de Difusão Turbulenta

Os modelos de difusão turbulenta sugerem que o transporte de massa na interface ar-líquido é devido à difusividade efetiva. A qual engloba tanto a parcela da difusividade molecular como a difusividade turbulenta, considerando que o processo de difusão turbulenta seja análogo ao da difusão molecular (JANZEN, 2006), temos:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left( D_m \frac{\partial c}{\partial z} + D_t \frac{\partial c}{\partial z} \right) = 0 \quad (22)$$

e

$$D_e = D_m + D_t \quad (23)$$

em que  $D_e$  é a difusividade efetiva,  $D_m$  é a difusividade molecular e  $D_t$  é a difusividade turbulenta.

A compreensão da influência da turbulência é um estudo da ordem de grandeza das parcelas molecular e turbulenta, as quais compõem a difusividade efetiva ( $D_e$ ). Se o movimento do líquido for muito lento, os efeitos moleculares dominam o fenômeno ( $D_t \ll D_m$ ) e a Equação (22) pode ser escrita sem o termo da difusividade turbulenta ( $D_t$ ). Contudo, se o movimento do líquido for muito intenso, a difusividade turbulenta pode ser muito maior do que a difusividade molecular ( $D_m \ll D_t$ ) e a Equação (22) pode ser expressa sem o termo  $D_m$ .

### 3.3) MODELOS SEMI-EMPÍRICOS E EMPÍRICOS PARA A DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE REAERAÇÃO

As equações semi-empíricas e empíricas resultam de análises de regressão múltipla das variáveis consideradas convenientes ou da análise dimensional de parâmetros hidráulicos do escoamento (BENNETT; RATHBUN, 1972).

A primeira tentativa de relacionar variáveis mensuráveis ao coeficiente de reaeração foi feita por Streeter e Phelps (1925). Eles descobriram que os fatores físicos do escoamento, os quais, mudam ao longo da extensão do rio, foram mais significativos na taxa de reaeração superficial. Principalmente a velocidade e profundidade, essa relação pode ser expressa pela Equação (24).

$$K_2 = c \frac{U^n}{H^2} \quad (24)$$

em que  $c$  e  $n$  são constantes que variam de acordo com as particularidades hidráulicas do escoamento.  $U$  é a velocidade e  $H$  é a profundidade.

Desde Streeter e Phelps, várias equações empíricas foram desenvolvidas com base na análise de regressão. De acordo com Chapra (2014), há três equações que são geralmente usadas: O'Connor-Dobbins, Churchill, e Owens-Gibbs. As quais são representadas a seguir:

$$K_2 = 3,93 \frac{U^{0,5}}{H^{1,5}} \quad \text{O'Connor-Dobbins} \quad (25)$$

$$K_2 = 5,026 \frac{U^{0,67}}{H^{1,67}} \quad \text{Churchill} \quad (26)$$

$$K_2 = 5,026 \frac{U^{0,67}}{H^{1,67}} \quad \text{Owens-Gibbs} \quad (27)$$

Na Tabela 1 são mostrados os intervalos de variação usados para desenvolver as Equações (25), (26) e (27).

Tabela 1 - Faixa de valores de profundidade e velocidade usados para desenvolver as equações de O'Connor-Dobbins, Churchill e Owens-Gibbs

<b>Parâmetro</b>	<b>O'Connor-Dobbins</b>	<b>Churchill</b>	<b>Owens-Gibbs</b>
Profundidade (H) [m]	0,30 – 9,14	0,61 – 3,35	0,12 – 0,73
Velocidade (U) [ms <sup>-1</sup> ]	0,15 – 0,49	0,55 – 1,52	0,03 – 0,55

Fonte: Adaptado de Chapra, 2014.

Além das equações mostradas anteriormente, existem muitas outras que relacionam profundidade e velocidade (BENNETT; RATHBUN, 1972; GONÇALVES, 2012). Os modelos empíricos e semi-empíricos são usados em diversos estudos para gerenciamento e gestão dos recursos hídricos. Entretanto estudos mostraram que esses modelos fornecem uma pobre estimativa aos dados, quando são usados em condições hidráulicas diferentes das quais foram originados (MELCHING; FLORES, 1999).

### 3.4) FATORES QUE INTERFEREM NO FENÔMENO DE TRANSPORTE DE MASSA NA INTERFACE GÁS-LÍQUIDO

As equações empíricas para quantificação do coeficiente de reaeração superficial são normalmente expressas como função das variáveis hidráulicas do escoamento, como velocidade e profundidade. Os modelos teóricos mostram como a ideia de transferência evoluiu durante os

anos e como a turbulência afeta esse fenômeno, contudo alguns outros fatores como: temperatura, concentração de saturação, umidade do ar e presença de surfactantes também afetam a transferência de oxigênio.

### 3.4.1) Influência da Temperatura

A observação geral é que a temperatura afeta a velocidade das moléculas de oxigênio tanto na fase aquosa, quanto no ar acima da superfície livre. De acordo com Demars e Manson (2013), os coeficientes  $K_L$  e  $K_2$  aumentam com o aumento da temperatura, essa elevação da temperatura diminui a viscosidade da água facilitando assim a difusividade molecular dos gases dissolvidos.

Uma quantificação mais rigorosa da dependência da temperatura é fornecida pela equação de Arrhenius, expressa por Chapra (2014):

$$K(T_a) = Ae^{\frac{-E}{RT_a}} \quad (28)$$

em que  $A$  é um fator pré-exponencial ou de frequência,  $E$  é a energia de ativação,  $R$  é constante dos gases e  $T_a$  é temperatura absoluta. A Equação (28) geralmente é usada para comparar as velocidades de reação em duas temperaturas diferentes, isso pode ser expresso por:

$$\frac{K(T_{a2})}{K(T_{a1})} = e^{\frac{E(T_{a2}-T_{a1})}{RT_{a2}T_{a1}}} \quad (29)$$

Considerando que as variações de temperatura da maioria dos corpos d'água naturais são relativamente pequenas e que a diferença de temperatura ( $T_{a2} - T_{a1}$ ) é a mesma, seja em Kelvin ou graus Celsius, a relação a seguir pode ser considerada constante:

$$\theta = e^{\frac{E}{RT_{a2}T_{a1}}} \quad (30)$$

A Equação (30) pode ser expressa da seguinte forma:

$$\frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \theta^{(T_2-T_1)} \quad (31)$$

Em modelos de qualidade da água geralmente as reações são expressas a 20°C, portanto a Equação (31) é utilizada da seguinte forma:

$$K(20) = \frac{K(T)}{\theta^{(T-20)}} \quad (32)$$

Na tabela 2 são mostrados alguns dos valores para  $\theta$  geralmente usados na modelagem da qualidade da água.

Tabela 2 - Típicos valores de  $\theta$  usados na modelagem da qualidade da água

$\theta$	Reação
1,024	Reaeração superficial
1,047	Decomposição da DBO
1,066	Crescimento do fitoplâncton
1,08	Demanda de sedimentação do oxigênio (DSO)

Fonte: adaptado de Chapra, 2014.

### 3.4.2 Influência da Concentração de Saturação ( $C_s$ )

A concentração de saturação de oxigênio pode ser calculada com base em considerações teóricas, ou por meio de utilização de equações empíricas (VON SPERLING, 2007). As variáveis mais importantes para o cálculo do  $C_s$  são: temperatura da água, pressão atmosférica (ou altitude) e a salinidade (somente é levada em consideração para estuários e oceanos). A elevação da temperatura reduz a  $C_s$ , visto que uma maior vibração entre as moléculas na água faz com que os gases dissolvidos tendam a passar para a fase gasosa (VON SPERLING, 2007).

O aumento da altitude implica na diminuição da pressão atmosférica, e conseqüentemente, na pressão parcial do oxigênio, reduzindo assim a concentração de saturação em equilíbrio (CORRÊA, 2006). Há algumas equações empíricas que fornecem diretamente o valor de  $C_s$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ), entre essas equações podemos destacar a de Pöpel, 1979, geralmente empregada (VON SPERLING, 2007):

$$C_s = (14,652 - 4,1022 \cdot 10^{-1}T + 7,9910 \cdot 10^{-3} T^2 - 7,7774 \cdot 10^{-5} T^3) \cdot [1 - (\text{Altitude}/9450)] \quad (33)$$

em que T é a temperatura.

### 3.4.3 Influência da Umidade Atmosférica

Há poucos estudos que tratam sobre a influência da umidade sobre o  $K_2$ . Este fato faz com que exista uma divergência de opiniões sobre o real efeito desse fator. Silveira (2004) realizou experimentos em laboratórios, os quais consistiram na reoxigenação de uma massa de água, contida em um tanque cilíndrico, submetida à agitação mecânica.

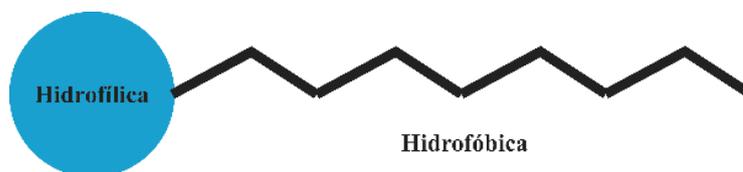
A atmosfera reabastecia de oxigênio a massa líquida e os ensaios eram conduzidos com vários níveis de umidade do ar, o que provocou diferentes taxas de evaporação. O autor por meio do modelo clássico e de um modelo no qual considera um sumidouro físico de oxigênio, mostrou que os valores de  $K_2$  aumentaram com o aumento da taxa de evaporação.

### 3.4.4) Influência da Presença de Surfactantes

O tratamento de contaminantes emergentes, como os surfactantes (ou tensoativos), são um dos principais desafios enfrentados pelo tratamento de águas residuais. Os surfactantes são amplamente usados nos processos industriais (GARCÍA-ABUÍN et al., 2012; HEBRARD; ZENG; LOUBIERE, 2009; LEE; SAYLOR, 2010).

Os surfactantes (agentes ativos de superfície) são moléculas anfifílicas, em sua estrutura molecular existem duas partes distintas, uma parte hidrofóbica e uma parte hidrofílica. Estes compostos alteram as relações de energia nas interfaces, e modificam a tensão superficial ou interfacial (GUETZLOFF; RICE, 1994; MORAES; REZENDE, 2004; PALMER; HATLEY, 2018). Como poder ser visto na Figura 4.

Figura 4 - Estrutura esquemática típica de um surfactante

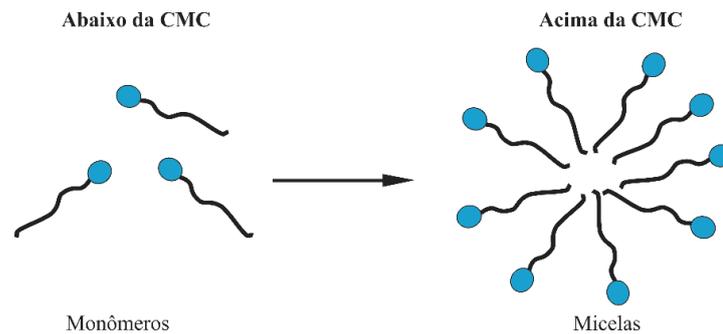


Fonte: Autor, 2019.

A região hidrofóbica é constituída por um longa cadeia de hidrocarbonetos, enquanto a região hidrofílica é um grupo polar ou iônico. Em relação a porção hidrofílica, os surfactantes podem ser classificados em: catiônicos; aniônicos, anfóteros e não iônicos (PELIZZETTI; PRAMAURO, 1985).

As moléculas de surfactantes possuem a capacidade de se associarem espontaneamente em solução aquosa a partir de uma determinada concentração, denominada concentração micelar crítica (CMC) (GUETZLOFF; RICE, 1994; MORAES; REZENDE, 2004). Abaixo da CMC, o tensoativo está predominantemente na forma de monômeros. Acima da concentração micelar crítica, as moléculas do tensoativo formam grandes agregados esféricos com caudas hidrofóbicas voltadas para seu interior e os grupos hidrofílicos voltados para fora (Figura 5). A estes agregados dá-se o nome de micelas. As micelas são termodinamicamente estáveis e facilmente reproduzíveis (MORAES; REZENDE, 2004).

Figura 5 - Estrutura esquemática da relação do surfactante antes e após a CMC



Fonte: Autor, 2019.

A formação de micelas é acompanhada por variações em diversas propriedades físicas, por exemplo: viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial, pressão osmótica, capacidade de solubilização de solutos e espalhamento da luz. O ponto de concentração micelar crítica varia de acordo com a estrutura do surfactante, tamanho da cadeia do hidrocarboneto, temperatura do meio, concentração iônica, presença de contra-íons, entre outras (PELIZZETTI; PRAMAURO, 1985).

Como os surfactantes estão presente em diversas concentrações tanto em águas para abastecimento como em águas residuais, o seu efeito sobre a transferência de massa de oxigênio é de conhecimento desejado para diversas áreas. Estudos encontrados na literatura oferecem evidências de que a presença dos surfactantes cria um filme superficial, que dificulta a difusão do oxigênio, reduzindo a transferência de massa de oxigênio na interface ar-água. Em contrapartida, Zhang, Handler e Fredriksson (2013) mostraram que a presença de surfactante aumenta a variabilidade do coeficiente de velocidade na interface ( $K_L$ ) para certos níveis de turbulência. Diferentes surfactantes de origem antrópica encontrados na literatura e seus respectivos efeitos sobre a transferência de massa são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Efeito de surfactantes encontrados na literatura na transferência de oxigênio

<b>Tensoativo</b>	<b>Efeito na transferência de oxigênio</b>	<b>%</b>	<b>Referência</b>
Lauril sulfato de sódio	Redução	54	ENCKENFELDER; BARNHART, 1961
Ácido n-heptanoico	Redução	25	ENCKENFELDER; BARNHART, 1961
Peptona	Redução	54	ENCKENFELDER; BARNHART, 1961
Lauril sulfato de sódio	Redução	50	PAINMANAKUL et al., 2005
Brometo de lauril dimetil benzil amónio	Redução	60	PAINMANAKUL et al., 2005
Lauril sulfato de sódio	Redução	57	SARDEING; PAINMANAKUL; HÉBRARD, 2006
Brometo de Lauril dimetil benzil amónio	Redução	60	SARDEING; PAINMANAKUL; HÉBRARD, 2006
Álcool graxo C12/18, 10 E O, terminado em n-butilo	Redução	55	SARDEING; PAINMANAKUL; HÉBRARD, 2006
Dodecil sulfato de sódio	Redução	30-70	ROSSO; HUO; STENSTROM, 2006
Álcool isoamílico	Redução	30-70	ROSSO; HUO; STENSTROM, 2006
Brometo de cetiltrimetilamonio	Redução/Aumento*	65/87	ZHANG; HANDLER; FREDRIKSSON, 2013
Cloreto de cetiltrimetilamonio	Redução	59	ZHANG; HANDLER; FREDRIKSSON, 2013
Dodecil sulfato de sódio	Redução	53	CHEN et al., 2013
Sulfato de dodecil benzeno de sódio	Redução	52	CHEN et al., 2013
Brometo de dodeciltrimetilamónio	Redução	58	CHEN et al., 2013
Polioxietileno (20) (Tween-20)	Redução	55	CHEN et al., 2013
Lauril sulfato de sódio	Redução	41	MATEUS et al., 2019

\*Depende da intensidade de turbulência

Fonte: Autor, 2019.

Esses filmes formados pela presença de tensoativos podem afetar fenômenos e processos os quais ocorrem na superfície livre, como ondas de superfície, fluxos de vórtices (laminares e turbulentos) e o transporte de oxigênio através da interface ar-água.

A presença desses surfactantes altera as condições hidrodinâmica perto da superfície pela geração de tensões tangenciais devido a variações na elasticidade da superfície (sob condições com superfície limpa essas tensões são constante). Este fato produz o amortecimento dos turbilhões que chegam na superfície (WISSINK et al., 2017). Flutuações verticais de velocidade são atenuadas devido à tensão superficial e à gravidade, com o aumento da concentração de surfactantes, maiores tensões tangencias ocorrem e os redemoinhos turbulentos perto da superfície são amortecidos (HERLINA; WISSINK, 2016). Esse amortecimento opera de forma a engrossar a camada limite viscosa, reduzindo a velocidade de transferência gasosa (MCKENNA; MCGILLIS, 2004).

### 3.5) TÉCNICAS DE MEDIDA DO COEFICIENTE DE REAERAÇÃO SUPERFICIAL

Com a evolução do conhecimento científico e da tecnologia várias técnicas foram desenvolvidas para avaliar a taxa de reaeração superficial. Como esse fenômeno é resultado de uma complexa interação de parâmetros hidráulicos e processos turbulentos difusivos, não foi possível encontrar uma base teórica satisfatória para calcular ou prever sua taxa em fluxos naturais. Existem técnicas onde o coeficiente de reaeração ( $K_2$ ) é obtido diretamente, como a técnica da perturbação do equilíbrio. Por outro lado, existem técnicas em que o  $K_2$  é obtido por meio de uma abordagem indireta, usualmente o coeficiente é estimado por meio de hipóteses apropriadas para outros parâmetros, como exemplo, associar o  $K_2$  a transferência de calor convectivo ( $h$ ) (GONÇALVES et al., 2018), entre outras.

#### 3.5.1) Técnica do balanço de oxigênio dissolvido

A técnica do balanço de OD para escoamentos naturais é baseada na mais sofisticada versão da equação apresentada por Streeter e Phelps (1925), na qual a equação é representada da seguinte forma (Shiau, 1995):

$$\frac{dC}{dy} = K_2(C_s - C) - K_d DBO + p_r \quad (34)$$

em que,  $p_r$  é a taxa de produção de OD pela fotossíntese – a taxa de consumo pela respiração, DBO é a demanda bioquímica de oxigênio carbonácea e  $K_d$  é o coeficiente de desoxigenação ou a taxa constante para a oxidação bioquímica de matéria carbonácea.

Segundo Bicudo (1988), esta técnica consiste em medir a mudança na concentração de oxigênio dissolvido ao longo do trecho em estudo em condições estáveis, medindo ou calculando todas as fontes e sumidouros de OD, exceto a reaeração. O valor do coeficiente de reaeração superficial é obtido fazendo o balanço da variação do OD medido e as fontes e sumidouros considerados.

Essa técnica está sujeita a erros significativos, decorrente das diversas fontes e sumidouros de oxigênio dissolvido que em algumas circunstâncias não podem ser consideradas como igualmente distribuídas em um escoamento natural, devido a suas características bioquímicas (GONÇALVES, 2012).

### 3.5.2) Técnica da perturbação do equilíbrio

De acordo com Bicudo (1988) e Gonçalves (2012) a técnica da perturbação do equilíbrio é recomendada para escoamentos de pequeno porte (vazões inferiores a 1,5 m<sup>3</sup>/s). Essa técnica requer a medição das concentrações de oxigênio dissolvido a montante e jusante do trecho em estudo. Estes valores podem ser produzidos por variações diurnas na fotossíntese e respiração ou pela adição de compostos químicos de maneira controlada (BICUDO, 1988; GONÇALVES, 2012). Para o uso correto dessa técnica as três condições a seguir devem ser satisfeitas: (I) o déficit de OD deve existir; (II) a taxa de reaeração seja grande o suficiente para que uma diferença mensurável no déficit de OD possa ser facilmente detectada entre os dois pontos de amostragem; (III) O trecho em estudo seja livre de poluição orgânica.

O coeficiente  $K_2$  pode ser encontrado através das diferenças entre as concentrações medidas antes e depois da adição do composto químico (normalmente utilizasse sulfito de sódio):

$$K_2 = \frac{1}{t_1 - t_2} \ln \frac{(C - C^*)_1}{(C - C^*)_2} \quad (35)$$

em que  $t^*$  equivale a  $x/U$  que por sua vez, corresponde ao intervalo de tempo gasto por um elemento da massa líquida dotado de velocidade  $U$ , para percorrer a distância  $x$ ;  $C$  é a concentração de OD na condição normal e  $C^*$  é a concentração de OD na condição alterada.

### 3.5.3) Técnica dos Traçadores gasosos

Segundo Shiu (1995), essa técnica é fundamentada no modelo da teoria cinética de Tsvoglou (1967), em seus estudos de laboratório, o autor mostrou que a relação entre o coeficiente de transferência de dois gases foi constante para a faixa de temperatura e turbulência estudadas. Como essa razão é constante, um gás inerte que não contribua nos processos

bioquímicos e biológicos em um fluxo pode ser usado como um traçador de oxigênio. Isso possibilita a determinação do coeficiente de reaeração na presença de poluição e efeitos fotossintéticos, desde que os valores da razão dos coeficientes de transferência de gás sejam conhecidos pelo gás inerte e o oxigênio.

$$R_T = \frac{K_2}{K_T} \quad (36)$$

em que  $K_T$  é coeficiente de dessorção do traçador e  $R_T$  é o fator de conversão.

No passado essa técnica utilizava gases radioativos, como por exemplo, o criptônio (isótopo-85), porém a quantidade de radiação sempre foi considerada um grande inconveniente, com os passar dos anos a técnica foi sendo modificada e os gases radioativos foram substituídos por hidrocarbonetos leves, como etileno e propano (PINHEIRO; FAHT; SILVA, 2012).

#### **3.5.4) Outras técnicas para medida do coeficiente de reaeração**

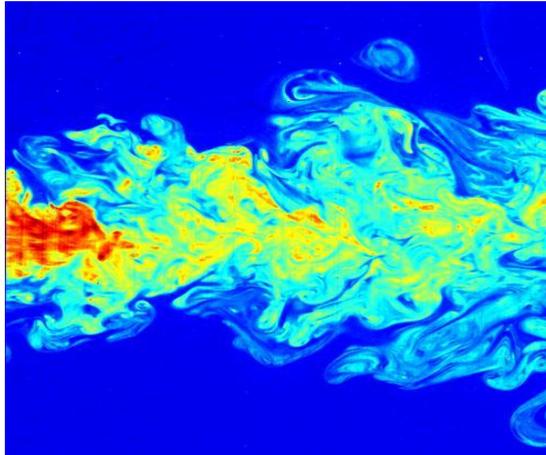
Além das técnicas apresentadas nos itens anteriores, existem outras técnicas na literatura, como: a sonda solúvel flutuante (GIORGETTI; GIANANTI, 1983); sensor fotoelétrico (ROMA, 1988); sonda sonora (MORSE et al., 2007); método delta (CHAPRA; DI TORO, 1991); decaimento da concentração de sólidos totais dissolvidos (GONÇALVES, 2012); sonda térmica (GONÇALVES, 2012).

### **3.6) FUNDAMENTOS DA TURBULÊNCIA**

Definir turbulência é um complexo trabalho no qual cientistas de várias áreas e tempos diferentes vem tentando realizar. Há muitas oportunidades para observar fluxos turbulentos (ver Figura 6) em nosso cotidiano, seja a fumaça de uma chaminé, água em um rio ou cachoeira, o misturar do café com açúcar. Ao observar uma cachoeira, vemos imediatamente que o fluxo é instável, irregular, aparentemente aleatório e caótico, e certamente o movimento de cada turbilhão ou gota é imprevisível (POPE, 2000).

Segundo Souza et al. (2011), os movimentos turbulentos são caracterizados por flutuações instantâneas de velocidade, temperatura e outros escalares. Como resultados dessas flutuações, o regime turbulento em um fluido favorece substancialmente no transporte de massa, calor e *momentum*. Feghali (1974) apud Harry (1985) descreve o aparecimento da turbulência como: o domínio das forças de inércia sobre as de viscosidade rompe a estabilidade do escoamento, dando lugar a um regime complexo de movimento, no qual as grandezas físicas em todos os pontos da massa fluida variam a cada instante.

Figura 6 - Visualização de escoamento turbulento em um fluido



Fonte: Eltamiz.com, 2019.

De acordo com Tennekes e Lumley (1972) definir precisamente o que é um escoamento turbulento é de grande complexidade, para eles o possível é abordar as características do escoamento turbulento. Essas características são:

- (I) Irregularidade: ou também chamada de aleatoriedade, estão presentes em todos os escoamentos turbulentos. Faz com que uma abordagem determinística sobre a turbulência seja impossível, recorrendo a métodos estatísticos.
- (II) Difusividade: é essa propriedade que causa mistura rápida e aumento das taxas de *momentum*, calor e transferência de massa.
- (III) Alto número de Reynolds: escoamentos turbulentos sempre ocorrem para altos valores do número Reynolds. A turbulência geralmente origina-se como uma instabilidade dos fluxos laminares. Estas instabilidades estão relacionadas à interação de termos viscosos.
- (IV) Flutuações tridimensionais da vorticidade: a turbulência é rotacional e tridimensional.
- (V) Dissipativo: fluxos turbulentos são sempre dissipativos. Os efeitos viscosos resultam na conversão da energia cinética do escoamento em calor. A turbulência precisa de um fornecimento contínuo de energia para compensar as perdas viscosas.
- (VI) *Continuum*: a turbulência é um fenômeno contínuo, regido pelas equações da mecânica dos fluidos. Mesmo as menores escalas que ocorrem no fluxo turbulento ainda são maiores do que qualquer escala de comprimento molecular.

Vieira (2012) sugere mais duas características, isotropia e homogeneidade, as quais são associadas à padrões estatísticos. Essas características ajudam no estudo dos fenômenos turbulentos.

A palavra isotropia significa: propriedade que caracteriza as substâncias que possuem as mesmas propriedades físicas independentemente da direção considerada, se ampliamos esse significado à turbulência, temos: situação em que as componentes tridimensionais das variáveis são similares, ou seja, estatisticamente não há variação do escoamento com a rotação (VIEIRA, 2012). A turbulência será homogênea quando estatisticamente não há variação do escoamento com translação (KUNDU; COHEN, 2002).

### **3.6.1) Equipamentos de geração de turbulência isotrópica e homogênea**

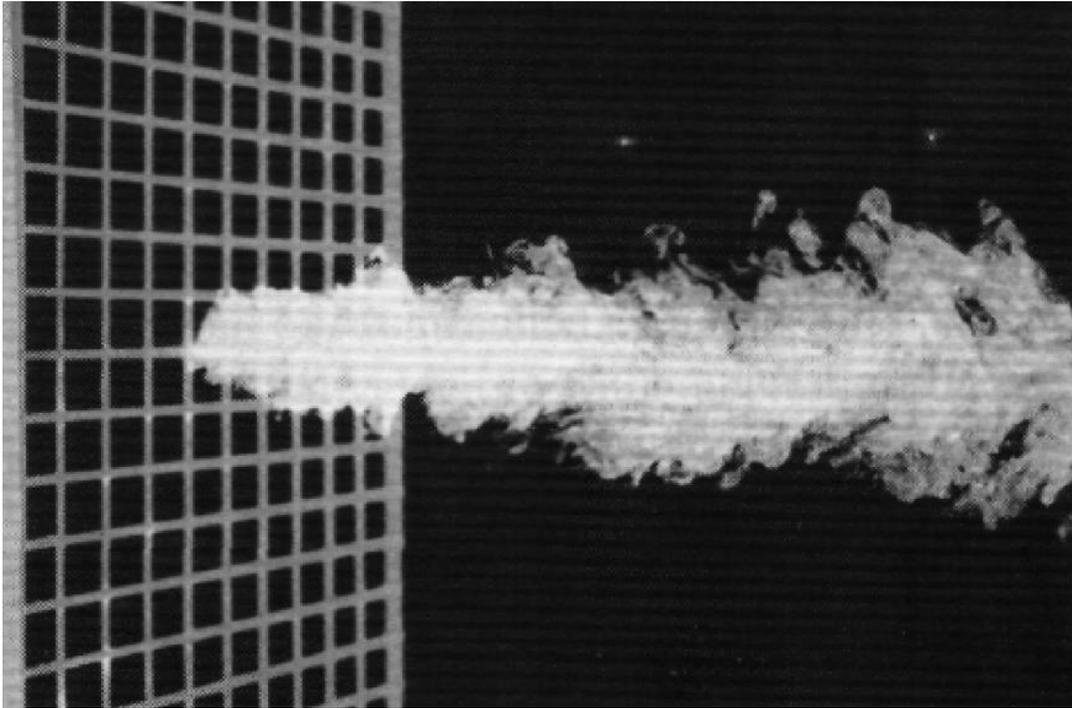
Ainda que turbulência isotrópica e homogênea sejam duas propriedades idealizadas, a literatura fornece dois tipos de equipamentos que são usados para aproximação dessas características, os equipamentos são: túnel de ar ou água e tanque com grade (ou grelha) oscilante. Estes equipamentos concebem uma boa aproximação experimental, possibilitando que predições teóricas sejam verificadas na prática.

Os tanques de grade oscilantes normalmente possuem uma geometria prismática quadrangular, construído com material transparente (vidro ou acrílico), com uma ou duas grades (geralmente de seção quadrada) de malha  $M$  (distância entre o centro de duas barras consecutivas) posicionadas de forma transversal em um fluido em repouso. É oscilada por meio de motor, polias e bielas. Essa oscilação possui uma amplitude  $S$  e uma frequência  $f$ , produzindo uma turbulência quase isotrópica (JANZEN, 2003).

O outro aspecto relevante, sobre os tanques de grade oscilante, é a solidez, definida como a relação entre a área horizontal ocupada pelas barras da grade e a área total da superfície do tanque (JANZEN; SCHULZ; LAMON, 2008). A solidez deve ser inferior a 40% para a geração de turbulência quase isotrópica, abaixo desse valor evita-se movimentos secundários e heterogeneidades no plano horizontal (HOPFINGER; TOLY, 1976).

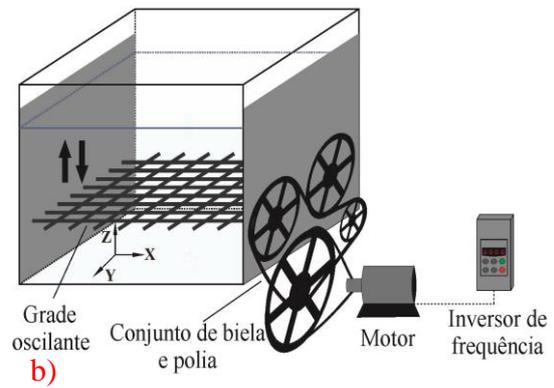
A turbulência gerada por esse tipo de equipamento (Figura 7) vêm sendo empregada em diferentes estudos, como: mistura de fluidos estratificados (HOPFINGER; TOLY, 1976), transferência de gases através da interface ar-água (BRUMLEY; JIRKA, 1987), suspensão de sedimentos (MEDINA; SGNCHERZ; REDONDO, 2000) e outros (YAN et al., 2007). Um esquema e o tanque de grade oscilante usado nesse trabalho pode ser visualizado na Figura 8.

Figura 7 - Turbulência gerada em uma grade



Fonte: Lesieur, 1997.

Figura 8 - a) tanque de grade oscilante do Laboratório de Processos Ambientais da UFTM, b) esquema de um tanque de grade oscilante



Fonte: a) Autor, 2019; b) Adaptado de Mateus et al. 2019.

### 3.6.2) Magnitude da velocidade turbulenta

Em escoamentos turbulentos a velocidade instantânea ( $u_T$ ) pode ser definida como a soma entre a velocidade média ( $\overline{u_T}$ ) com uma componente flutuante em termos de módulo, direção e sentido ( $u'$ ), como mostrado na Equação (37) (SZÉLIGA, 2003).

$$u_T = \overline{u_T} + u' \quad (37)$$

A quantificação da intensidade turbulenta é obtida por meio da velocidade RMS (*Root Mean Square*). A velocidade RMS ( $V_{RMS}$ ) relaciona o valor da velocidade média ( $\overline{u_T}$ ) e o valor da velocidade instantânea ( $u_T$ ) pelo método da raiz média quadrática dos valores da parcela flutuante ( $u'$ ). A velocidade RMS é calculada com a expressão a seguir (SZÉLIGA, 2003).

$$V_{RMS} = \left[ \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t (u_T - \overline{u_T})^2 dt \right]^{0,5} \quad (38)$$

integrando, para n valores de velocidade instantânea, temos:

$$V_{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (u_T - \overline{u_T})^2_i}{n}} \quad (39)$$

O tanque de grade oscilante não apresenta escoamento médio, uma vez que todo o movimento é proveniente das oscilações da grade, por não haver escoamento médio, a velocidade instantânea ( $u_T$ ) é a própria flutuação da velocidade ( $u'$ ). A Equação (39) é apresentada como:

$$V_{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (u')^2_i}{n}} \quad (40)$$

### 3.6.3) Instrumentos para medição de turbulência

Com o passar do tempo, a evolução dos computadores e a melhora no processamento de dados contribuíram para a facilitação da obtenção de simulações e cálculos numéricos. Essa evolução conduziu à novas técnicas de instrumentação, que por sua vez possibilitou o avanço para quantificação e visualização de escoamentos turbulentos, desde a observação visual com o uso de corantes até o desenvolvimento da velocimetria com lasers, câmeras de altas velocidades, sensores Doppler e sensores ultrassônicos (micro ADV) (VIEIRA; ROMA, 2015).

Uma das técnicas para medição de velocidades verticais e horizontais é o *Particle Image Velocimetry* (PIV), técnica que fornece campos de vetores de velocidade instantâneos no plano

de estudo. Nessa técnica um feixe de laser é difundido para o interior do escoamento, com ajuda de câmeras, imagens de partículas movendo-se no fluido são capturadas (JANZEN, 2006).

Herlina e Jirka (2008) utilizaram um tanque com grade oscilante e a *particle image velocimetry* – *laser induced fluorescence* (PIV-LIF) para mostrar que o tamanho dos turbilhões desempenham um papel importante no processo de transferência de gases. Janzen et al. (2010) utilizaram o mesmo aparato experimental (tanque de grade oscilante e PIV-LIF) para mostrar que o movimento vertical é amortecido na região de interface, enquanto que o movimento horizontal tende a aumentar nesta região.

Széli e Roma (2009) utilizaram um tanque com grade oscilante e a técnica PIV para encontrar uma equação empírica que relaciona o  $K_{La}$  à turbulência interfacial, representada pela velocidade turbulenta vertical. Vieira e Roma (2015) utilizaram um tanque de grande oscilante e a técnica PIV para observar e quantificar se a turbulência gerada pelo tanque pode ser considerada homogênea e isotrópica.

### **3.6.4) Velocímetros ADV (3D micro Acoustic Doppler Velocimeter)**

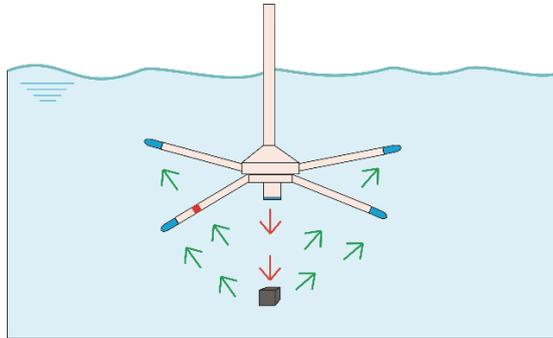
Os velocímetros pertencem a uma classe especial de instrumentos 3D de alta resolução usados para estudar flutuações rápidas de velocidades em laboratório ou em campo (rios, lagos e oceanos). Os ADV's apresentam muitas vantagens em comparação com outras técnicas de medição de velocidade, como robustez, capacidade de medir em ambientes contaminados, capacidade de medir velocidades instantâneas tridimensionais a taxas de amostragem moderadamente elevadas. Eles não necessitam de calibração e apresentam portabilidade e custo relativamente baixo (KHORSANDI; MYDLARSKI; GASKIN, 2012).

Essa classe de equipamento é projetada para medições de mudanças rápidas na velocidade 3D, usadas para turbulência, medições de camada limite, medições de zonas de surfe e medições em áreas de fluxo muito baixo (NORTEK, 2015). Esses instrumentos possuem um transmissor, três ou quatro receptores (são igualmente inclinados e simetricamente dispostos ao redor do transmissor), três ou mais feixes focalizados para medir com altas taxas de amostragem em um pequeno volume (único ponto).

Todos os equipamentos desse tipo (Aquadopp, Vector, Continental, AquaPro, Vectrino) enviam pares de pulsos acústicos do transmissor, quando os pulsos viajam através do ponto de foco para os receptores, o eco é gravado em cada um dos receptores acústicos. O deslocamento de fase entre dois pulsos subsequentes é então processado para encontrar a velocidade real da água, com base no desvio Doppler. O resultado é escalado com a velocidade medida do som no

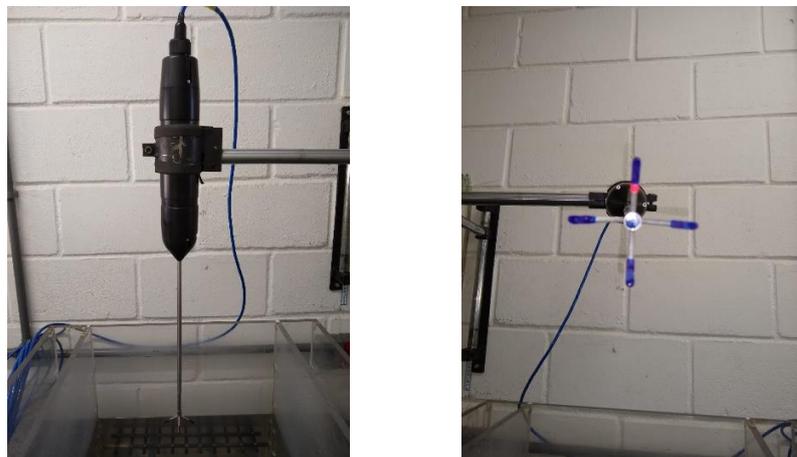
líquido e, em seguida, o vetor de velocidade é gravado ou transmitido para um computador em taxa rápida (NORTKE, 2015). Na Figura 9 é mostrado um esquema do sensor ADV, a Figura 10 mostra o sensor utilizado no trabalho.

Figura 9 - Esquema do sensor ADV



Fonte: Autor, 2019.

Figura 10 - Imagem do sensor micro ADV (Nortek) do Laboratório de Processos Ambientais da UFTM



Fonte: Autor, 2019.

No estudo de Voulgaris e Trowbridge (1998) a capacidade do sensor ADV (*Acoustic Doppler Velocimeter*) de medir a turbulência é examinada de forma rigorosa pela comparação dos parâmetros de turbulência medidos, com estimativas de valores reais do escoamento e modelos de espectros de turbulência. A análise combinada dos dados do ADV e LDV (*Laser Doppler Velocimeter*), que são duas medições independentes, é usada para estimativa das características reais do escoamento, separação dos componentes do sinal e ruído para cada instrumento.

Os referidos autores constaram que os fluxos médios medidos com o ADV concordam dentro de 1% com os medidos pelo LDV (erro RMS  $5,6 \text{ mm s}^{-1}$ ). Essa diferença é atribuída à incertezas no alinhamento vertical dos sensores. Os valores dos tensores de Reynolds medidos pelo ADV foram subestimados em apenas 1%, mesmo sem qualquer correção de ruído, a precisão dessas medidas foi confirmada pela capacidade do sensor de descrever a variação vertical da tensão de Reynolds de acordo com modelos existentes para escoamentos de canal aberto.

Mclelland e Nicholas (2000) propuseram um método robusto para avaliar o ruído do sinal associado a medições do ADV em qualquer frequência de amostragem ou faixa de velocidade do instrumento. Os resultados mostraram como o ruído é distribuído entre componentes ortogonais de velocidades em qualquer referencial. As estatísticas turbulentas sugerem que o ADV é capaz de caracterizar desvios de velocidade em frequências até a taxa máxima de amostragem e que os erros associados às tensões de Reynolds são pequenos.

Khorsandi, Mydlarski e Gaskin (2012) utilizaram jatos turbulentos axissimétricos (apresenta simetria de revolução), em turbulência isotrópica, aproximadamente homogênea, com escoamento médio igual a zero, para validar o uso de velocímetros ADV para medição de escoamentos turbulentos. Os experimentos realizados pelos autores mostraram que o ADV é um instrumento relativamente preciso para medições de velocidade média. A componente vertical da velocidade RMS (eixo z da sonda) concorda bem com os valores obtidos por meio do anemômetro de filme quente e estudos encontrados na literatura. No entanto, as velocidades RMS medidas ao longo das direções x e y da sonda (componentes de velocidade horizontal) são significativamente superestimadas. Os autores atribuem essa diferença ao ruído excessivo Doppler e à picos presente nas medições.

De acordo com Sharma, Kumar e Kumar (2018), os dados de séries temporal da velocidade ADV estão geralmente contaminados com picos. Os autores propuseram uma técnica singular de análise de espectro com critérios de agrupamento para remover os picos de conjuntos de dados contaminados e compararam os resultados com técnicas existentes. Os resultados mostraram que a técnica de tratamento proposta removeu quantidades de picos e preservou a informação associada à estrutura de turbulência, a razão para a remoção eficiente de picos, é que a técnica explora as diferenças significativas na variação de dados.

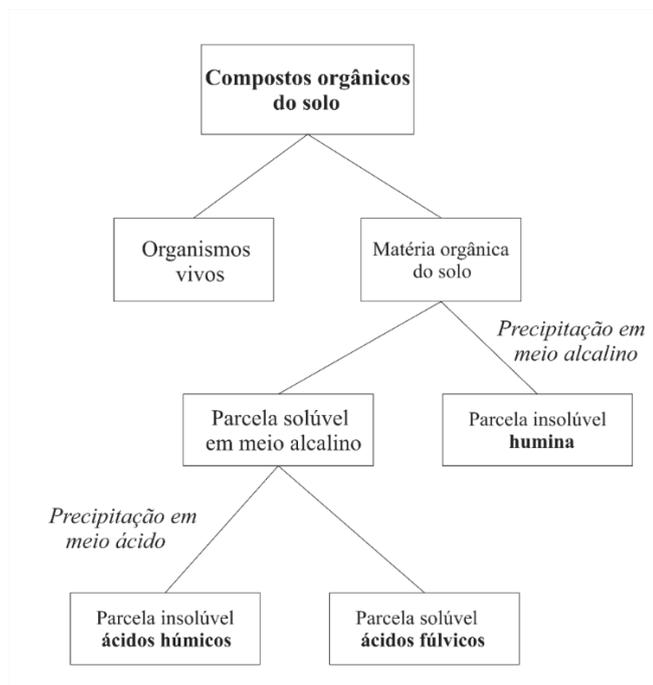
### 3.7) SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

Substâncias húmicas são compostos oriundos da transformação física, química e microbiológica (humificação) de biomoléculas. Elas estão presentes nos solos, escoamentos naturais e vários outros ambientes. Segundo Peña-méndez, Havel e Patůcka (2005), calculasse que 80% do carbono total nos meios terrestres e 60% do carbono dissolvido nos meios aquáticos são compostos de substâncias húmicas. Adicionalmente, os autores noticiam que os mecanismos de formação de SH pode ser ligeiramente diferente, dependendo das circunstâncias geográficas, climáticas, físicas e biológicas.

Collado et al. (2018) complementam sugerindo que a ampla variabilidade nas características moleculares das substâncias húmicas está relacionada aos compostos precursores e às condições ambientais sob as quais essas substâncias se formaram. Essa variabilidade no processo de formação de SH fazem com que em sua estrutura molecular existam porções hidrofóbicas e hidrofílicas, que são capazes de reduzir a tensão superficial da água. Por essa razão, as SH podem ser classificadas como compostos com características tensoativas (GUETZLOFF; RICE, 1994; SONG et al., 2019; TERASHIMA; FUKUSHIMA; TANAKA, 2004).

Essas substâncias são compostas principalmente por componentes aromáticos, alifáticos, fenólicos, quinônicos e derivados de N, os quais são covalentemente ligados por meio de ligações C-C, C-O-C e N-C (GRINHUT; HADAR; CHEN, 2007). As substâncias húmicas podem ser classificadas em três grupos de acordo com sua solubilidade em meio aquoso (Figura 11): ácido húmico, solúvel em meio alcalino e insolúvel em meio ácido; ácido fúlvico, solúvel em ambos os meios; humina, insolúvel em ambos (MORAES; REZENDE, 2004).

Figura 11 - Esquema de divisão de substâncias húmicas em relação da sua solubilidade



Fonte: Adaptado de Peña-méndez; Havel; Patřocka, 2005.

As substâncias húmicas desempenham diversas funções essenciais no meio ambiente, como: nas reações redutivas e oxidativas (BRADLEY; CHAPELLE; LOVLEY, 1998); sorção, complexação, transporte de poluentes e minerais (SIMPSON; CHEFETZ; HATCHER, 2003); contribuindo para o desenvolvimento das plantas (CHEN et al., 2000); estrutura do solo e controle do ciclo biogeoquímico do carbono orgânico no ecossistema global (STEVENSON, 1994).

No meio ambiente, as SH (principalmente ácidos húmicos e húmica) são extremamente resistentes à biodegradação. Seu tempo de meia vida pode chegar a milhares de anos, a datação  $^{14}\text{C}$  mostrou que a matéria orgânica provenientes das grandes planícies norte americanas é da ordem de milhares de anos (GRINHUT; HADAR; CHEN, 2007). Peña-méndez, Havel e Patřocka (2005) complementam mostrando que as aplicações das SH podem ser divididas em quatro categorias: agricultura, indústria, meio ambiente e biomedicina.

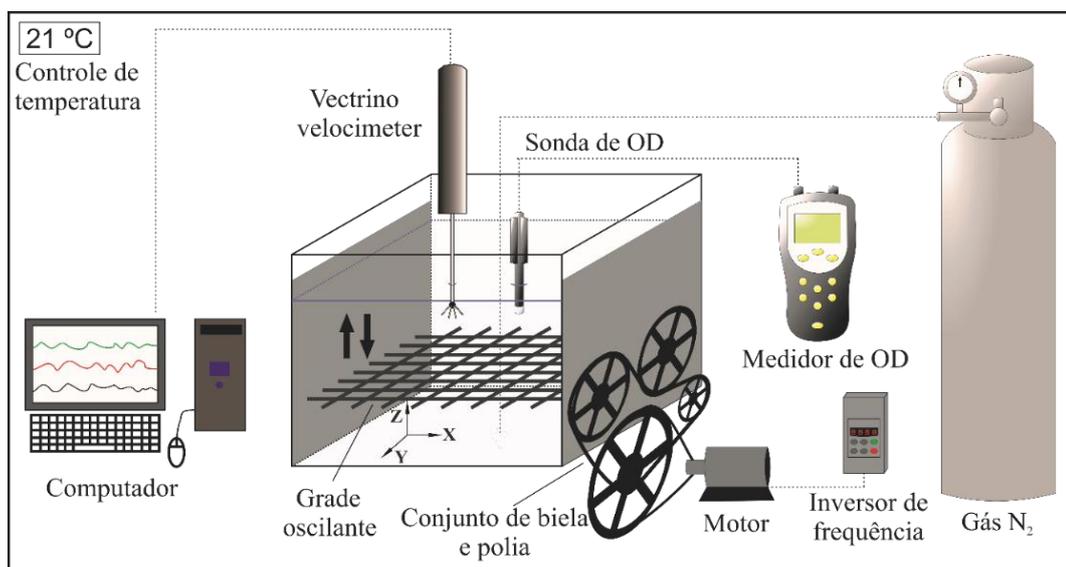
## 4 METODOLOGIA

### 4.1) APARATO EXPERIMENTAL E REAGENTES

Os experimentos de transferência de massa de oxigênio foram conduzidos em um tanque prismático quadrangular de acrílico, constituído de uma grade (em seu fundo) que oscila

verticalmente (Figura 12). Neste tipo de tanque, a turbulência é gerada abaixo da superfície e é dissipada até a interface ar-água, onde ela é a principal responsável pelo aumento da transferência de massa de oxigênio. Além de ser um meio simples e controlável de gerar turbulência, o tanque com grade oscilante possui outras características que o faz um importante equipamento para o estudo da transferência de gases: turbulência estacionária quase isotrópica, turbulência homogênea em um plano paralelo ao da grade e zero escoamento médio (MCKENNA; MCGILLIS, 2004).

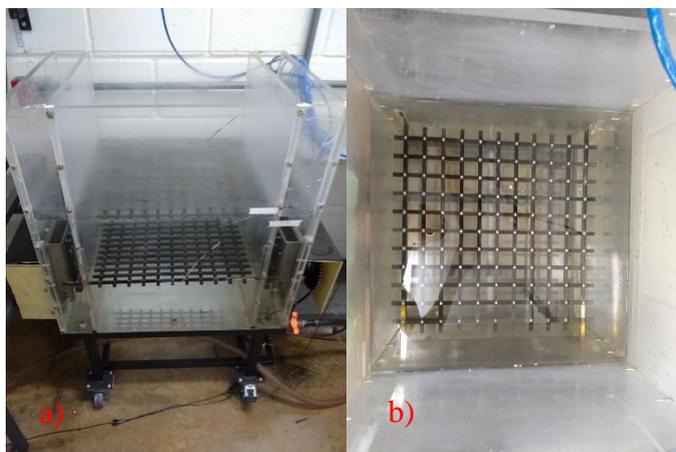
Figura 12 - Aparato experimental utilizado nos ensaios de transferência de massa de oxigênio



Fonte: Adaptado de Mateus et al., 2019.

O tanque utilizado neste estudo possui as seguintes dimensões: base de 0,5 m por 0,5 m e 1 m de altura. O distanciamento entre o centro de duas barras da grade ( $M$ ) foi de 3,5 cm, resultando em uma solidez (relação entre a área horizontal ocupada pelas barras da grade e a área total da superfície do tanque) de 37,4 %. O nível da lâmina d'água em todos os experimentos foi de 45,5 cm, resultando em um volume de 113,75 L.

Figura 13 - Tanque de grande oscilante do Laboratório de Processos Ambientais da UFTM. a) Vista frontal do tanque. b) Vista superior do tanque



Fonte: Autor, 2019.

Os experimentos foram realizados em três condições de turbulência diferentes, as quais são caracterizadas pelo número de Reynolds do equipamento ( $Re = fS^2/\nu$ , em que  $f$  é a frequência de oscilação,  $S$  é a amplitude de oscilação, e  $\nu$  é a viscosidade cinemática da água) (JANZEN et al., 2008). Na Tabela 4 são resumidos os parâmetros utilizados para a caracterização do tanque.

Tabela 4 - Parâmetros do tanque de grade oscilante

S (m)	f (Hz)	Re (-)
0,1	0,51	5116
0,1	1,03	10316
0,1	1,54	15433

Fonte: Autor, 2019.

Durante todos os experimentos, o tanque foi mantido em ambiente com temperatura controlada, juntamente com outros instrumentos utilizados na pesquisa. O oxigênio dissolvido e a temperatura da água foram medidos com o uso de uma sonda multiparâmetros (Hach modelo HQ40D) com sensor LDO 101 acoplado (exatidão  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ).

As componentes de velocidade instantânea próximas à superfície foram mensuradas por meio do 3D micro ADV (*Acoustic Doppler Velocimeter*) Vectrino Velocimeter 10 MHz

(Nortek AS). O Vectrino foi usado com uma faixa de velocidade igual  $\pm 0,10 \text{ m s}^{-1}$  com uma precisão de  $\pm 0,5\%$  do valor medido  $\pm 1 \text{ mm s}^{-1}$ .

O reagente utilizado como surfactante foi o sal de sódio de ácido húmico da Sigma-Aldrich. Este composto foi escolhido por ser uma mistura de várias substâncias húmicas diferentes, com diferentes pesos moleculares, como encontrado naturalmente em rios, córregos e oceanos.

#### 4.2) CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO SAL DE SÓDIO DE ÁCIDO HÚMICO

A espectrometria de massas foi usada para caracterizar a estrutura molecular do reagente utilizado. As análises foram realizadas em um espectrômetro de massas Aglient® 6520 Q-TOF equipado com fonte de ionização por eletrospray (ESI), operando em modo positivo. Os experimentos para a caracterização do reagente utilizado foi feito em parceria com o Laboratório de Nanobiotecnologia da Pós-Graduação em Genética e Bioquímica do Instituto de Biotecnologia da Universidade Federal de Uberlândia.

A solução foi injetada no espectrômetro de massas a um fluxo de  $200 \mu\text{L min}^{-1}$ , usando um injetor automático. Os parâmetros do espectrômetro de massas sob o modo ESI foram: temperatura do gás de secagem,  $220^\circ\text{C}$ ; tensão capilar,  $4500\text{V}$ . Os espectros de massa foram obtidos a partir de uma varredura de dados adquiridos sobre a relação massa/carga ( $m/z$ ) de 100 a  $3000 \mu\text{m}$ . Foi preparado uma solução hidrometanólica (3:7 v/v) de sal de sódio de ácido húmico a  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , filtrou-se em frascos de  $2 \text{ mL}$  e a injeção foi feita diretamente no equipamento.

A fórmula molecular proposta para cada composto foi selecionada de acordo com uma lista sugerida pelo *The Mass Hunter Workstation Qualitative Analysis Software* (Agilent®), seguindo a menor diferença entre a massa experimental e teórica. A possibilidade de fórmula real, equivalência de dupla ligação, regra de nitrogênio, erro em ppm e *score* de distribuição isotópica também foram considerados. O erro está relacionado ao desvio da massa exata (massa experimental – massa teórica) medida em ppm ( $\text{ppm} = (\text{desvio da massa medida em unidades de massa atômica/ peso molecular exato}) \times 10^6$ ). As massas de íons obtidas no modo positivo são apresentadas como  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ou  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

#### 4.3) DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC)

A CMC é concentração na qual um surfactante forma grandes agregados moleculares com dimensões coloidais, chamadas micelas. Com base no estudo de Quagliotto et al. (2006), a CMC foi estimada pelas mudanças na inclinação da curva de condutividade elétrica em função da concentração do surfactante. O experimento foi realizado num becker de dois litros onde o surfactante foi adicionado gradativamente em água de torneira e a condutividade elétrica da solução foi medida utilizando uma sonda de condutividade de 3% de precisão da marca Vernier (modelo: COM-BTA).

#### 4.4) EXPERIMENTOS DE TRANSFERÊNCIA DE OXIGÊNIO E DETERMINAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL

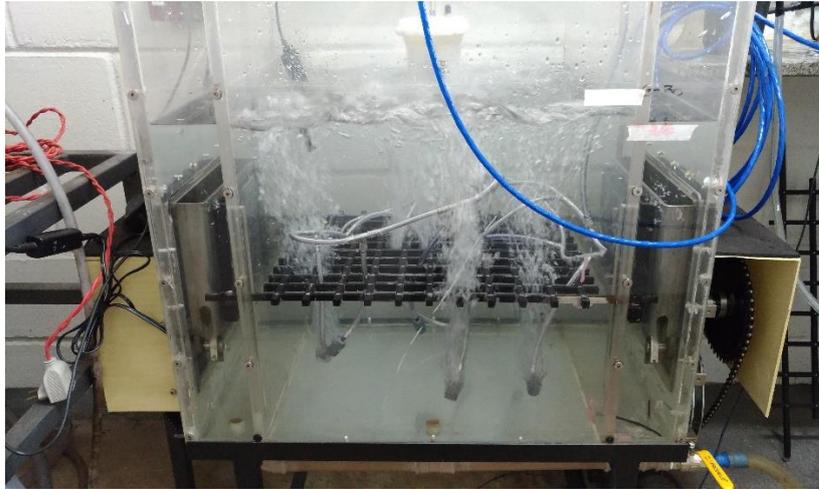
Os experimentos de transferência de massa de oxigênio foram realizados sob pressão atmosférica (938,2 hPa) e temperatura controladas (21°C). As soluções eram preparadas no próprio tanque de grade oscilante, misturando o sal de sódio de ácido húmico no fluido base (água de torneira). A água de torneira utilizada neste estudo possui os seguintes cátions e ânions:  $\text{Ca}^{2+}$  (40 mg L<sup>-1</sup>),  $\text{Mg}^{2+}$  (20 mg L<sup>-1</sup>),  $\text{Fe}^{2+}$  (15 mg L<sup>-1</sup>),  $\text{Pb}^{2+}$  (0,35 mg L<sup>-1</sup>),  $\text{Zn}^{2+}$  (1,02 mg L<sup>-1</sup>),  $\text{K}^{+}$  (1,5 mg L<sup>-1</sup>),  $\text{HCO}_3^{-}$  (137,62 mg L<sup>-1</sup>),  $\text{SO}_4^{2-}$  (45,34 mg L<sup>-1</sup>),  $\text{ClO}^{-}$  (1,5 mg L<sup>-1</sup>), e  $\text{F}^{-}$  (1,01 mg L<sup>-1</sup>). As concentrações dos íons desta água de torneira foram apresentadas no estudo desenvolvido por Mateus et al. (2019).

Os experimentos de transferência de massa de oxigênio foram realizados usando a técnica do distúrbio do equilíbrio. Inicialmente, o oxigênio dissolvido era removido da solução usando nitrogênio gasoso (método de *Stripping*), como mostrado na Figura 18. Quando a concentração de oxigênio atingia valores inferiores a 2 mg L<sup>-1</sup>, a mangueira de nitrogênio era retirada do tanque e iniciava-se a etapa de reaeração. O experimento era interrompido quando a concentração de OD aproximava-se de concentração de saturação ( $C_s = 7,6 \text{ mg L}^{-1}$ ).

$$\frac{dC}{dt} = K_L a (C_s - C) \quad (5)$$

em que  $C_s$  é a concentração de saturação de OD (mg L<sup>-1</sup>),  $C$  é a concentração instantânea de OD (mg L<sup>-1</sup>), e  $t$  é o tempo (min).

Figura 14 - Desoxigenação por meio do método de *Stripping*



Fonte: Autor, 2019.

O ajuste da solução analítica da Equação (5) aos dados observados e, conseqüentemente, a estimativa de  $K_L a$  (e de  $K_L$ , uma vez que 'a' é conhecido) foi realizada com uso da técnica de análise de regressão não-linear. O ajuste apresentou  $R^2 > 0,95$  para todos os experimentos. Com base neste resultado, a solução da Equação (5) pode ser usada para modelar o fenômeno de transferência de massa de oxigênio no tanque com grade oscilante, em diferentes concentrações de SH.

A variação da temperatura da água em cada experimento foi menor do que 2 °C. Todos os valores de  $K_L a$  foram corrigidos para a temperatura de 20°C. Para isso, a equação de Arrhenius simplificada foi utilizada:

$$K_L a(20) = \frac{K_L a(T)}{\theta^{(T-20)}} \quad (32)$$

em que T é a temperatura média da água nos experimentos de reaeração (°C),  $\theta$  é o coeficiente de correção da temperatura, cujo valor adotado foi de 1,0241, como recomendado por Elmore e West (1961).

No total foram realizados 93 experimentos de transferência de massa de oxigênio com o tanque de grade oscilantes. Cada experimento foi caracterizado pelo par: concentração de SH (0,0; 0,5; 1,5; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 10; 12; 14; 16; 18; 20 mg L<sup>-1</sup>) e número de Reynolds para o equipamento (5.116, 10.316 e 15.433). A duração dos experimentos variou de (15 horas a 30 horas). Todos os experimentos foram realizados em duplicatas.

É de conhecimento que os surfactantes formam um filme na interface ar-água, o que leva a uma alteração na tensão superficial da solução e, conseqüentemente, a alterações na

transferência de massa através desta área. Assim, neste estudo a mudança da tensão interfacial da solução foram avaliadas para quinze concentrações diferentes de SH (0,0; 0,5; 1,5; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 10; 12; 14; 16; 18; 20 mg L<sup>-1</sup>), usando o método da gota pendente com o uso do goniômetro DAS 25 (EasyDrop, Kruss).

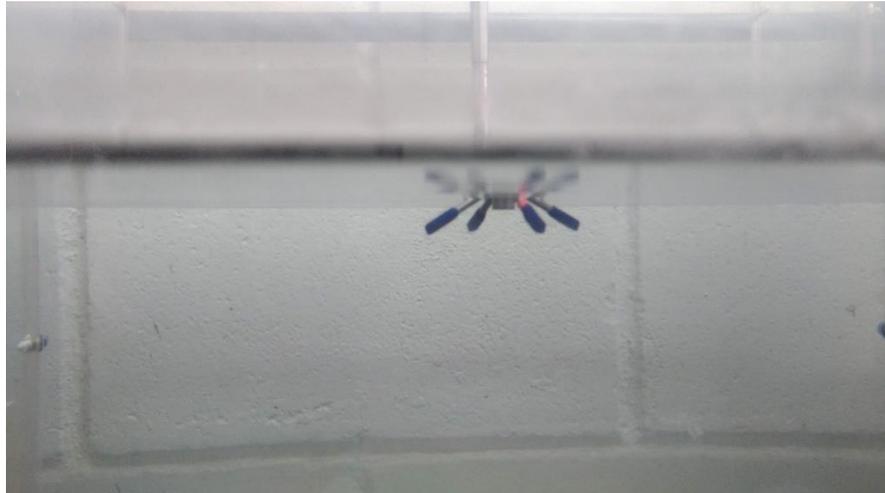
#### 4.5) MEDIDAS DA VELOCIDADE TURBULENTA PRÓXIMA À SUPERFÍCIE LIVRE

Os dados de velocidade turbulenta foram coletados (com Vectrino Velocimeter) em uma frequência de amostragem de 25 Hz, gerando um total de 1500 pontos em cada experimento (tempo de aquisição dos dados foi de 1 min). Trinta e três experimentos foram realizados no total, a fim de avaliar o efeito sobre a superfície livre de diferentes concentrações de SH e números de Reynolds do tanque de grade oscilante. Para medidas com alta resolução, o fabricante recomenda que o SNR (*signal to noise ratio*) seja maior ou igual a 15 e um coeficiente de correlação maior que 70%. Medidas que apresentaram correlação menor que o valor citado foram desconsideradas. A longa série numérica possibilitou o cálculo do valor RMS da flutuação da componente vertical e horizontal de velocidade. O valor RMS indica a intensidade da turbulência próximo à superfície e é determinado pela Equação (40).

$$V_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (u)^2_i}{n}} \quad (40)$$

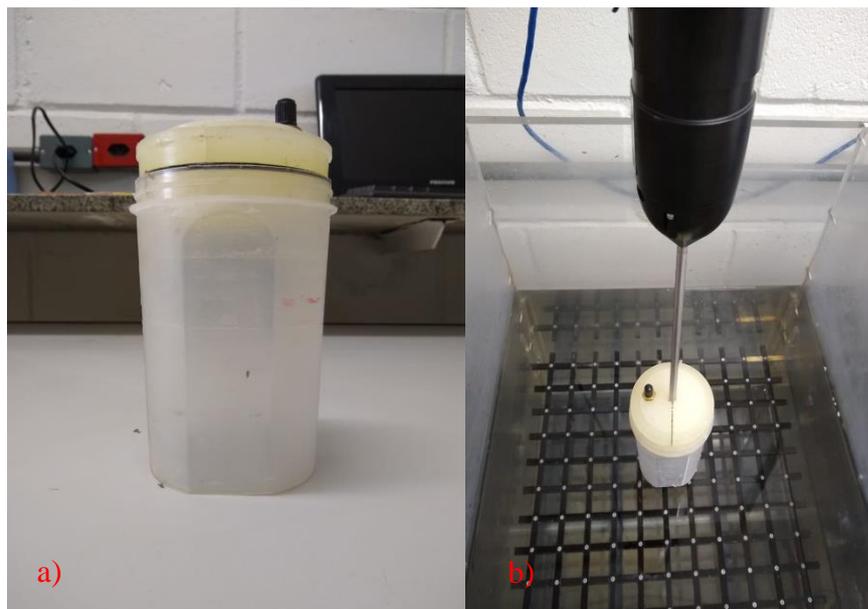
O Vectrino mede a velocidade da água a uma distância de 5 cm do transmissor, que deve ser imersa em água (Figura 15). Isso restringe as medidas de velocidade próximas à interface ar-água, já que os dados mais próximos seriam medidos a 5 cm de profundidade. Para resolver esse problema, foi construído um aparato auxiliar constituído por um copo cilíndrico (Figura 16), conforme sugerido por Vieira (2016).

Figura 15 - Sensor Vectrino no limite de medição sem o aparato auxiliar



Fonte: Autor, 2019.

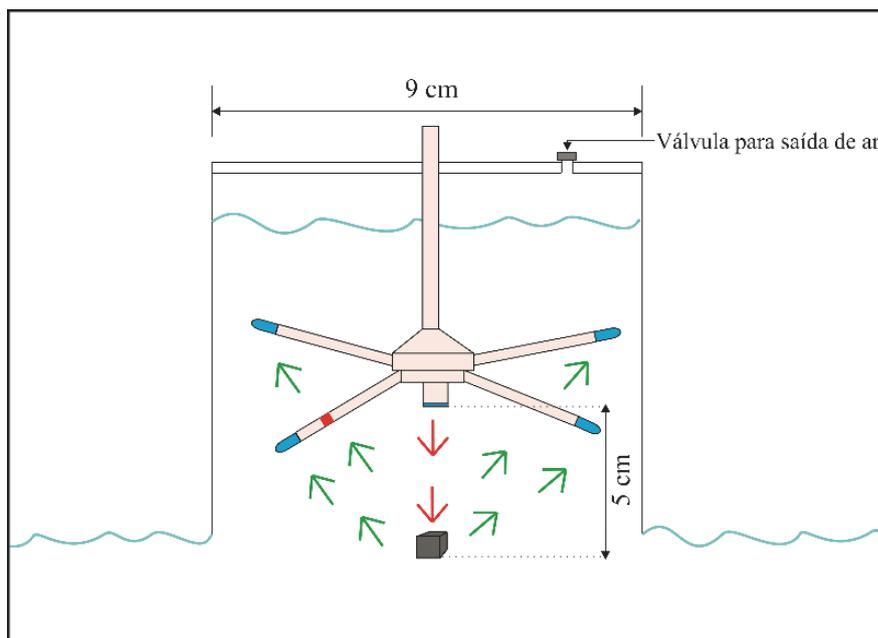
Figura 16 - Construção do aparato auxiliar. a) Aparato auxiliar; b) aparato auxiliar acoplado no sensor e posicionado no centro do tanque de grade oscilante



Fonte: Autor, 2019.

A sonda Vectrino estava inserido dentro do aparato auxiliar a 5 cm do lado aberto (veja a Figura 17). A instalação foi alocada no centro (Figura 16b) do tanque da grade usando um grampo preso a uma haste, para segurar o instrumento, evitando a vibração e consequentemente o ruído nos dados. O lado aberto do aparato foi posicionado o mais próximo possível da interface ar-água e foi preenchido com água. A válvula de controle de ar foi usada para preencher e controlar o nível de água dentro do copo.

Figura 17 - Esquema do aparato auxiliar para medir a velocidade perto da superfície



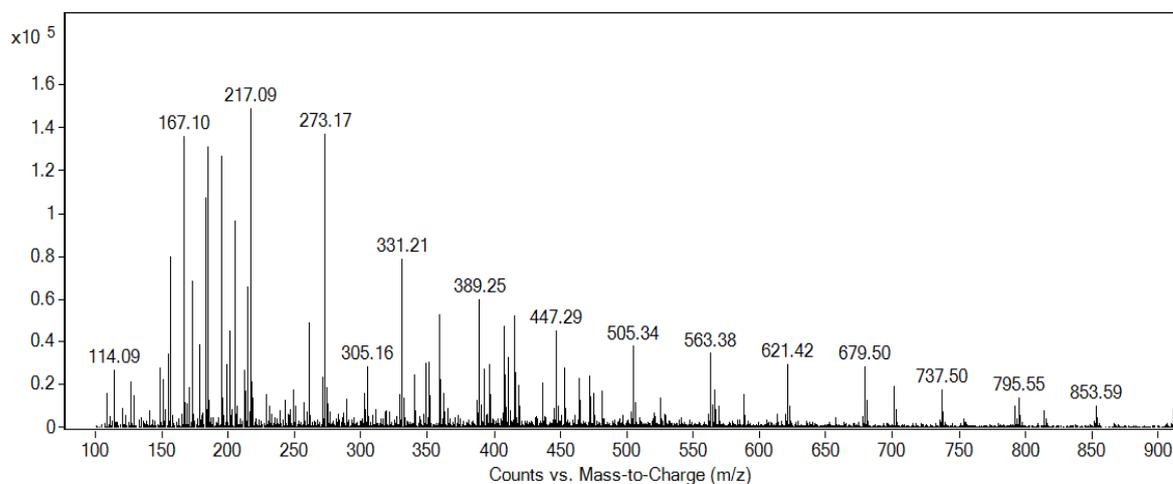
Fonte: Adaptado de Vieira, 2016.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1) CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO SAL DE SÓDIO DE ÁCIDO HÚMICO

A Figura 18 mostra o espectro de massas ESI-QTOF do padrão SH no modo de íon positivo. Os espectros apresentam vários picos relacionados à diferentes moléculas com características húmicas.

Figura 18 - Espectros de massa ESI-QTOF do padrão SH no modo íon positivo



Fonte: Autor, 2019.

A Tabela 5 mostra as fórmulas moleculares identificadas na solução salina húmica. As fórmulas moleculares propostas são constituídas, em sua maioria, por carbono, oxigênio e hidrogênio, sugeridas pela comparação entre os espectros teóricos de massa e os observados experimentalmente (Tabela 5). Os resultados mostram que o as SH são macromoléculas orgânicas formadas pela associação de substâncias de alta massa molecular com alta complexidade, similar ao observado por Peña-Méndez, Havel e Patřcka, (2005).

Tabela 5 - Atribuição de fórmulas moleculares das principais espécies de fragmentação presentes no sal de sódio de ácido húmico Sigma-Aldrich

Massa experimental	Massa teórica	Erro (ppm)	Fórmula molecular proposta	Massa experimental	Massa teórica	Erro (ppm)	Fórmula molecular proposta
167.1047	167.1043	2.3	$([C_8H_{16}O_2]+Na)^+$	447.2945	447.2942	0.67	$([C_{22}H_{40}O_4N_4]+Na)^+$
185.1153	185.1148	2.7	$([C_8H_{18}O_3]+Na)^+$	472.3173	472.3170	0.63	$([C_{27}H_{41}O_4N_3]+H)^+$
205.0613	205.0608	2.4	$([C_{10}H_8O_3N_2]+H)^+$	505.3372	505.3371	0.19	$([C_{26}H_{48}O_9]+H)^+$
215.1263	215.1264	-0,46	$([C_9H_{16}O_3N_3]+H)^+$	525.2903	525.2906	-0.57	$([C_{24}H_{44}O_{12}]+H)^+$
217.0949	217.0947	0.92	$([C_{10}H_{14}O_2N_2]+Na)^+$	563.3772	563.3763	1.59	$([C_{25}H_{50}O_8N_6]+H)^+$
261.1305	261.1306	-0.38	$([C_8H_{16}O_6N_4]+H)^+$	588.4122	588.4119	0.5	$([C_{32}H_{53}O_5N_5]+H)^+$
273.1683	273.1686	-1.09	$([C_{13}H_{22}ON_4]+Na)^+$	621.4212	621.4208	0.64	$([C_{32}H_{60}O_{11}]+H)^+$
305.1587	305.1584	0.98	$([C_{13}H_{22}O_3N_4]+Na)^+$	679.5102	679.5103	-0.14	$[C_{35}H_{70}O_{10}N_2]+H)^+$
331.2103	331.2104	-0.30	$([C_{16}H_{28}O_2N_4]+Na)^+$	701.4960	701.4963	-0.42	$([C_{40}H_{70}O_8]+Na)^+$
359.2341	359.2339	0.55	$([C_{30}H_{64}O_{13}N_6]+2H)^{2+}$	737.5037	737.5035	0.27	$[C_{37}H_{70}O_9N_4]+Na)^+$
362.2419	362.2418	0.27	$([C_{36}H_{68}O_{13}N]+2H)^{2+}$	795.5472	N.D	N.D	N.D
389.2522	389.2520	0.77	$([C_{18}H_{34}O_6N_2]+H)^+$	853.5873	N.D	N.D	N.D
415.7762	N.D	N.D	N.D				

N.D: não determinado

Fonte: Autor, 2019.

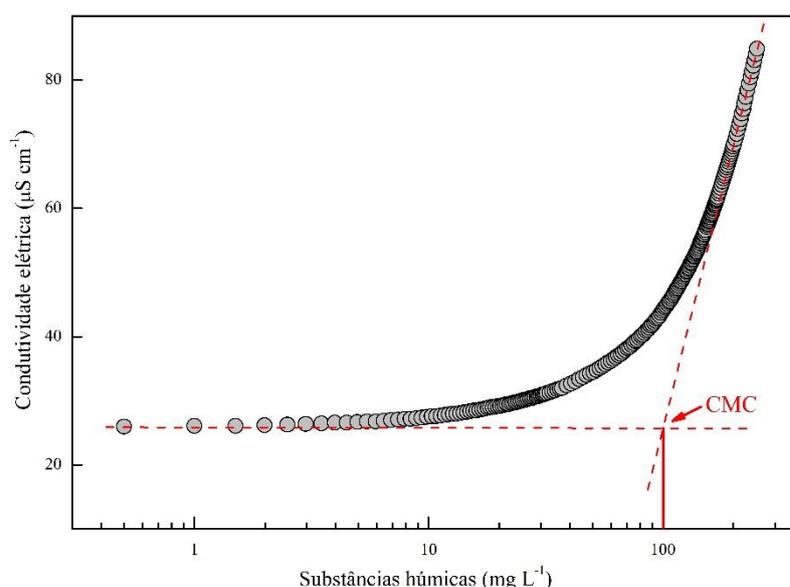
## 5.2) CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DO REAGENTE UTILIZADO

Guetzloff e Rice (1994) mostraram que SH, como o ácido húmico, é um tensoativo uma vez que ela é capaz de reduzir a tensão superficial da água. Em solução aquosa, as moléculas de substâncias húmicas migram para a interface ar-líquido a fim de reduzir o contato de sua porção hidrofóbica com a água. Quando a interface ar-líquido estiver saturada, as moléculas que estão na fase água associam-se espontaneamente, formando micelas. A concentração na qual as micelas são formadas pode ser vista na Figura 19, que mostra os resultados da condutividade versus concentração de SH.

O regime pré-micelar e pós-micelar são definidos por duas lineares com diferentes declividades. A concentração micelar crítica (CMC) é obtida pela interseção das duas retas (QUAGLIOTTO et al., 2006). No presente estudo, a transição entre os dois regimes é muito gradual, o que dificulta a identificação exata do ponto de formação das micelas. No entanto, pode-se estimar que a CMC é atingida quando a concentração de SH é igual a  $100 \text{ mg L}^{-1}$ .

A literatura mostra que a determinação da CMC de SH é dependente da estrutura da substância e do meio em que ela se encontra, os valores encontrados de CMC variam de  $24 \text{ mg L}^{-1}$  a  $7.400 \text{ mg L}^{-1}$  (GUETZLOFF; RICE, 1994; MORAES; REZENDE, 2004; QUAGLIOTTO et al., 2006).

Figura 19 - Condutividade elétrica em função da concentração de SH. A interseção das duas retas define o ponto onde a CMC ocorre



Fonte: Adaptado de Mateus et al. 2018.

### 5.3) O EFEITO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS SOBRE O $K_{La}$ E A TAXA DE OCUPAÇÃO SUPERFICIAL

O efeito de substâncias húmicas sobre o  $K_{La}$  para os três números de Reynolds analisados, 5.116, 10.316, 15.433 são apresentados nas Tabelas 6, 7, 8 e nas Figuras 20, 21 e 22 respectivamente.

Tabela 6 - Valores do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio ( $K_{La}$  20°C) para diferentes concentrações de substâncias húmicas para  $Re = 5.116$

SH (mg L <sup>-1</sup> )	$K_{La}$ (20) Réplica 1 (dia <sup>-1</sup> )	$K_{La}$ (20) Réplica 2 (dia <sup>-1</sup> )	Média	Máx e Mín
0	1,06	0,98	1,02	0,0566
0,5	1,01	0,95	0,98	0,0424
1,5	0,90	0,93	0,92	0,0212
2	0,93	0,98	0,96	0,0354
3	0,89	0,94	0,92	0,0354
4	0,99	0,94	0,97	0,0354
5	0,87	0,91	0,89	0,0283
6	0,94	0,89	0,91	0,0337
8	0,94	0,90	0,92	0,0257
10	0,91	0,91	0,91	0,0015
12	0,90	0,91	0,91	0,0052
14	0,87	0,85	0,86	0,0120
16	0,91	0,91	0,91	0,0006
18	0,87	0,86	0,87	0,0082
20	0,89	0,93	0,91	0,0275

Fonte: Autor, 2019.

Tabela 7 - Valores do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio ( $K_{La}$  20°C) para diferentes concentrações de substâncias húmicas para  $Re = 10.316$

SH (mg L <sup>-1</sup> )	$K_{La}$ (20) Réplica 1 (dia <sup>-1</sup> )	$K_{La}$ (20) Réplica 2 (dia <sup>-1</sup> )	Média	Máx e Mín
0	1,65	1,80	1,76	0,0636
0,5	1,68	1,70	1,69	0,0141
1,5	1,70	1,61	1,66	0,0636
2	1,62	1,70	1,66	0,0566
3	1,47	1,67	1,57	0,1414
4	1,55	1,63	1,59	0,0566
5	1,59	1,72	1,66	0,0919
6	1,60	1,59	1,60	0,0071
8	1,54	1,41	1,48	0,0919
10	1,48	1,57	1,53	0,0636
12	1,45	1,58	1,52	0,0919
14	1,56	1,60	1,58	0,0283
16	1,55	1,57	1,56	0,0141
18	1,51	1,51	1,51	0
20	1,55	1,54	1,55	0,0071

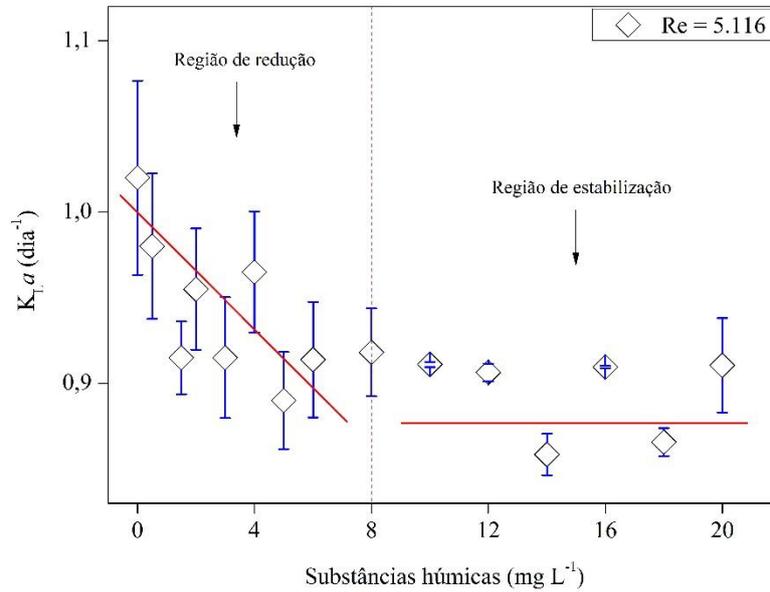
Fonte: Autor, 2019.

Tabela 8 - Valores do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio ( $K_{La}$  20°C) para diferentes concentrações de substâncias húmicas para  $Re = 15.433$

SH (mg L <sup>-1</sup> )	$K_{La}$ (20) Réplica 1 (dia <sup>-1</sup> )	$K_{La}$ (20) Réplica 2 (dia <sup>-1</sup> )	Média	Máx e Mín
0	2,33	2,65	2,49	0,2263
0,5	2,25	2,35	2,3	0,0707
1,5	2,27	2,42	2,35	0,1061
2	2,14	2,27	2,2	0,0954
3	2,17	2,39	2,28	0,1556
4	2,01	2,15	2,08	0,1000
5	2,23	2,31	2,27	0,0566
6	2,07	2,22	2,14	0,1088
8	2,03	2,16	2,1	0,0895
10	2,21	2,17	2,19	0,0275
12	2,21	2,25	2,23	0,0304
14	2,16	2,25	2,2	0,0638
16	2,17	2,23	2,2	0,0429
18	2,18	2,2	2,19	0,0140
20	2,16	2,18	2,17	0,0145

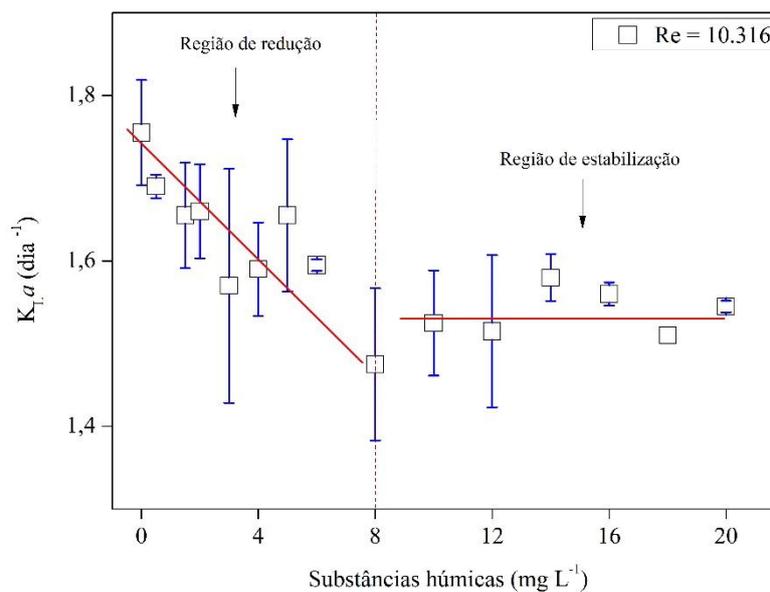
Fonte: Autor, 2019.

Figura 20 - Efeito de substâncias húmicas no coeficiente volumétrico de transferência de massa de oxigênio ( $K_{La}$  20°C) para  $Re = 5.116$ . Os dados medidos são apresentados como o valor médio +/- os valores máximos. As retas ajustadas são apenas guias para os olhos



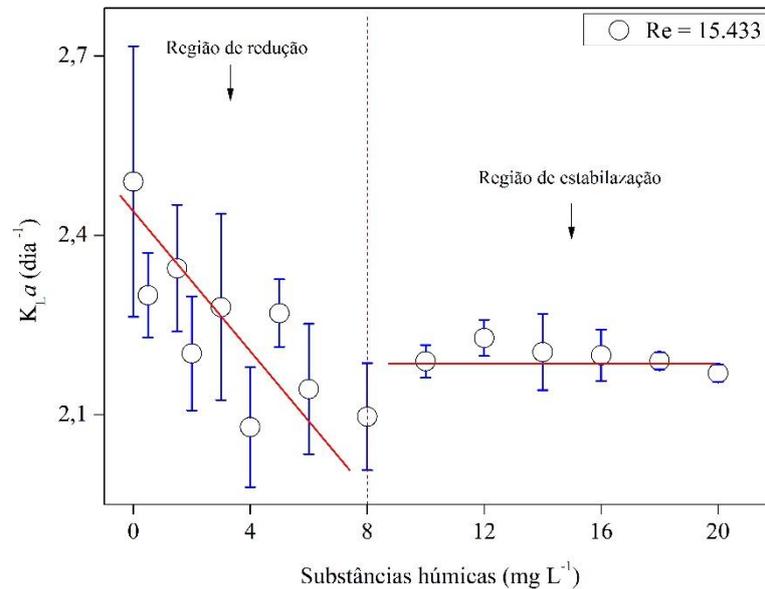
Fonte: Autor, 2019.

Figura 21 - Efeito de substâncias húmicas no coeficiente volumétrico de transferência de massa de oxigênio ( $K_{La}$  20°C) para  $Re = 10.316$ . Os dados medidos são apresentados como o valor médio +/- os valores máximos. As retas ajustadas são apenas guias para os olhos



Fonte: Autor, 2019.

Figura 22 - Efeito de substâncias húmicas no coeficiente volumétrico de transferência de massa de oxigênio ( $K_{La}$  20°C) para  $Re = 15.433$ . Os dados medidos são apresentados como o valor médio +/- os valores máximos. As retas ajustadas são apenas guias para os olhos



Fonte: Autor, 2019.

Como era esperado, aumentando o número de Reynolds ( $Re$ ), o processo de reaeração torna-se mais efetivo e  $K_{La}$  assume valores mais elevados. Para água sem substâncias húmicas, o  $K_{La}$  aumentou 2,5 vezes quando o número de Reynolds saiu de 5.116 e atingiu 15.433. Isso ocorreu porque a turbulência interfacial eleva-se a medida que o número de Reynolds é aumentado. Essa turbulência tem um papel fundamental para a troca de oxigênio na interface, uma vez que ela reduz a espessura da camada limite, aumentando o gradiente de concentração e, conseqüentemente, a difusão do oxigênio na água (JANZEN et al., 2010; ZHANG et al., 2013).

Herlina e Jirka (2008) mostraram que a espessura média da camada limite pode diminuir de 800  $\mu\text{m}$  para número de Reynolds turbulento de ( $Re_T$ ) 260 para 300  $\mu\text{m}$  quando  $Re_T = 780$ . É possível notar também que a SH reduziu o  $K_{La}$  em todos os níveis de turbulência analisados. Os valores máximos de redução foram 11%, 16% e 17% para números de Reynolds do equipamento de 5.116, 10.316 e 15.433, respectivamente. A redução ocorreu gradativamente com o aumento de SH até a concentração de 8  $\text{mg L}^{-1}$ , a qual é inferior a CMC (Figura 19).

Após esse valor há uma estabilização na taxa de redução. Este comportamento pode ser explicado pelo efeito barreira que a molécula do tensoativo (neste caso SH) produz na interface ar-água. O efeito barreira pode ser estimado pelo parâmetro  $Se$ , o qual pode variar entre 0 e 1. Quando o valor  $Se$  está próximo de 0, a superfície está livre de tensoativos. Portanto, o oxigênio é capaz de penetrar através da interface sem resistência. Quando  $Se$  estiver próximo a 1, significa que a superfície estará toda ocupada por tensoativos e a resistência a difusão do oxigênio será aumentada.

O parâmetro  $Se$  pode ser obtido usando a Teoria de Langmuir, a qual pode ser expressada pelas Equações (41) e (42) (TAUZIN, 1979).

$$Se = K \frac{C}{1+KC} \quad (41)$$

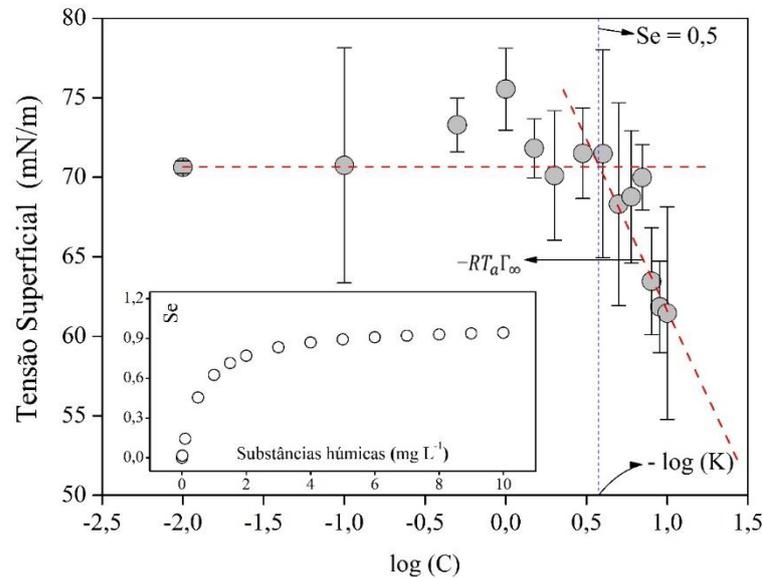
$$\sigma_{L,0} - \sigma_L \approx RT_a \Gamma_\infty \log(K) + RT_a \Gamma_\infty \log(C) \quad (42)$$

em que  $K$  é a constante de adsorção em equilíbrio,  $C$  é concentração de soluto na fase líquida,  $\sigma_{L,0}$  é a tensão superficial quando o solvente é puro,  $\sigma_L$  é tensão superficial,  $\Gamma_\infty$  é a concentração da superfície quando está saturada,  $R$  é constante universal dos gases e  $T_a$  é a temperatura de adsorção.

Na Figura 23 é mostrado o comportamento da tensão superficial como uma função de  $\log(C)$ . Nota-se a existência de duas assíntotas: a primeira é horizontal ( $\sigma_L = \sigma_{L,0}$  quando  $C$  tende a zero) e a segunda tem inclinação igual a  $-RT_a \Gamma_\infty$ . O valor de  $K$  pode ser obtido pela intersecção das duas assíntotas ( $\log(k) = -\log(C)$ ); neste ponto, a taxa de cobertura é igual a 0,5.

Com os valores de  $K$  e  $\Gamma_\infty$  foi possível construir uma relação entre  $Se$  e a concentração de substâncias húmicas (“inset” da Figura 23). É possível observar que para a concentração de SH igual a  $8 \text{ mg L}^{-1}$ , a interface ar água está quase toda ocupada (0,93) com moléculas de SH. Esse resultado é um dos fatores que ajuda a explicar porque há uma estabilização da redução do  $K_{La}$  próximo a  $8 \text{ mg L}^{-1}$ . A influência deste efeito barreira sobre a transferência de oxigênio na interface ar-água também foi registrada por Jimenez et al. (2014) e Mateus et al. (2019).

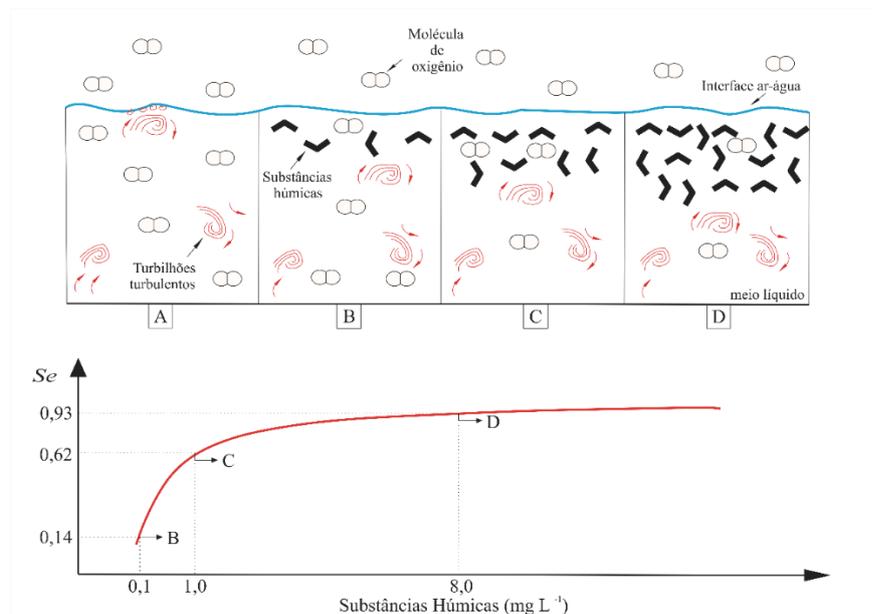
Figura 23 - Diagrama para determinação dos parâmetros  $K$  e  $\Gamma_{\infty}$ , usando as relações entre tensão superficial e  $\log(C)$ . O “inset” mostra a relação entre  $Se$  e a concentração de SH



Fonte: Autor, 2019.

A Figura 24 mostra uma visão hipotética da interação entre as moléculas de substâncias húmicas e a interface ar-água.

Figura 24 - Comportamento hipotético das substâncias húmicas na interface ar-água em: (A) o meio está livre de moléculas de SH, (B)  $Se$  próximo a zero, (C)  $Se$  próximo a 0,6, (D)  $Se$  próximo a 1



Fonte: Autor, 2019.

Na situação A da Figura 24, não existe a presença de moléculas de substâncias húmicas, o que representa uma interface desocupada, assim, a transferência de massa de oxigênio é governada por fatores difusivos e turbulentos. Na situação B, o valor de  $Se$  está muito próximo de zero (0,14), o que representa uma interface levemente ocupada por moléculas de SH, desse modo, o oxigênio ainda é capaz de atravessar a interface ar-água sem resistência. À medida que  $Se$  aumenta (situação C), há um aumento gradativo no filme superficial de SH e a interface ar-água tornasse ocupada pelas moléculas do surfactante, o que causa uma redução nos valores de  $K_{La}$ . Para  $Se$  próximo de 1 (0,93 situação D), o filme de substâncias húmicas atinge espessura e homogeneidade máximas. Neste ponto, as moléculas de oxigênio enfrentam resistência máxima para penetrar no volume líquido, devido a complexas interações moleculares entre as diversas moléculas encontradas no sal de sódio de ácido húmico da Sigma-Aldrich (ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzida, dispersão de London e interação íon-dipolo, Tabela 5).

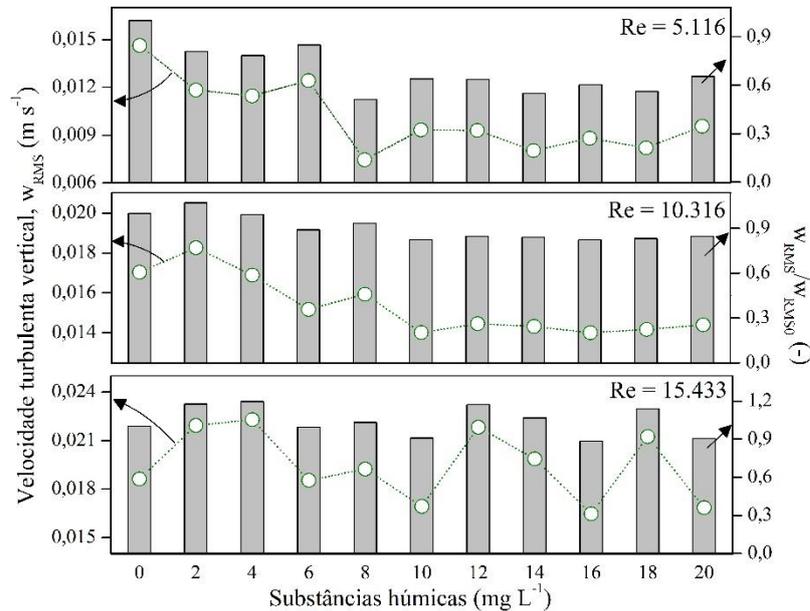
Essa condição reduz o coeficiente difusão do oxigênio, conforme mostrado por Jamnongwong et al. (2010) e Jimenez et al. (2014). Adicionalmente, o filme superficial pode reduzir o número de movimentos de rompimento de superfície, os quais são resultado de turbilhões turbulentos que atingem a superfície de modo randômico (MCKENNA; MCGILLIS, 2004). Esses movimentos são essenciais para renovação da superfície e transferência de oxigênio na interface.

#### 5.4) EFEITO DA PRESENÇA DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS NAS COMPONENTES DE VELOCIDADES TURBULENTAS VERTICAL E HORIZONTAL

Como foi visto no item anterior, o movimento aleatório dos turbilhões são essências para a renovação da superfície e transferência de oxigênio na interface. O amortecimento da turbulência na superfície devido à presença de substâncias húmicas pode ser visualizado nas Figuras 25 e 26, nas quais são apresentadas as velocidades turbulentas RMS próximas a superfície, vertical ( $W_{RMS}$ ) e horizontal ( $U_{RMS}$ ), respectivamente. As relações  $W_{RMS}/W_{RMS0}$  e  $U_{RMS}/U_{RMS0}$  em função da concentração de SH também são mostradas nas Figuras 25 e 26.

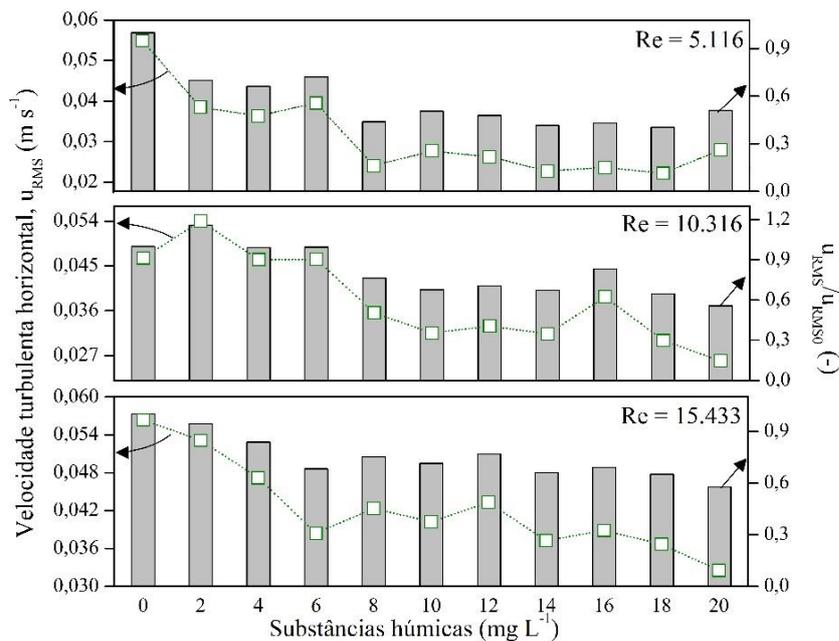
Os parâmetros  $W_{RMS0}$  e  $U_{RMS0}$  representam as velocidades turbulentas vertical e horizontal para água limpa (sem substâncias húmicas), respectivamente. Quanto mais próximo de 1 for o valor dessas relações menor o amortecimento da turbulência. A escolha de  $W_{RMS}$  e  $U_{RMS}$  para avaliar a turbulência na superfície é baseada no estudo de Gonçalves et al. (2017), os quais mostraram que esses parâmetros são fundamentais para entender o fenômeno de transferência de massa de oxigênio.

Figura 25 - Velocidade turbulenta vertical em diferentes concentrações de substâncias húmicas e número de Reynolds do equipamento.  $W_{RMS}/W_{RMS0}$  indica a intensidade de amortecimento da turbulência. Quanto mais próxima essa relação for de 1, menor o amortecimento. A linha tracejada é apenas guia para os olhos



Fonte: Autor, 2019.

Figura 26 - Velocidade turbulenta horizontal em diferentes concentrações de substâncias húmicas e número de Reynolds do equipamento.  $U_{RMS}/U_{RMS0}$  indica a intensidade de amortecimento da turbulência. Quanto mais próxima essa relação for de 1, menor o amortecimento. A linha tracejada é apenas guia para os olhos



Fonte: Autor, 2019.

Nota-se uma tendência de redução das velocidades turbulentas a medida que a concentração de SH é aumentada, com exceção de  $W_{RMS}$  em  $Re = 15.433$ . As relações  $W_{RMS}/W_{RMS0}$  e  $U_{RMS}/U_{RMS0}$  mostram que o amortecimento é mais intenso em  $Re = 5.116$ . Em condições de maior agitação da superfície ( $Re = 15.433$ ), o filme de substâncias húmicas parece ser menos eficiente em reduzir as velocidades turbulentas e, portanto, a interface se comporta mais como uma superfície limpa.

Acredita-se que o amortecimento ocorre por dois principais motivos: o tensoativo aumenta a resistência de compressão e dilatação da superfície (DAVIES; RIDEAL, 1963); e o tensoativo cria uma camada limite viscosa altamente dissipativa onde o amortecimento ocorre. Tal amortecimento produz o aumento da camada limite de concentração, retardando o significativamente o fenômeno de transferência. George et al. (1994) avaliaram o efeito do tensoativo Hexadecanol sobre a flutuação da velocidade horizontal e vertical próximo a superfície. Os referidos autores encontraram que apenas a componente horizontal é relativamente amortecida pela presença do tensoativo e que, na presença desses compostos, a interface comporta-se mais como uma parede sólida do que como uma superfície livre.

Mckenna e McGillis (2004) também analisaram o impacto de filmes superficiais na hidrodinâmica da superfície livre. Os autores constataram que na ausência de tensoativos, a superfície livre é dinâmica e energética, de modo que o campo de escoamento é dominado por regiões de intensa vorticidade e divergência. Quando o tensoativo é introduzido, os campos de vórtices são alterados e o fluxo superficial é amortecido.

### 5.5) RELAÇÃO ENTRE ENERGIA CINÉTICA INTERFACIAL E VELOCIDADE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DE OXIGÊNIO NA INTERFACE ( $K_L$ )

Os modelos para estimativa  $K_L$  podem ser escritos na forma adimensional usando a Equação (43) (GUALTIERI; GUALTIERI, 2004; MOOG; JIRKA, 1999).

$$\frac{K_L}{u_0} \propto Sc^n Re^\alpha We^\beta \quad (43)$$

em que:  $u_0$  é a velocidade característica,  $Sc$  é o número de Schmidt ( $Sc = \nu/D_m$ ),  $D_m$  é a difusão molecular do oxigênio,  $Re$  é o número de Reynolds ( $u_0 L/\nu$ ),  $L$  é o comprimento característico,  $We$  é o número de Weber ( $\rho L u_0^2/\sigma$ ) e  $\rho$  é a massa específica do líquido.

Grisenti e George (1990) mostraram que, em tanques agitados nos quais a turbulência é produzida por micro jatos líquidos ascendentes, o  $K_L$  pode ser relacionado com a energia

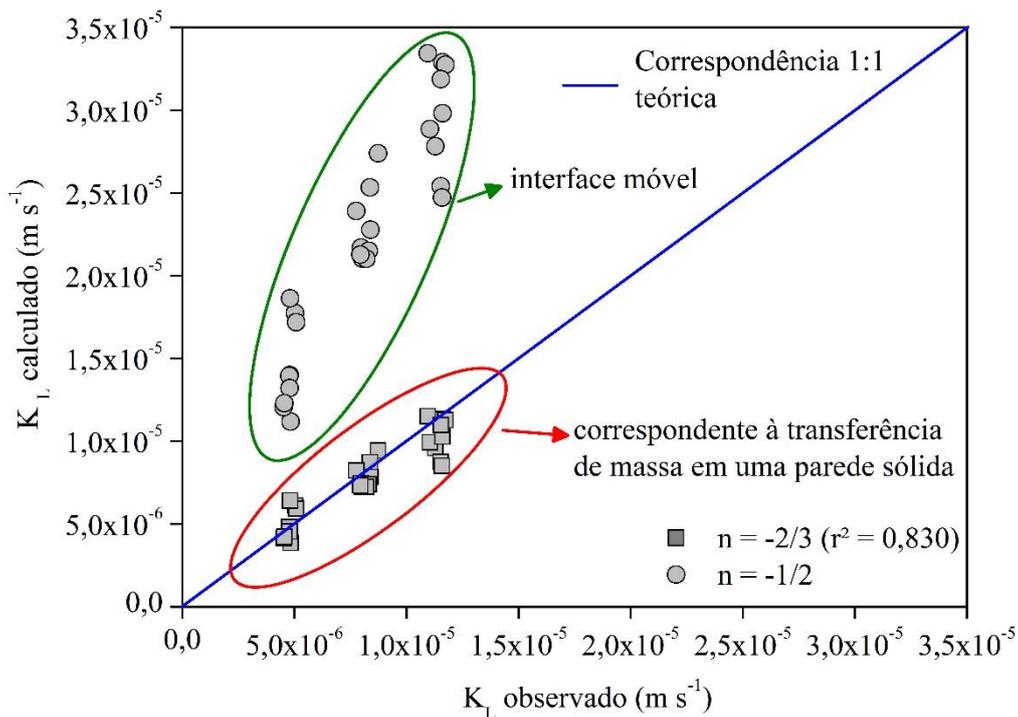
cinética turbulenta interfacial ( $k_i$ ). Essa energia foi definida como 1/2 da soma dos elementos da diagonal principal do tensor de Reynolds. Considerando que a turbulência é isotrópica, esses elementos são iguais (os demais são nulos para isotropia). Logo, se são iguais, a soma é igual a 3 vezes um deles. Escolhendo a componente vertical de velocidade junto à superfície definiu-se  $k_i = (3/2) w_{RMS}^2$ . Assim,  $\sqrt{k_i}$  pôde ser escolhida como a velocidade característica  $u_0$ , como mostra a Equação (44).

$$\frac{K_L}{\sqrt{k_i}} = 0,03Sc^n \quad (44)$$

O expoente do número de Schmidt pode variar de  $-2/3$  a  $-1/2$  dependendo do nível de agitação da superfície. George, Minelt e Grisentif (1994) mostraram que na presença do tensoativo Hexadecanol e em baixos níveis de agitação a interface comporta-se como uma parede rígida e o valor de  $n$  é igual  $-2/3$ . Enquanto que, quando a turbulência não é amortecida (quando  $k_i$  é importante e quando o filme de tensoativo está rompido ou ausente)  $n$  tende a  $-1/2$  e a interface é considerada como móvel.

Na Figura 28 é mostrado o ajuste da Equação (44) (quando  $n$  é igual a  $-2/3$  e  $-1/2$ ) aos dados obtidos na presença do filme superficial de SH.

Figura 27 - Comparação entre os valores de  $K_L$  observado e calculado pela Equação (44), usando  $n = -2/3$  e  $n = -1/2$ . Considerou-se o número de Schmidt igual a 600



O ajuste ( $r^2 = 0,830$ ) encontrado quando  $n$  é igual a  $-2/3$  foi satisfatório. Este resultado indica que as camadas superficiais produzidas pelas moléculas de SH fazem com que a interface ar-água se comporte como uma parede rígida, dificultando a transferência de massa de oxigênio para a água. Nota-se também que a Equação (44) superestima os valores de  $K_L$  quando é utilizado  $n = -1/2$ . Isso ocorre porque, para este valor de  $n$ , o modelo considera que a interface é agitada e limpa, não sendo essa a condição da superfície na presença de SH.

## 6 CONCLUSÕES

O efeito de substâncias húmicas sobre o fenômeno de transferência de massa de oxigênio foi verificado neste estudo. Para tanto, um tanque de grade oscilante, onde foram testados três níveis de agitação e quinze diferentes concentrações de substâncias húmicas foram avaliadas. Os experimentos de reaeração superficial constaram que a presença de SH reduziu os valores de  $K_{La}$  nos três níveis de agitação analisados (5.116, 10.316, 15.433). A redução máxima do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio foi de 17% e ocorreu em uma concentração de substâncias húmicas inferior ao valor de CMC.

O efeito barreira, produzido pela ocupação das moléculas de SH na interface, foi o principal fenômeno responsável pela redução da transferência de massa de oxigênio. Praticamente 93% da superfície foi ocupada pelo filme superficial quando a concentração de SH atingiu  $8 \text{ mg L}^{-1}$ . O efeito barreira gerado pela formação do filme superficial de substâncias húmicas reduziu as componentes de velocidades turbulentas vertical e horizontal, a componente horizontal mostrou ser mais afetada pelo filme superficial e a intensidade de redução (vertical e horizontal) foi maior quanto menos intenso era nível de agitação da interface (menor número de Reynolds da grade).

O modelo proposto para a relação entre energia cinética interfacial e velocidade de transferência de massa de oxigênio ( $K_L$ ) constatou que na presença de substâncias húmicas a interface ar-água comporta-se como uma parede rígida, reduzindo a transferência de oxigênio para a água.

As substâncias húmicas são um composto presente naturalmente em corpos d'água, principalmente no Brasil, onde os escoamentos possuem elevada massa de matéria orgânica natural. Este estudo mostrou que a presença desse composto deve ser considerada na estimativa do fenômeno de transferência de massa de oxigênio na interface. Modelos que levam em consideração apenas parâmetros hidrodinâmicos provavelmente superestimam o  $K_{La}$  quando aplicados em corpos d'água com a presença de SH. Adicionalmente, o estudo contribui para

um melhor entendimento de uma lacuna ainda aberta na literatura, a presença de compostos naturais sobre o fenômeno de transferência de massa de oxigênio através da interface ar-água.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAILEY, R. T.; AHMADI, M. Spatial and temporal variability of in-stream water quality parameter influence on dissolved oxygen and nitrate within a regional stream network. **Ecological Modelling**, v. 277, p. 87–96, 2014.
- BENNETT, J. P.; RATHBUN, R. E. Reaeration in Open-Channel Flow. **Geological Survey Professional Paper**, Washington, United States Government Printing Office, n. 737, 1972.
- BICUDO, J. R. P. W. **The Measurement of Reaeration in Streams**. 1988. 306p. Thesis (doctor)- University of New Castle, New Castle, England.
- BRADLEY, P. M.; CHAPELLE, F. H.; LOVLEY, D. R. Humic Acids as Electron Acceptors for Anaerobic Microbial Oxidation of Vinyl Chloride and Dichloroethene. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 64, n. 8, p. 3102–3105, 1998.
- BRUMLEY, B. B. H.; JIRKA, A. N. D. G. H. Near-surface turbulence in a grid-stirred tank. **Journal of Environmental Management**, v. 183, p. 235–263, 1987.
- CHAPRA, S. C.; DI TORO, M. Delta method for estimating primary production, respiration and reaeration in streams. **Journal of Environmental Engineering**, v. 117, n. 5, p. 640–655, 1992.
- CHAPRA, S. C. 2014. **Surface Water-Quality Modeling**. Waveland Press, Inc, 844p.
- CHEN, X. et al. Effects of surfactant contamination on oxygen mass transfer in fine bubble aeration process. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 9, p. 1741–1746, 2013.
- CHEN, Y. et al. Involvement of soluble organic matter in increased plant growth in solarized soils. **Biol Fertil Soils**, v. 32, p. 28–34, 2000.
- COLLADO, S. et al. Biodegradation of dissolved humic substances by fungi. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 2018.
- COSTA, D. J. L. **Estudo da influência de macro-rugosidade do leito de um canal hidráulico sobre o coeficiente de reoxigenação superficial**. 2011. Dissertação (Mestrado)-Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos.
- CORRÊA, L. C. **Controle do processo de transferência de oxigênio em corpos hídricos**. 2006. Tese (Doutorado)-Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos.
- CUNHA, A. C. **Transferência de gases em sistemas líquidos altamente agitados induzidos por hélices do tipo turbina em tanques cilíndricos**. 1993. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo-USP. 170p.
- CUNHA, A. C.; SCHULZ, H. E.; BARBOSA JR, A. R. Processos de transferência de massa através da interface ar-água: uma revisão descritiva. **Amapá Ciência e Tecnologia**, v. 2, n. 1, p. 20–42, 2001.
- DARYASAFAR, N.; BORAZJANI, O.; DARYASAFAR, A. Simulation of kinetic behavior of natural surfactants adsorption using a new robust approach. **Journal of Chemometrics**, n. October 2017, p. 1–13, 2018.
- DAVIES, J. T., RIDEAL, E. K., 1963. **Interfacial phenomena**, Academic Press, New York, NY.

- DEMARS, B. O. L.; MANSON, J. R. Temperature dependence of stream aeration coefficients and the effect of water turbulence : A critical review. **Water Research**, v. 47, n. 1, p. 1–15, 2013.
- ECKENFELDER, W. W., BARNHART, E. L. The effect of organic substances on the transfer of oxygen from air bubbles in water. **A.I.Ch.E Journal**, v. 7, p. 631-634, 1961.
- ELMORE, H. L.; WEST, W. F. Effect of water temperature on stream reaeration, J. Sanit. Eng. Div., **Am. Soc. Civ. Eng.**, 87(6), p. 59-71, 1961.
- EPA (United States Environmental Protection Agency). **Rates, constants and kinetics formulations in surface water quality modeling**. 2<sup>a</sup>ed. Athens, 455p, 1985.
- FERREIRA, M. S. et al. Estimativa do coeficiente de transferência de massa de oxigênio com o uso da técnica das sondas solúveis flutuantes : um estudo de laboratório. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, p. 1–12, 2019.
- GARCÍA-ABUÍN, A. et al. Bubble column gas-liquid interfacial area in a polymer+surfactant+water system. **Chemical Engineering Science**, v. 75, p. 334–341, 2012.
- GEORGE, J.; MINELT, F.; GRISENTI, M. Physical and hydrodynamical parameters controlling gas-liquid mass transfer. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 37, n. 11, p. 1569–1578, 1994.
- GIORGETTI, M. F.; GIANANTI, A. E. Avaliação do nível de turbulência em águas correntes e sua correlação com o coeficiente de reaeração superficial. **Trabalho apresentado no XII Congresso da ABES**, camboriu, 1983.
- GONÇALVES, J. C. S. I. **Avaliação de metodologias para a determinação indireta do coeficiente de reoxigenação superficial (K<sub>2</sub>)**. 2012. Tese (doutorado)-Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- GONÇALVES, J. C. S. I. et al. Reaeration Coefficient Estimate: New Parameter for Predictive Equations. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 228, p. 307, 2017.
- GONÇALVES, J. C. S. I. et al. Evaluation of Reaeration by Convective Heat Transfer Coefficient. **Journal of Environmental Engineering**, v. 144, n. 2007, p. 1–5, 2018.
- GRINHUT, T.; HADAR, Y.; CHEN, Y. Degradation and transformation of humic substances by saprotrophic fungi : processes and mechanisms. **Fungal Biology Reviews**, v. 21, p. 179–189, 2007.
- GRISENTI, M.; GEORGE, J. Hydrodynamics and mass transfer in a jet-agitated vessel. **Air-Water Mass Transfer: Selected papers 2nd Int. Symp. Gas Transfer ar Water Surfaces**, (Edited by S. C. Wilhelms and J. S. Gulliver) ASCE, 1990.
- GUALTIERI, C; DORIA, G.P. 2008. **Gas-transfer at unsheared free-surfaces**. Napoli: Univewrsity of Napoli Federico II, Italy. Editado por Carlos Gualtieri & Dragutin T. Mihailovic.
- GUALTIERI, C.; GUALTIERI, P. Turbulence-Based Models for Gas Transfer Analysis with Channel Shape Factor Influence. **Environmental Fluid Mechanics**, v. 4, p. 249–271, 2004.
- GUETZLOFF, T. F.; RICE, J. A. Does humic acid form a micelle? **Science of the Total Environment**, v. 152, n. 1, p. 31–35, 1994.
- HEBRARD, G.; ZENG, J.; LOUBIERE, K. Effect of surfactants on liquid side mass transfer

coefficients : A new insight. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, p. 132–138, 2009.

HARANO, F. K. et al. Reaeration and oxygen dissipation into a circular hydraulic channel: experimental and dimensionless approach. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 23, n. 12, 2018.

HERLINA; JIRKA, G. H. Experiments on gas transfer at the air–water interface induced by oscillating grid turbulence. **Journal Fluid Mechanic**, v. 594, p. 183–208, 2008.

HERLINA, H.; WISSINK, J. G. Isotropic-turbulence-induced mass transfer across a severely contaminated water surface. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 797, p. 665–682, 2016.

HOPFINGER, E. J.; TOLY, J. A. Spatially decaying turbulence and its relation to mixing across density interfaces. **Journal Fluid Mechanic**, v. 78, p. 155–175, 1976.

JAMNONGWONG, M. et al. Experimental study of oxygen diffusion coefficients in clean water containing salt , glucose or surfactant : Consequences on the liquid-side mass transfer coefficients. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 3, p. 758–768, 2010.

JANZEN, J. G. **Detalhamento das propriedades turbulentas em águas agitadas ´pr grade oscilantes**. 2003. Dissertação (Mestrado)-Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

JANZEN, J. G. **Fluxo de massa na interface ar-água em tanque de grade oscilantes e detalhes de escoamentos isotrópicos**. 2006. Tese (Doutorado)-Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

JANZEN, J. G.; SCHULZ, H. E.; LAMON, A. W. Medidas da concentração de oxigênio dissolvido na superfície da água. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, p. 278–283, 2008.

JANZEN, J. G. et al. Estimation os mass transfer velocity based on measured turbulence parameters. **AIChE Journal**, v. 56, n. 8, p. 2004–2017, 2010.

JIMENEZ, M. et al. Oxygen mass transfer and hydrodynamic behaviour in wastewater : Determination of local impact of surfactants by visualization techniques. **Water Research**, v. 58, p. 111–121, 2014.

KALBURGI, P. B. et al. Evaluation of re-aeration equations for river Ghataprabha , Karnataka , India and development of refined equation. **Environmental Technology**, n. December, p. 37–41, 2014.

KHORSANDI, B.; MYDLARSKI, L.; GASKIN, S. Noise in Turbulence Measurements Using Acoustic Doppler Velocimetry. **Journal of Hydraulic Engineering**, v. 138, n. October, p. 829–838, 2012.

KUNDU, P.; COHEN, I. **Fluid mechanics**. 2ed.[S.I]: Academic Press, 2002.

LEE, R. J.; SAYLOR, J. R. The effect of a surfactant monolayer on oxygen transfer across an air/water interface during mixed convection. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 53, n. 17–18, p. 3405–3413, 2010.

LEWIS, W.K; WHITMAN, W.G. Principles of gas absorption symposium. **Industrial and Enginering Chemistry**, v. 16, n.12, p.1210-1215, 1924.

MATEUS, M. V. **Efeito de surfactantes sobre o coeficiente volumétrico de transferência de massa de oxigênio na interface gás-líquido**. 2018. 50 f. Dissertação (Mestrado) - Curso

de Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Federal do Triângulo Mineiro.

MATEUS, M. V. et al. Molecular interactions and modeling of anionic surfactant effect on oxygen transfer in a cylindrical reactor. **Environmental Engineering Science**, v. 36, n. 2, p. 180–185, 2019.

MELCHINH, C. S.; FLORES, H. E. Reaeration equations derived from U.S. Geological Survey Database, **Journal of Environmental Engineering**, v. 125, p. 407-414, 1999.

MCKENNA, S. P.; MCGILLIS, W. R. The role of free-surface turbulence and surfactants in air-water gas transfer. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 47, n. 3, p. 539–553, 2004.

MCLELLAND, S. J.; NICHOLAS, A. P. A new method for evaluating errors in high-frequency ADV measurements. **Hydrological Processes**, v. 14, p. 351–366, 2000.

MEDINA, R.; SGNCHEZ, M. A.; REDONDO, J. M. Grid Stirred Turbulence : Applications to the Initiation of Sediment Motion and Lift-Off Studies. **Physics and Chemistry of the Earth, Part B**, v. 26, n. 4, p. 299–304, 2000.

MOOG, D. B.; JIRKA, G. H. Air-Water Gas Transfer in Uniform Channel Flow. **Journal of hydraulic Engineering**, v. 125, p. 3–10, 1999.

MORAES, S. L.; REZENDE, M. O. O. Determinação da concentração micelar crítica de ácidos húmicos por medidas de condutividade e espectroscopia. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 701–705, 2004.

MORSE, N. et al. Using sound pressure to estimate reaeration in streams Using sound pressure to estimate reaeration in streams. **Journal of the North American Benthological Society**, v. 26, n. 1, p. 28–37, 2007.

NORTEK. 2015. **Comprehensive manual**. Nortek AS, Bruksvein 17, 1390 Vollen, Norway, 33.

O'CONNOR, D. J.; DOBBINS, W. E. Mechanism of reaeration in natural streams. **Am.Soc. Civil Engineers Trans.**, v. 123, p. 641-684, 1958.

PAINMANAKUL, P. et al. Effect of surfactants on liquid-side mass transfer coefficients. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 6480–6491, 2005.

PALMER, M.; HATLEY, H. The role of surfactants in wastewater treatment : Impact , removal and future techniques : A critical review. **Water Research**, v. 147, p. 60–72, 2018.

PELIZZETTI, E.; PRAMAURO, E. Analytical applications of organized molecular assemblies. **Analytica Chimica Acta**, v. 169, p. 1–29, 1985.

PEÑA-MÉNDEZ, E. M.; HAVEL, J.; PATOCKA, J. Humic substances – compounds of still unknown structure : applications in agriculture , industry , environment , and biomedicine. **Jornal of Applied Biomedicine**, v. 3, p. 13–24, 2005.

PERREIRA, C. E. **Estudo de parâmetros turbulentos e sua relação com o coeficiente de reaeração com o uso da técnica fotográfica**. 2002. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

PINHEIRO, A.; FAHT, G.; SILVA, M. R. DA. Determinação do coeficiente de reaeração em rios através do uso do traçador gasoso GLP. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 17, n. 1,

p. 107–116, 2012.

POPE, S. B. **Turbulent flows**. Cambridge: Cambridge University Press, 2000.

QUAGLIOTTO, P. et al. Chemicals from Wastes : Compost-Derived Humic Acid-like Matter as Surfactant. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 5, p. 1686–1692, 2006.

RAMUS, K.; KOPINKE, F. D.; GEORGI, A. Influence of dissolved humic substances on the mass transfer of organic compounds across the air-water interface. **Chemosphere**, v. 86, n. 2, p. 138–143, 2012.

REMMLER, M. et al. Evaluation of matrix-assisted laser desorption / ionization ( MALDI ) time-of-flight ( TOF ) mass spectrometry as a method for the determination of the molecular mass distributions of humic acids. **Eur. Mass Spectrom**, v. 407, p. 403–407, 1995.

ROMA, W. N. L. **Medida dos parâmetros de turbulência superficial e sua inter-relação com o coeficiente de reaeração**. 1988. Tese (Livre docência) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

ROSSO, D.; HUO, D. L.; STENSTROM, M. K. Effects of interfacial surfactant contamination on bubble gas transfer. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 5500–5514, 2006.

SARDEING, R.; PAINMANAKUL, P.; HÉBRARD, G. Effect of surfactants on liquid-side mass transfer coefficients in gas – liquid systems : A first step to modeling. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 6249–6260, 2006.

SCHULZ, H. E. **Investigação do mecanismo de reoxigenação da água em escoamento e sua correlação com o nível de turbulência junto à superfície-I**. 1985. Dissertação (Mestrado)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

SHARMA, A.; KUMAR, A.; KUMAR, B. Modified singular spectrum analysis for despiking acoustic Doppler velocimeter ( ADV ) data. **Measurement**, v. 117, n. March 2017, p. 339–346, 2018.

SHIAU, C. **Oxygen transfer in bubble and bubbleless aeration systems**. 1995. Thesis (doctor)-University of Wollongong. Australia.

SILVEIRA, Alexandre. **Influência da umidade atmosférica sobre o mecanismo de transferência de gases através da interface água-atmosfera**. 2004. Tese (Doutorado)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos.

SIMPSON, M. J.; CHEFETZ, B.; HATCHER, P. G. Phenanthrene Sorption to Structurally Modified Humic Acids. **Journal of Environmental Quality**, v. 32, p. 1750–1758, 2003.

SOCOLOFSKY, S.; JIRKA, G. 2002. **Environmental Fluid Mechanics Part I: Mass Transfer and Diffusion**. 2 ed. Karlsruhe/Germany: Universitat Karlsruhe.

SONG, J. et al. Synergistic effects of various in situ hydrolyzed aluminum species for the removal of humic acid. **Water Research**, v. 148, p. 106–114, 2019.

SOUZA, J. F. A. et al. Uma revisão sobre a turbulência e sua modelagem. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 29, n. 1, p. 21–41, 2011.

STEVENSON, F. J, 1994. **Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions**, second ed. John Wiley & Sons, New York.

STREETER, H. W.; PHELPS, B. A study of pollution and natural purification of Ohio river. **U.S. Public Health Service Bulletin**, n. 146, 75p, 1925.

SZÉLIGA, M. R. **Sistema óptico baseado em visão computacional para obtenção de níveis de turbulência na superfície de escoamentos livres com aplicação na determinação de parâmetros relacionados com a reoxigenação do meio líquido**. 2003. Tese (Doutorado)-Esscolade Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

SZELIGA, M. R.; ROMA, W. N. L. Estudos de Reaeração com Velocimetria por Imagens de Partículas - Sistema S-PIV-3D. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 499–510, 2009.

TAUZIN, C. **Contribution à l'étude et à la recherche d'applications spécifiques de la technique de fractionnement par bulles**. 1979. Thesis Dissertation no. 23, INSA, Toulouse, France.

TENNEKES, H.; LUMLEY, J. **A first course in turbulence**. [S.I]: The MIT Press, 1972.

TERASHIMA, M.; FUKUSHIMA, M.; TANAKA, S. Influence of pH on the surface activity of humic acid : micelle-like aggregate formation and interfacial adsorption. **Colloids and Surfaces**, v. 247, p. 77–83, 2004.

UBY, L. Next steps in clean water oxygen transfer testing - A critical review of current standards. **Water Research**, 2019.

VIEIRA, A. P. S. D. **Estudo da estrutura turbulenta gerada por tanque de grade oscilante observada por PIV**. 2012. Dissertação (Mestrado)-Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

VIEIRA, A. D.; ROMA, W. L. Estudo de turbulência gerada por OGT observada por PIV. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 11, n. 2, p. 64–72, 2015.

VIEIRA, A. P. S. D. **Modelagem de escoamento em tanque com grade oscilante e desenvolvimento/investigação de sonda lastreada no fenômeno de refração ótica para medida de parâmetros turbulentos na superfície livre da água**. 2016. Tese (Doutorado)-Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

VON SPERLING, M. **Estudose modelagem da qualidade da água e rios**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2007.

VOULGARIS, G.; TROWBRIDGE, J. H. Evaluation of the Acoustic Doppler Velocimeter ( ADV ) for Turbulence Measurements \*. **Journal of Atmospheric and Oceanic Technology**, v. 15, p. 272–289, 1998.

WISSINK, J. G. et al. Effect of surface contamination on interfacial mass transfer rate. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 830, p. 5–34, 2017.

YAN, J. et al. Oscillating-grid turbulence and its applications : a review. **Journal of Hydraulic Research**, v. 45, p. 37–41, 2007.

ZHANG, Q.; HANDLER, R. A.; FREDRIKSSON, S. T. International Journal of Heat and Mass Transfer Direct numerical simulation of turbulent free convection in the presence of a surfactant. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 61, p. 82–93, 2013.

ZHANG, S. et al. Gas-liquid mass transfer in the presence of ionic surfactant: Effect of counter-ions and interfacial turbulence. **Surface and Interface Analysis**, v. 45, n. 7, p. 1152–1157, 2013.

