

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
ESCOLA DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
EM ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA - PPGEAS

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO
ALQUILBENZENO SULFONATO LINEAR
(LAS) NA AGREGAÇÃO,
SEDIMENTAÇÃO E COAGULAÇÃO
QUÍMICA DAS NANOPARTÍCULAS DE
ÓXIDO DE ZINCO EM MATRIZ AQUOSA**

DÁFNIS BARSANULFA VIEIRA GUIMARÃES

GOIÂNIA

2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
ESCOLA DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

☒ Dissertação ☐ Tese

2. Nome completo do autor

Dafnis Barsanulfa Vieira Guimarães

3. Título do trabalho

Análise da influência do alquilbenzeno sulfonato linear (las) na agregação, sedimentação e coagulação química das nanopartículas de óxido de zinco em matriz aquosa

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento ☒ SIM ☐ NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(a) autor(a) e ao(a) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **DÁFNIS BARSANULFA VIEIRA GUIMARÃES, Discente**, em 15/12/2020, às 16:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Francisco Javier Cuba Teran, Professor do Magistério Superior**, em 16/12/2020, às 16:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

DÁFNIS BARSANULFA VIEIRA GUIMARÃES

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO
ALQUILBENZENO SULFONATO LINEAR
(LAS) NA AGREGAÇÃO, SEDIMENTAÇÃO
E COAGULAÇÃO QUÍMICA DAS
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO
EM MATRIZ AQUOSA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
Stricto Sensu em Engenharia Ambiental e Sanitária da
Universidade Federal de Goiás como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Mestre em Engenharia
Ambiental e Sanitária.

Orientador: Dr. Francisco Javier Cuba Teran

GOIÂNIA

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Guimarães, Dáfnis Barsanulfa Vieira

Análise da influência do alquilbenzeno sulfonato linear (las) na
agregação, sedimentação e coagulação química das nanopartículas de óxido
de zinco em matriz aquosa. [manuscrito] / Dáfnis Barsanulfa Vieira
Guimarães. - 2020.

65 f.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Javier Cuba Teran.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Escola
de Engenharia Civil e Ambiental (EECA), Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Ambiental e Sanitária, Cidade de Goiás, 2020.

Inclui abreviaturas, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de
tabelas.

1. Alquilbenzeno sulfonato linear. 2. Nanopartículas de óxido de
zinco. 3. Coagulação química. I. Teran, Dr. Francisco Javier Cuba,
orient. II. Título.

CDU 631/635



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

ESCOLA DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 006 da sessão de Defesa de Dissertação de **Dafnis Barsanulfa Vieira Guimarães**, que confere o título de Mestra em **Engenharia Ambiental e Sanitária**, na área de concentração em **Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental**.

Aos **trinta dias do mês de outubro do ano de dois mil e vinte**, a partir das **quatorze horas**, por meio de **videoconferência**, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação intitulada **“Análise da influência do alquilbenzeno sulfonato linear (las) na agregação, sedimentação e coagulação química das nanopartículas de óxido de zinco em matriz aquosa”**. Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, Professor Doutor **Francisco Javier Cuba Terán (PPGEAS/UFG)** com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professora Doutora **Renata Medici Frayne Cuba (PPGEAS/UFG)**, membro titular interno; Professora Doutora **Mariangela Fontes Santiago (FF/UFG)**, membro titular externo. Durante a arguição os membros da banca **não fizeram** sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido a candidata **aprovada** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Professor Doutor **Francisco Javier Cuba Terán**, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, aos **trinta dias do mês de outubro de dois mil e vinte**.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Renata Medici Frayne Cuba, Professor do Magistério Superior**, em 15/12/2020, às 09:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Francisco Javier Cuba Teran, Professor do Magistério Superior**, em 16/12/2020, às 16:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mariângela Fontes Santiago, Professor do Magistério Superior**, em 17/12/2020, às 15:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1752128** e o código CRC **8B6AE5A5**.

RESUMO

Com o uso difundido do surfactante aniônico alquilbenzeno sulfonato linear (LAS) e das nanopartículas de óxido de zinco (NP ZnO) se torna provável a coexistência de ambos compostos em ambiente aquático, mostrando a importância do presente trabalho em estudar o efeito do LAS nas NP ZnO. Este estudo foi dividido em 3 etapas que consistiram em analisar a influência do LAS na agregação, sedimentação, ponto de carga zero (PCZ) e remoção das nanopartículas no processo de coagulação. Os resultados mostraram que o LAS influenciou na agregação e sedimentação das nanopartículas de ZnO, principalmente em concentrações de LAS acima de 100mg/L. Dados de sedimentação foram ajustados (R^2 no intervalo de 0,85-0,99) com uma equação cinética de primeira ordem com residual. O surfactante não interferiu de maneira significativa no pH_{PCZ} das nano-ZnO, mas ambos coagulantes, cloreto férrico e tanino, apresentaram melhores resultados quando submetidos ao processo de coagulação com pH próximo ao pH_{PCZ} obtido. A presença do LAS na suspensão influenciou de maneira notável a eficiência do processo de coagulação, em concentrações de 300mg/L a eficiência de remoção ficou abaixo dos 5% avaliado em diferentes pH e com dois coagulantes distintos. Este estudo pode contribuir para demonstrar que a presença do LAS altera o comportamento das nanopartículas de ZnO e reduz de maneira significativa a eficiência do processo de coagulação.

Palavras-chave: alquilbenzeno sulfonato linear; nanopartículas de óxido de zinco; agregação; coagulação.

ABSTRACT

With the widespread use of anionic surfactant alkylbenzene linear sulfonate (LAS) and nanoparticles of zinc oxide (NP ZnO) it becomes probable the coexistence of both compounds in the aquatic environment, showing the importance of the present work in studying the effect of LAS in nanoparticles ZnO. This study was divided into 3 stages that consisted of analyzing the influence of LAS on aggregation, sedimentation, zero charge point (PCZ) and removal of nanoparticles in the coagulation process. The induced results that LAS influence the aggregation and sedimentation of nano-ZnO, mainly in LAS practices above 100mg / L. Sedimentation data were adjusted (R^2 without 0.85-0.99 interval) with a kinetic equation of first order with residual. The surfactant did not interfere significantly in the pHPCZ of the nano-ZnO, but both coagulants, ferric chloride and tannin, showed better results when the coagulation process with pH was close to the pHPCZ calculated. The presence of LAS in the suspension significantly influenced the efficiency of the coagulation process, in application of 300mg / L the removal efficiency was below the 5% evaluated at different pH and with two different coagulants. This study can contribute to demonstrate that the presence of LAS can alter the behavior of nano-ZnO and significantly reduce the efficiency of the coagulation process.

Keywords: linear alkylbenzene sulfonate; zinc oxide nanoparticles; aggregation; coagulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Representação esquemática de uma molécula de um tensoativo com suas partes apolar e polar.....	21
Figura 3.2 - Processo de formação micelar.....	22
Figura 3.3 – Solubilização de um material em função da concentração de surfactante.....	23
Figura 3.4 – Formação de micelas no meio aquoso e oleoso.....	23
Figura 3.5 – Sequência da migração das micelas em solução aquosa.	24
Figura 3.6 – Estrutura Química do Alquilbenzeno Sulfonato Linear (LAS)	27
Figura 3.7 – Fotografias mostrando espuma no Rio Tietê (SP-BR) invadindo calçadas.....	28
Figura 3.8 – Coleção de nanoestruturas de óxido de zinco.....	31
Figura 3.9 – Destino das nanopartículas no meio ambiente	32
Figura 3.10 – Sedimentação das partículas	37
Figura 3.11 – Modelo de Stern para dupla camada elétrica.....	39
Figura 3.12 – Formação de pontes entre partículas com polímeros orgânicos	42
Figura 4.1 – Fluxograma experimental geral	45
Figura 4.2 – Fluxograma da execução das amostras para o ensaio de agregação e sedimentação das nanopartículas de óxido de zinco sob diferentes concentrações do surfactante LAS.....	47
Figura 4.3 – Fluxograma do ensaio de coagulação para 50 mg L ⁻¹ de NP ZnO	49
Figura 5.1 – Efeito do surfactante na sedimentação dos agregados de óxido de zinco: (a) 50 mg L ⁻¹ NP ZnO; (b) 100 mg L ⁻¹ NP ZnO.....	51
Figura 5.2 – Perfis de decaimento das NP ZnO (50 mg L ⁻¹) para as concentrações de LAS de 0, 15, 30, 60, 100 e 300 mg/L, para A, B, C, D, E, F respectivamente.....	53
Figura 5.3 – Perfis de decaimento das NP ZnO (100 mg L ⁻¹) para as concentrações de LAS de 0, 15, 30, 60, 100 e 300 mg/L, para G, H, I, J, K, L respectivamente	54

Figura 5.4– Variação do coeficiente cinético k em função da concentração de LAS para os ensaios em que a concentração de NP de ZnO era igual a 50 mg L ⁻¹	56
Figura 5.5 – Variação do coeficiente cinético k em função da concentração de LAS para os ensaios em que a concentração de NP de ZnO era igual a 100 mg L ⁻¹	56
Figura 5.6 - Efeito da influência do surfactante LAS no PCZ das NP ZnO: (a) amostra sem a presença do LAS; (b) 15 mg L ⁻¹ LAS; (c) 30 mg L ⁻¹ LAS; (d) 60 mg L ⁻¹ LAS; (e) 100 mg L ⁻¹ LAS; (f) 300 mg L ⁻¹ LAS.....	57
Figura 5.7 -Efeito do LAS no desempenho da coagulação química das NP ZnO sob diferentes pH e utilizando cloreto férrico e tanino como coagulante: (a) pH 4.0; (b) pH 7.0; (c) pH 10.0	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Classificação dos surfactantes de acordo com o grupo polar	25
Tabela 3.2 – Método de síntese de NP ZnO.....	31
Tabela 3.3 – Classificação do tamanho das partículas	35
Tabela 4.1 – Propriedades do dodecil sulfonato de sódio	46
Tabela 5.1 – Parâmetros de ajuste da equação de pseudo primeira ordem para todos as dispersões calculadas a partir dos perfis de sedimentação experimental.	54

LISTA DE ABREVIATURAS

Alquibenzeno Sulfonato Linear (LAS)

Concentração Micelar Crítica (CMC)

Dióxido de Titânio (TiO_2)

Nanômetros (nm)

Nanopartículas de óxido de zinco (NP ZnO)

Óxido de Zinco (ZnO)

Ponto de Carga Zero (PCZ)

Ponto Isoelétrico (IEP)

Dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBS)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVO.....	18
2.1	OBJETIVO GERAL	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	REVISÃO DE LITERATURA	19
3.1	SURFACTANTES.....	19
3.2	ALQUILBENZENO SULFONATO LINEAR	24
3.3	NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO	26
3.4	COAGULAÇÃO QUÍMICA.....	30
3.4.1	Mecanismos Da Coagulação	33
3.4.1.1	Dupla camada elétrica	33
3.4.1.2	Adsorção e neutralização de carga	36
3.4.1.3	Varredura	36
3.4.1.4	Ponte química	37
3.4.1.5	Coagulantes	37
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	40
4.1	REAGENTES QUÍMICOS	40
4.2	PREPARO DA SOLUÇÃO ESTOQUE.....	41
4.3	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO SURFACTANTE NA AGREGAÇÃO E SEDIMENTAÇÃO DAS NP DE ZNO.....	41

4.3.1	Cinética de sedimentação	42
4.4	EFEITO DO LAS NO VALOR DO PCZ.....	43
4.5	ENSAIO DE COAGULAÇÃO QUÍMICA.....	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
5.1	EFEITO DO SURFACTANTE NA AGREGAÇÃO E SEDIMENTAÇÃO DAS NP DE ÓXIDO DE ZINCO	46
5.1.1	Impacto do LAS na cinética de agregação das NP ZnO	48
5.2	EFEITO DO LAS NO VALOR DO PONTO DE CARGA ZERO	52
5.3	INFLUÊNCIA DO LAS NA COAGULAÇÃO QUÍMICA.....	54
6	CONCLUSÃO.....	57
7	SUGESTÃO	58
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por recursos hídricos tem levantado sérias preocupações em virtude do efeito a longo prazo de contaminantes desconhecidos, visto que milhares de produtos químicos artificiais são utilizados atualmente e existem diferentes maneiras pelas quais esses contaminantes podem entrar em ambientes aquáticos e terrestres (BABAEI *et al.*, 2019; ESLAMI *et al.*, 2018; BARNES *et al.* 2008).

Muitos desses poluentes, como o surfactante aniônico alquilbenzeno sulfonato linear (LAS) e as emergentes nanopartículas de óxido de zinco (NP ZnO), entram no ambiente, se dispersam e permanecem, levando a alta possibilidade da coexistência desses dois compostos no ambiente hídrico (BARNES *et al.*, 2008; DONOVAN *et al.*, 2016; HUANG *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2017; TUBAU *et al.*, 2010).

O LAS é um surfactante aniônico de grande produção devido ao seu emprego industrial, doméstico e comercial. É o princípio ativo da maioria dos detergentes, em virtude do desempenho de funções como emulsificação, detergência, umectação entre outras (BABAEI *et al.*, 2019; BELANGER *et al.*, 2016; HERA, 2013).

Já as nanopartículas de óxido de zinco (NP ZnO), por serem um material versátil, apresentam diversas morfologias e atendem as mais variadas aplicações, tais como, fotodegradação, indústrias eletrônicas e optoeletrônicas, fabricação de borrachas, vidros, plásticos, fonte de zinco para indústrias de alimentos, antibactericida, cosméticos, sendo muito aplicada na produção filtros solares, devido a sua excelente absorção UV e propriedades refletivas (DARVISHI *et al.*, 2019; MA *et al.*, 2013; SCHNEIDER *et al.*, 2019; WIESMANN *et al.*, 2019).

Em 2013, Chalew *et al.* relataram que foram detectadas nanopartículas como de prata (Ag), dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO) em água pós tratamento convencional e avançado, expondo a necessidade de considerar essas nanopartículas como contaminantes emergentes da água potável a fim de determinar processos adequados para remoção completa delas.

A emissão sistemática do LAS residual no ambiente natural, em razão de sua alta produção mundial e utilização em diversas aplicações, se dá por meio de descargas diretas, ou indiretas,

de águas residuárias urbanas e industriais e sua concentração varia em águas superficiais, sedimentos e massa seca de lodo tratado (IVANKOVIC, 2010; DERESZEWSKA *et al.*, 2015).

De acordo com o Documento de Orientação Técnica da União Europeia (TGD), concentrações acima de $0,27 \text{ mg L}^{-1}$ LAS são consideradas relevantes para avaliação de riscos ambientais, pois causam efeitos tóxicos aos ecossistemas aquáticos e terrestres, portanto precisam ser monitoradas (HERA, 2013).

A resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (2005) que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, estabelece que o limite máximo para a concentração de substâncias tensoativas que reagem ao azul de metileno é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ LAS em águas doces e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ LAS para águas salinas e salobras.

Sob outra perspectiva, a Portaria de Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde (2017), estabelece o valor máximo permitido de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de surfactante (como LAS), para potabilidade da água.

Por outro lado, as NP ZnO não possuem regulamentação específica e ainda se faz necessário o gerenciamento de risco desses nanomateriais e suas concentrações, visto a tendência de aumento do potencial de liberação dessas nanopartículas para o meio ambiente, dado a sua variedade de aplicações e consumo generalizado (GAGNE *et al.*, 2019; RANJAN *et al.*, 2019).

A coexistência das nanopartículas, depois de liberadas no ambiente aquático, com outros contaminantes preexistentes é inevitável e sua interação altera suas propriedades (tamanho da partícula, carga superficial, estrutura) apresentando efeitos sistêmicos sobre sua toxicidade (WANG, 2004; KHAN *et al.*, 2018).

Em um estudo recente Rizwan Khan (2018) relatou que não somente as NP ZnO coexistem com outros componentes, como interagem com eles de diferentes maneiras em um mesmo sistema, com destaque para os surfactantes, que por sua vez possui grande probabilidade de coexistir com as NP ZnO.

Godinez e Darnault (2011) apresentam que a presença de surfactantes podem afetar a solubilidade e transporte das nanopartículas em meios porosos, alterando seu comportamento eletrostático, hidrofóbico e estérico, assim como afetar suas forças de interação.

Xuankun Li (2017) demonstrou que vários grupos funcionais de surfactantes são adsorvidos na superfície das NP ZnO aumentando sua estabilidade coloidal e a liberação de íons Zn^{2+} nos

corpos hídricos. E a modificação das propriedades das NP, quando em dissoluções, afeta o processo de coagulação química (LI *et al.*, 2013).

Portanto, é necessário explorar os efeitos do surfactante LAS sobre a agregação e sedimentação das NP ZnO, bem como uma avaliação durante o processo de coagulação, que pode ajudar obter uma maior compreensão da coexistência desses dois contaminantes no ambiente aquático.

Sendo assim, esse trabalho aborda a influência do surfactante aniônico LAS (C12), conhecido comercialmente como Dodecil Benzeno Sulfonato de Sódio Linear (SDBS), com cadeia de 12 carbonos, na agregação, sedimentação, pH e coagulação das nanopartículas de óxido de zinco.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Esse trabalho está direcionado para analisar a influência do surfactante aniônico LAS (C12), conhecido comercialmente como Docedecil Benzeno Sulfonato de Sódio Linear (SDBS) na agregação, sedimentação e eficiência do processo de coagulação química de nanopartículas de óxido de zinco em matriz aquosa.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar a agregação e sedimentação das nanopartículas de ZnO sob diferentes concentrações de LAS;
- Determinar o Ponto de Carga Zero das nanopartículas de ZnO sob diferentes concentrações de LAS;
- Verificar a influência do surfactante no processo de coagulação química sob diferentes concentrações de LAS;
- Comparar o desempenho dos coagulantes, cloreto férrico e tanino, utilizados na coagulação química;

3 REVISÃO DE LITERATURA

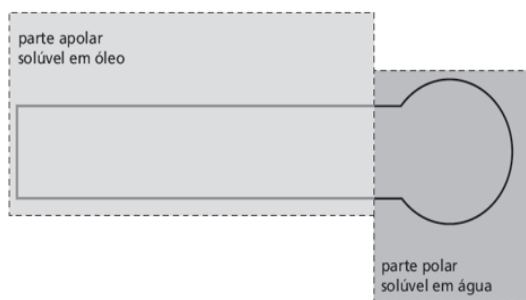
3.1 SURFACTANTES

Todas as substâncias que entram no ambiente têm potencial para influenciar a vida microbiana, vegetal e animal. O impacto ambiental de um composto depende de suas propriedades, destino, efeitos no ambiente e condições ambientais do receptor (por exemplo, tratamento de águas residuárias, fatores de diluição, tipo de solo) (BABAEI *et al*, 2019; ESLAMI *et al*, 2018; TUBAU *et al*, 2010; WANG *et al*, 2017, ROSEN e KUNJAPPU, 2012).

Alguns grupos de produtos químicos possuem elevada relevância ambiental devido as suas diversas aplicações e grande volume de produção, como é o caso dos surfactantes, que participam das formulações de uma variedade de produtos domésticos, industriais e de agricultura (DELEU e PAQUOT, 2004; IVANKOVIC e HRENOVIC, 2010; MONDAL *et al*., 2019; MUNGRAY e KUMAR, 2008; OLKOWSKA *et al*, 2017).

O surfactante, ou tensoativo, é uma molécula composta por duas regiões, uma com característica apolar (solúvel em hidrocarbonetos, óleos e gorduras – hidrofóbica) e a outra região com característica polar (solúvel em água – hidrofílica) conforme representado na Figura 3.1 (BELANGER *et al*, 2016; DALTIM, 2011; MUNGRAY e KUMAR, 2008; OLKOWSKA *et al*, 2013).

Figura 3.1: Representação esquemática de uma molécula de um tensoativo com suas partes apolar e polar.



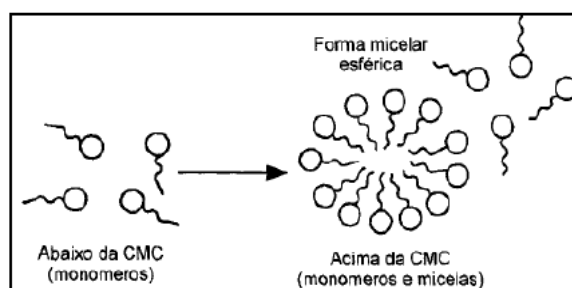
Fonte: Daltin, 2011

A palavra surfactante deriva da contração do termo inglês *surface-active agent*, que significa agente de atividade superficial, assim, surfactantes são usados como emulsificantes, detergentes, umectantes, solubilizantes e dispersantes, por possuir capacidade de reduzir a tensão superficial e/ou interfacial entre diferentes meios (BABAEI *et al*, 2019; GUAN *et al*., 2017; HARGREAVEE, 2003; PENTEADO *et al*, 2006; WANG, 2017).

As propriedades de detergência e solubilização dos surfactantes, são conferidas quando ocorre a formação de micelas, em solução. As micelas são agregados moleculares que se associam naturalmente em meio aquoso a partir de certa concentração do surfactante (IVANKOVIC e HRENOVIC, 2010; SARAF *et al.*, 2018; YING, 2006).

A concentração limiar na qual dá-se a formação da micela, depende da estrutura do tensoativo (tamanho da cadeia do hidrocarboneto) e das condições experimentais tal como força iônica, contra-íons, temperatura, entre outras. Essa concentração é conhecida como concentração micelar crítica (CMC), que por sua vez é iniciada quando as moléculas do surfactante são incitadas a choque entre elas, formando grandes agregados de dimensões coloidais, possuindo ambas as regiões estruturais – hidrofílica e hidrofóbica, conforme apresentada na Figura 3.2 (DALTIM, 2011; MANIASSO, 2001; SARAF *et al.*, 2018).

Figura 3.2: Processo de formação micelar

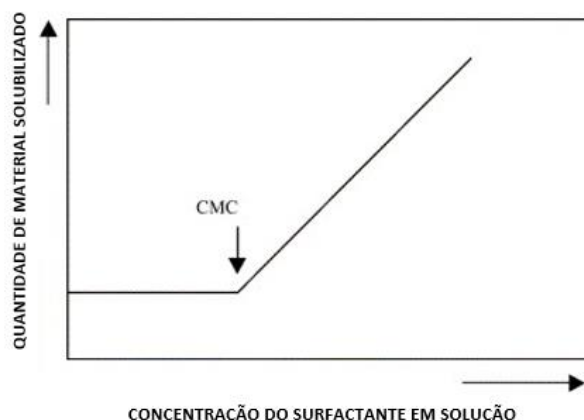


Fonte: Maniasso, 2001.

Dessa forma, em concentrações abaixo da CMC apenas existem moléculas de surfactante livres (monômeros), posto que acima da CMC, a concentração de moléculas de surfactante livres é constante e somente a quantidade de moléculas organizadas em micelas cresce (DALTIM, 2011; MANIASSO, 2001).

Ivankovic e Hrenovic (2010) e Ying (2006), relatam em seus respectivos estudos, que em concentrações acima da CMC, o surfactante apresenta um aumento da sua capacidade de solubilizar compostos orgânicos hidrofóbicos, conforme apresenta o gráfico da Figura 3.3.

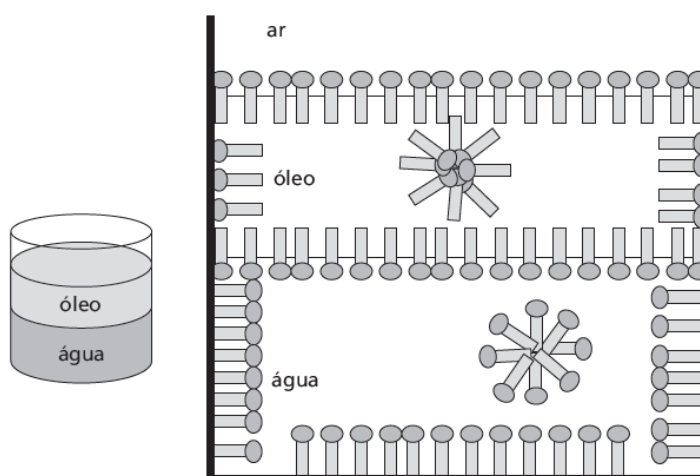
Figura 3.3- Solubilização de um material em função da concentração de surfactante



Fonte: Adaptado de Ying, 2006.

A Figura 3.4 apresenta um esquema de formação de micelas tanto em meio aquoso, quanto em meio oleoso. Por exemplo, no meio oleoso as micelas se organizam com as parcelas hidrofílicas de seu surfactante voltada para dentro, enquanto no meio aquoso, as parcelas lipofílicas é que estão no interior da micela (CSERHATI *et al.*, 2002).

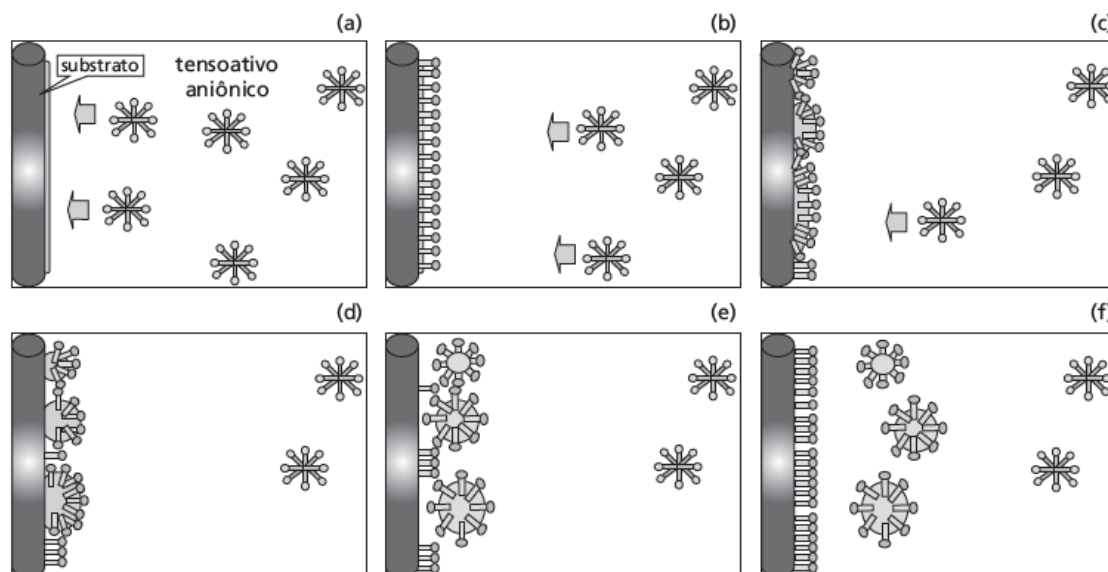
Figura 3.4 – Formação de micelas no meio aquoso e oleoso



Fonte: Daltin, 2011.

Um surfactante pode promover uma mistura estável entre as impurezas apolares e a água, o esquema da Figura 3.5 mostra a sequência do efeito de detergência durante o processo de lavagem com um substrato que apresenta impurezas oleosas imerso em solução aquosa de tensoativo, acima da sua CMC.

Figura 3.5- Sequência da migração das micelas em solução aquosa.



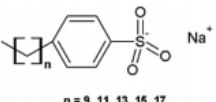
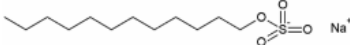
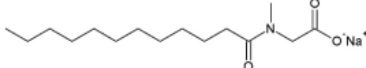
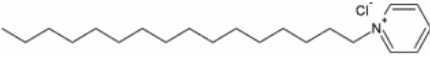
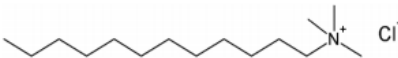
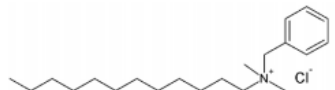
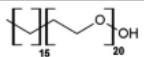
Fonte: Daltin, 2011.

Caso haja micelas em quantidade suficiente, haverá uma tendência para elas se posicionarem ainda mais nessa superfície, sendo assim as impurezas oleosas vão se deformando e sendo expulsas da superfície do substrato (DALTIM, 2010).

A concentração de surfactante na superfície garante que haverá repulsão entre as gotículas de impureza e a superfície limpa, de forma que, quando uma gotícula se aproximar novamente da superfície, será repelida, conforme mostra a Figura 3.5(f).

Por conveniência, os surfactantes são agrupados com base em seus tipos moleculares e não em sua funcionalidade. A Tabela 3.1 apresenta a classificação dos surfactantes com base em seus grupos moleculares: não-iônicos (não apresentam cargas), aniônicos (cargas negativas), catiônicos (carga positiva), anfotéricos (comportam-se como catiônicos ou aniônicos dependendo do pH do meio) (BHADANI *et al.*, 2019; HARGREAVEE, 2003; TERECHOVA *et al.*, 2014).

Tabela 3.1 - Classificação dos surfactantes de acordo com o grupo polar

Classes de surfactantes	Nomenclatura	Fórmula química
Aniônicos	Sulfonato de alquilbenzeno	
	Dodecil sulfato de sódio (SDS)	
	N-lauroilsarcosinato de sódio (Gardol®)	
Catiônicos	Cloreto de cetilpiridínio	
	Cloreto de dodecil trimetilamônio	
	Cloreto de hexadecilbenzildimetilamônio	
Não-iônico	Éter hexadecil (20)-Polioxi-etilênico (Brij 58®)	

Fonte: Dias e Oliveira, 2017.

O surfactante aniônico pode ser representado em sua parte hidrofóbica por cadeia alquil (de vários comprimentos), éter alquilfenílico, alquilbenzeno, dentre outros e sua parte hidrofílica apresenta grupos funcionais como carboxila, sulfato, sulfonato ou fosfato (CSERHATI *et al.*, 2002; IVANKOVIC e HRENOVIC, 2010; ROSEN e KUNJAPPU, 2012).

Após o uso, os surfactantes são tipicamente lançados no ambiente através de sistemas de tratamento ou diretamente, em situações na qual não há sistemas de tratamento disponíveis. (SCOOT e JONES, 2000; METCALF e EDDY 2016; WANG *et al.*, 2018).

Foi relatado que a concentração típica de surfactantes nas águas residuárias municipais é de 10 a 20 mg L⁻¹ enquanto até 10 a 300 mg L⁻¹ são encontrados em determinadas águas residuárias industriais, mesmo após o processo de tratamento (BIZUKOJC e BIZUKOJC, 2005; (DERESZEWSKA *et al.*, 2015; GAUTAM *et al.*, 2014; TERECHOVA *et al.*, 2014).

A presença de surfactantes em altas concentrações conduz a severos problemas nas estações de tratamento de águas residuárias como: a inibição dos microrganismos autóctones nas estações biológicas (ALLOUI *et al.*, 2009), formação de camadas densas de espumas que causam transtorno no processo de tratamento (SCOOT e JONES, 2000; METCALF e EDDY, 2016; GUAN *et al.*, 2017) dificultando os processos de aeração nos tanques de tratamento de efluentes

além do que acarreta no transporte de inúmeros poluentes e bactérias a longas distâncias (PENTEADO *et al.*, 2006).

Nos corpos hídricos, o surfactante reduz a tensão superficial da água diminuindo sua taxa de evaporação, aumenta a solubilidade de compostos orgânicos, leva à formação de espumas sobre a superfície da água diminuindo assim a penetração dos raios solares, reduz a solubilidade do oxigênio que por sua vez provoca a morte de micro-organismos, peixes e plantas aquáticas. (DIAS e OLIVEIRA, 2017; GAUTAM *et al.*, 2014; PENTEADO *et al.*, 2006; SCOOT e JONES, 2000).

Atualmente, entre os tensoativos aniônicos, os mais utilizados para uso doméstico e industrial são o alquilbenzeno sulfonato linear (LAS), álcoois graxos etoxilados e sulfatados (DERESZEWSKA *et al.*, 2015; MOGENSEN, 2003; GARCIA *et al.*, 2009; DALTIM 2011).

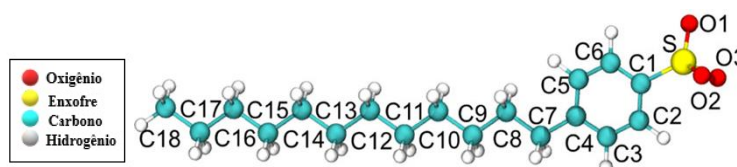
Em virtude da participação majoritária dos tensoativos aniônicos nas formulações de detergentes de uso doméstico e industrial, e do elevado consumo mundial do LAS, esse componente tem sido alvo de interesse de pesquisadores no conhecimento do seu destino e dos seus eventuais efeitos nocivos (GAUTAM *et al.*, 2014; KHAN *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2017; PENTEADO *et al.*, 2006; SCOOT e JONES 2000).

3.2 ALQUILBENZENO SULFONATO LINEAR

Com um custo relativamente baixo e excelentes propriedades de detergência, o LAS, é amplamente utilizado em escala industrial e doméstica e geralmente possui boa biodegradabilidade sob condições aeróbias (GARCIA *et al.*, 2006; ZHOU *et al.*, 2019).

Inicialmente, comercializado em 1964, o alquilbenzeno sulfonato linear (LAS), sendo sua estrutura química representada pela Figura 3.6, foi introduzido no mercado como substituto dos detergentes ramificados, os alquilbenzenos sulfonatos (ABS) (DALTIM, 2011; PENTEADO *et al.*, 2006).

Figura 3.6: Estrutura Química do Alquilbenzeno Sulfonato Linear (LAS)



Fonte: Takeda, *et al.*, 2019.

A troca foi devido a confirmação de que os alquilbenzenos sulfonatos são resistentes à biodegradação no meio ambiente devido, principalmente, à presença de carbonos quaternários na sua cadeia hidrofóbica, acarretando a substituição pelos surfactantes biodegradáveis, ou seja, com cadeias alquílicas lineares (DALTIM, 2011).

O produto comercial do LAS é composto, geralmente, por uma mistura de vários homólogos – cadeia alquílica cujo número de carbonos varia principalmente de 10 a 14. Cada homólogo contém um anel aromático sulfonato ligado à cadeia alquil linear em qualquer posição, exceto aos carbonos terminais (BELANGER *et al.*, 2016; HERA, 2013).

Dessa forma, o comportamento anfifílico do LAS, assim como os demais tensoativos aniônicos confere uma parte hidrofóbica que contém uma cadeia alquílica somada a uma outra parte hidrofílica que contém o anel benzênico (MUNGRAY e KUMAR, 2009).

A solubilidade entre os homólogos é inversamente proporcional ao aumento da cadeia linear e quanto maior a cadeia alquílica, maiores são a hidrofobicidade, o fator de bioconcentração e a toxicidade do LAS (BELANGER *et al.*, 2016; JENSEN, 1999; PENTEADO *et al.*, 2006).

Uma das principais causas dos problemas nos cursos d'água atribuídos ao LAS, pode ser creditada pela sua recalcitrância no ambiente e nas estações de tratamento de águas residuárias, que se dá pela emissão sistemática, ou produtos da sua biodegradação, por meio de descargas diretas ou indiretas (BERNA *et al.*, 2007; ESLAMI *et al.*, 2015; IVANKOVIC e HRENOVIC, 2010; LEON *et al.*, 2004; TERECHOVA *et al.*, 2014;).

Além disso, a diminuição das propriedades de tensão superficial facilita a migração de outros poluentes tóxicos para organismos vivos, causando distúrbios de suas funções biológicas, lise celular ou até morte (BELANGER *et al.*, 2016; CSERHATI *et al.*, 2002).

O LAS também é responsável para a formação de enorme massa de espuma nos rios, como o exemplo da Figura 3.7, causando limitação na difusão do oxigênio disponível para organismos aquáticos (DIAS e OLIVEIRA, 2017; GARCIA *et al.*, 2009; PENTEADO *et al.*, 2006; RAMOS, 2019).

Figura 3.7 – Fotografia mostrando espuma no rio Tietê (São Paulo – BR).



Fonte: Ramos, 2019.

Silva e colaboradores (2017) demonstraram que concentrações de LAS de 25 mg L^{-1} já causam efeito inibitório e/ou tóxico aos microrganismos acetogênicos e metanogênicos, quando em lodo suspenso disperso.

Outros problemas, como a diminuição da respiração de microrganismos, interrupção na absorção de fósforo, são observados. O LAS também afeta a morfologia do lodo ativado, causando fragmentação dos flocos e lise das células protozoárias. (DERESZEWSKA *et al.*, 2015).

Por mais que o LAS figure como um tensoativo biodegradável, a sua intensa atividade de superfície favorece a sua associação com materiais particulados, como consequência, tem-se a diminuição da eficiência de biodegradação no meio ambiente (BOLUDA-BOTELLA *et al.*, 2010).

De fato, há abundante literatura científica que trata de seu destino ambiental, comportamento e avaliação de riscos para muitos compartimentos ambientais: estações de tratamento de água, sedimentos, solo ou esgoto (HERA, 2013).

3.3 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO

A nanotecnologia tem sido uma das áreas da ciência com considerável crescimento nas últimas décadas, isso porque lida com partículas de dimensões nano, na faixa de 1 a 100 nanômetros (nm), que tem como característica um confinamento de elétrons em seu interior, conferindo-lhes

características específicas para determinadas aplicações (BABAJANI e JAMSHIDI, 2019; BHARAT *et al.*, 2019; HASSAN *et al.*, 2014).

Em comparação com materiais em seu estado bruto, as nanopartículas apresentam propriedades diferentes ou melhoradas, como tamanho, distribuição e morfologia. A redução do tamanho das partículas do material em seu estado bruto para a nanoescala é acompanhada de uma modificação de suas propriedades químicas, físicas e biológicas (KROL *et al.*, 2017; WIESMANN *et al.* 2019).

Zarbim (2007) afirma que todas as propriedades de um material – óticas, elétricas, magnéticas, catalíticas entre outras, revelam-se a partir de certo tamanho, chamado de crítico. Sendo esse tamanho, diferente para cada material e suas respectivas propriedades, a título de exemplo, o tamanho crítico para propriedades óticas de um determinado nanomaterial pode ser 20nm, ao passo que para propriedades magnéticas pode ser 80 nm.

Isso se dá ao fato de que à medida que o tamanho das partículas diminuem, o número de átomos ou moléculas disponíveis na superfície para reagir em comparação com o número de átomos ou moléculas no interior da massa aumenta, como consequência, o aumento da razão entre a área e o volume do nanomaterial, torna os efeitos de superfície mais evidentes transformando suas propriedades mais acentuadas (BHARAT *et al.*, 2019; SINGH *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2013).

Em alguns casos, os materiais que são inertes em sua forma maior, são reativos quando produzidos em nanoescala afetando sua resistência ou propriedades elétricas. Em outros, sua nanoescala irá influenciar no comportamento óptico, elétrico e magnético dos materiais. Sendo assim, podem ser produzidos nanomateriais em uma dimensão (nanocamada), em duas dimensões (nanofios e nanotubos) ou nas três dimensões (nanopartículas) e (DOWLING *et al.*, 2004; KROL *et al.*, 2017).

Um dos nanomateriais metálicos mais interessantes e promissores é o óxido de zinco, sendo este um composto inorgânico encontrado na forma de pó, de cor branca e insolúvel em água, assim como pode ser encontrado na forma de minerais de zincita na crosta terrestre (SINGH *et al.*, 2019).

Considerado um material altamente versátil, o óxido de zinco, por conta de suas propriedades eletrônicas, catalíticas, piezoelétricas, atua em diversas aplicações tecnológicas emergentes, podendo ser preparado por uma variedade de métodos, como mostra a Tabela 3.2 e diferentes estruturas e formas, como nanocamadas, nanofios, nanotubos e nanopartículas, apresentadas na

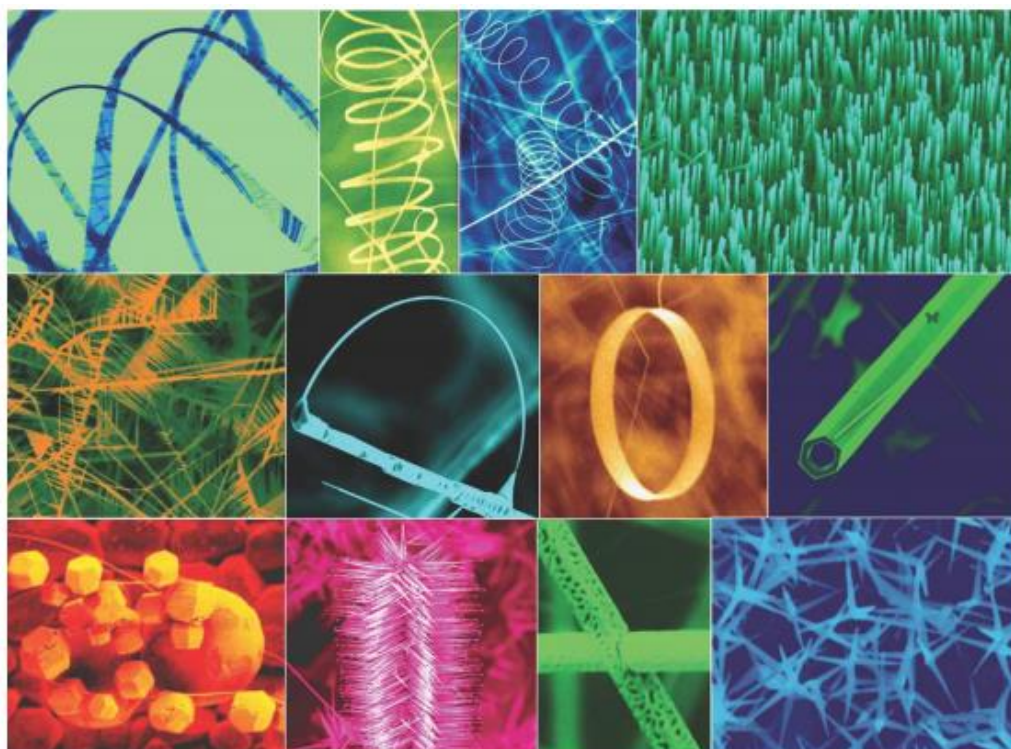
Figura 3.8 (AMIRKHANLOU *et al.*, 2012; KROL *et al.*, 2017; WANG, 2004; WILSON *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2013).

Tabela 3.2 – Métodos de síntese de NP ZnO

MÉTODOS FÍSICOS	MÉTODOS QUÍMICOS	MÉTODOS BIOLÓGICOS
Deposição física de vapor Método plasma ARC Evaporação termal Irradiação ultrassônica	Microemulsão Gel Precipitação Redução Química Método Hidrotermal Deposição química de vapor	Extração de plantas Microrganismos Biotecnologia Métodos bioquímicos

Fonte: Adaptado de KROL *et al.*, 2017

Figura 3.8 – Coleção de nanoestruturas de óxido de zinco



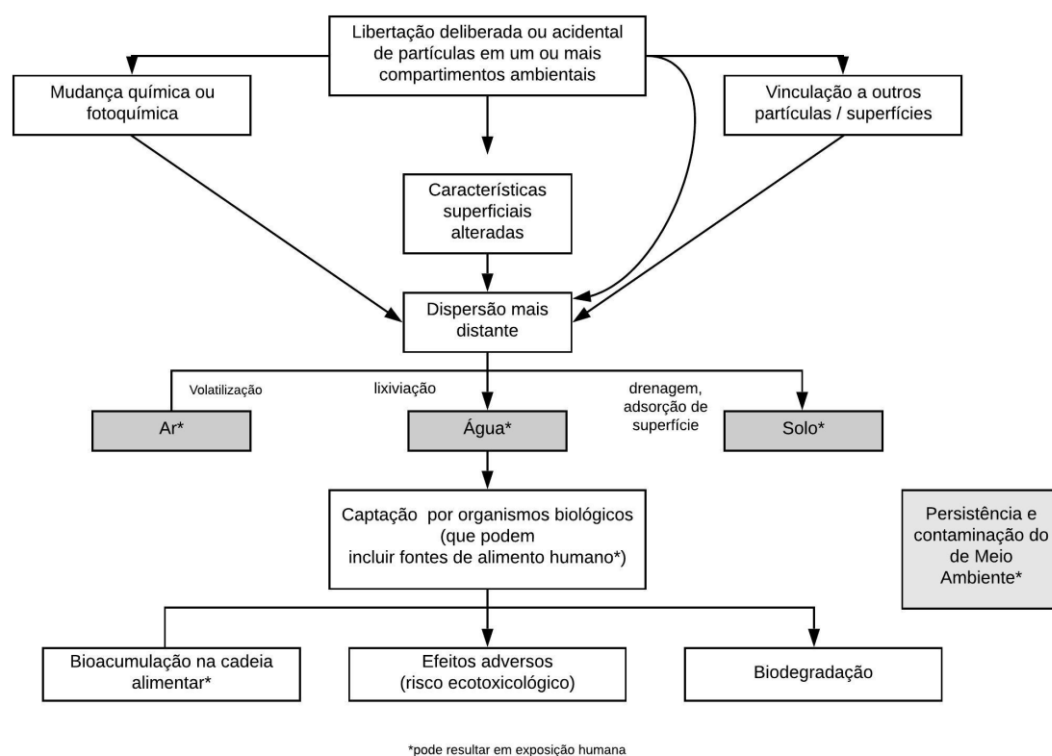
Fonte: Wang, 2004.

As nanopartículas de óxido de zinco estão presentes na aplicação em filtros solares, como absorvedor de UV, na indústria da borracha, como aditivo, em eletrônicos, entre outros e suas propriedades antibacterianas são exploradas para aplicações na indústria de alimentos e em loções para cicatrização de feridas. Dessa maneira, a aplicação das NP ZnO têm sido uma

área de pesquisa ativa por causa de suas fascinantes propriedades físicas e químicas (KROL *et al.*, 2017; SINGH *et al.*, 2019; WIESMANN *et al.*, 2019; ZHENG *et al.*, 2019).

No entanto, a utilização desses produtos se tornou questionável, em virtude da liberação direta ou indireta das NP ZnO no meio ambiente, conforme demonstra o fluxograma da Figura 3.9. A partir de sua liberação em um ou mais compartimentos ambientais, as NP ZnO podem interagir com a água, solo e/ou biota para formarem subprodutos que podem ser tóxicos para o sistema bacteriano (BRAYNER *et al.*, 2006), plantas (LOPEZ *et al.*, 2016) e células humanas (SHARMA *et al.*, 2009).

Figura 3.9- Destino das nanopartículas no meio ambiente



Fonte: Adaptado de SCENIHR, 2006.

Essa interação traz importância aos possíveis impactos deletérios dessas nanopartículas quando liberadas no meio ambiente. Sua liberação em águas residuárias municipais e resíduos sólidos levantou a questão do destino e dos impactos tóxicos desses nanomateriais para os ecossistemas aquáticos (DJURISIC *et al.*, 2012; GAGNE *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2013; ROSTNER, 2017).

Nos processos de tratamento de água e águas residuárias, parâmetros como tamanho, propriedades de superfície e concentração das nanopartículas durante o tratamento afetam sua

remoção e que por conseguinte, levará a captação por organismos biológicos e a exposição humana (HUANG *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2008).

O uso responsável de nanomateriais manufaturados em produtos comerciais e aplicações ambientais, bem como uma gestão dos riscos associados, exigem uma melhor compreensão da sua mobilidade, biodisponibilidade e impactos em uma grande variedade de organismos (WIESNER *et al.*, 2006).

3.4 COAGULAÇÃO QUÍMICA

As águas naturais contêm uma ampla gama de impurezas desde o intemperismo de rochas e solos – escoamento superficial, como contribuições de atividades humanas, especialmente de descarga de águas residuárias domésticas e industriais.

Para uma determinada água ou efluente, essas impurezas compreendem em matéria orgânica e/ou inorgânica em suspensão e/ou dissolvida, bem como vários organismos biológicos, como bactérias, algas e vírus (BRATBY, 2006; METCALF e EDDY, 2016; TZOUPANOS e ZOUBOULIS, 2008).

Esses materiais devem ser removidos, pois causa deterioração da qualidade da água, turbidez, infecção e, eventualmente, carregando substâncias tóxicas e compostos adsorvidos em suas superfícies (HUANG *et al.*, 2014; YU *et al.*, 2015; TZOUPANOS e ZOUBOULIS, 2008).

Como apresentado na Tabela 3.3, grande parte do material suspenso presente nas águas e águas residuárias estão na faixa de tamanho microscópico a submicroscópico. As partículas menores, com aproximadamente 10^{-5} mm são referidas como coloides. No meio aquoso, existem partículas coloidais hidrofóbicas – não possuem atração com a água, hidrofílicas – atrativas às moléculas de água e coloides de associação, que são os surfactantes, que por sua vez, são capazes de formação de micelas como foi apresentado na seção 3.1 (DALVIN, 2011; MANIASSO, 2001; SARAF *et al.*, 2018; TZOUPANOS e ZOUBOULIS, 2008).

Tabela 3.3 - Classificação do tamanho das partículas

Tamanho da partícula (mm)	Classificação	Exemplos	Área superficial total (m ² /cm ³)	Tempo necessário para sedimentar 100 mm, em gravidade específica= 2,65
10	Dispersão grosseira (visível a olho nu)	Cascalho, areia grossa, substâncias minerais, partículas precipitadas e floculadas, silte, macroplâncton	6×10^{-4}	0,1 s
1			6×10^{-3}	1 s
10^{-1}			6×10^{-2}	13 s
10^{-2}	Dispersão de partículas finas (visível sob microscópio)	Substâncias minerais, partículas precipitadas e floculadas, lodo, bactérias, plâncton e outros organismos	0,6	11 min
10^{-3}			6	20 horas
10^{-4}			60	80 dias
10^{-5}	Dispersão coloidal (submicroscópica)	Substâncias minerais, hidrólise e produtos precipitados, macromoléculas, biopolímeros, vírus	600	2 anos
10^{-6}			6000	20 anos
$<10^{-6}$	Solução	Íons inorgânicos simples e complexos, moléculas e espécies poliméricas, polieletrólitos, moléculas orgânicas, solutos não dissociados		

Fonte: Adaptado de Bratby, 2006.

Quando partículas muito pequenas estão em suspensão em um meio líquido, elas se movimentam de forma rápida e aleatória em decorrência do impacto das moléculas do líquido contra as partículas, chamado de movimento browniano, em que quanto menor o tamanho da partícula, maior será seu movimento e maior a probabilidade de ocorrência de choque entre duas partículas (DALTIM, 2011).

A colisão entre as partículas pode resultar no tempo necessário para que as forças de Van der Waals sejam suficientemente fortes para mantê-las unidas, iniciando a formação de um floco. Essas forças atrativas são existentes em todos os materiais, todavia elas só irão começar a atuar quando as partículas estiverem próximas o bastante, já que variam com o inverso do quadrado da distância entre elas, de modo que, caso essa força atrativa supere a força de repulsão entre as camadas difusas similares, a adesão das partículas pode ocorrer (DALTIM, 2011; OMELIA, 1970).

A estabilidade e agregação de partículas coloidais são importantes para muitos processos industriais, como tintas, alimentos, petroquímica, farmacêutica, processamento mineral e fabricação de papel. Dessa maneira, tem sido objeto de considerável interesse de pesquisa devido à prevalência de coloides em muitos produtos, processos industrialmente importantes e tratamento de água naturais e residuárias (LEE *et al.*, 2012).

Essa estabilidade coloidal e o comportamento da agregação pode ser entendido em termos das forças que atuam nas partículas – dispersão, eletrostática e do movimento das partículas –

movimento browniano ou cisalhamento de fluido (HANUS *et al.*, 2002).

Ou seja, a aglomeração das partículas pode ser formada com o movimento que coloca as partículas em contato, a probabilidade de as partículas aderirem ao contato e a mobilidade do agregado subsequente (HANUS *et al.*, 2002; HEMKER e FRANK, 1990).

Um fator de importância na estabilidade de colóides são as cargas superficiais. A maioria das superfícies de partículas adquirem carga, tornando-se eletricamente carregada, em contato com o meio polar – aquoso, por exemplo (METCALF e EDDY, 2016).

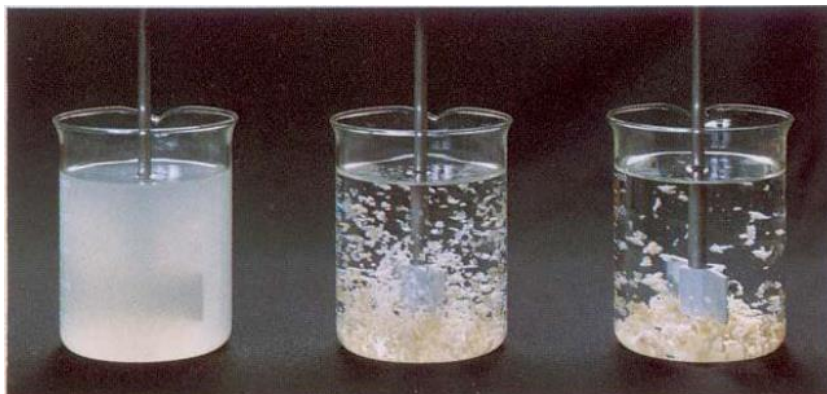
Alguns mecanismos envolvem a formação de carga dos colóides como: i) Imperfeições estruturais: o desenvolvimento de carga pode ocorrer devido à quebra de ligações nas extremidades da estrutura cristalina e a imperfeições na formação do cristal; ii) Adsorção iônica: ocorre quando gotículas de óleo, bolhas de gás, óxidos insolúveis ou outras substâncias químicas inertes são dispersas na água, estas substâncias adquirem carga negativa por meio da adsorção preferencial de ânions (principalmente íons hidroxila); iii) Ionização: no caso de substâncias orgânicas como proteínas ou microrganismos, cujas moléculas possuem muitos radicais carboxila $-\text{COOH}$ e amina $-\text{NH}_2$, a carga superficial é adquirida pela ionização desses grupos (DALTIM, 2011; METCALF e EDDY, 2016; SHAW, 1966).

No mecanismo de adsorção e ionização, a composição da água, especialmente o pH, é determinante no sinal e na intensidade da carga formada. Por exemplo, a sílica se torna negativa na água para valores de pH superiores a 2, enquanto os grupos carboxilas e amina, no mecanismo de ionização, tornam-se negativos em pH maior que 4 (DI BERNARDO, 1993).

É importante ressaltar, entretanto, que nos processos por meio dos quais os colóides adquirem carga negativa na superfície das partículas, ocorre um balanço com os íons de carga contrária (“contra-íons”) presentes na água de modo que o sistema coloidal não apresenta carga elétrica “líquida” (DALTIM, 2011; METCALF e EDDY, 2016).

A coagulação química em sistemas de tratamento de água ou de esgoto, envolve todas as reações e métodos necessários para desestabilização química das partículas e formação de partículas maiores – floculação e que geralmente tem por objetivo final a remoção de partículas coloidais, por meio da sedimentação por gravidade, como apresenta a Figura 3.10 (BRATBY, 2006; OMELIA, 1970; TZOUPANOS e ZOUBOULIS, 2008).

Figura 3.10 – Sedimentação das partículas



Fonte: FARIA *et al.*, 2012.

A coagulação geralmente acontece em um período muito curto de tempo (por exemplo, cerca de 20 s), enquanto a floculação e sedimentação ocorrem geralmente durante um período de 20 a 30 min, respectivamente (DI BERNARDO, 1993; KHAN *et al.*, 2018).

3.4.1 Mecanismos da coagulação

As forças repulsivas eletrostáticas impedem as partículas de se aproximarem e a suspensão é caracterizada como estável, portanto, é necessário um longo período para a remoção dessas partículas (BRATBY, 2006).

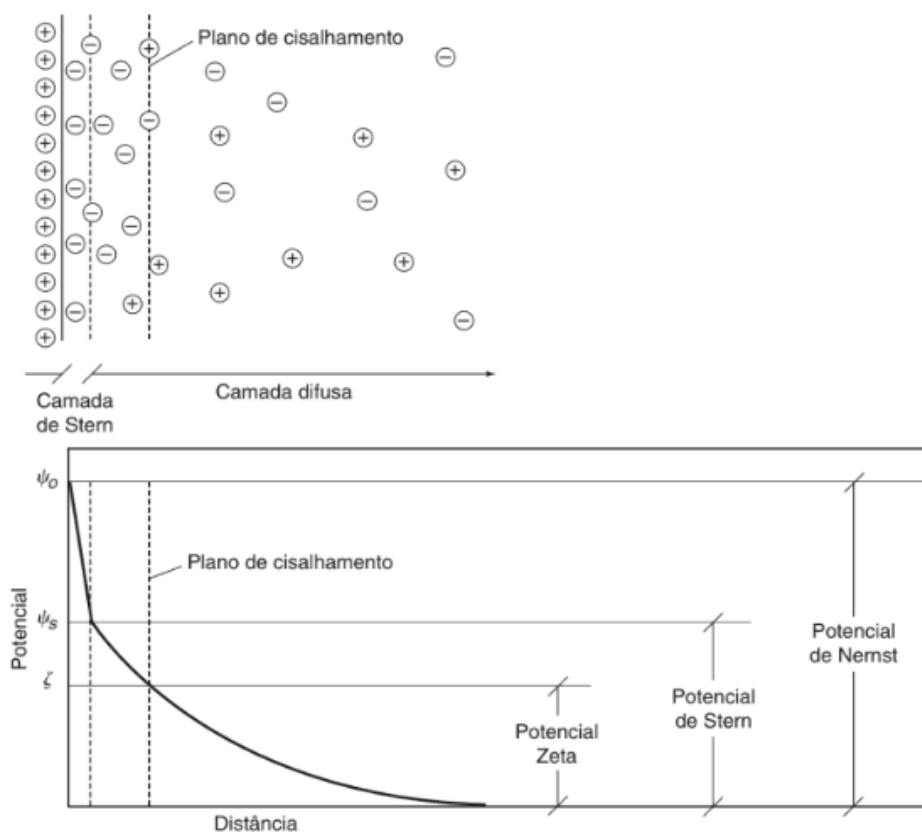
3.4.1.1 Dupla camada elétrica

Quando a superfície da partícula se torna carregada, a distribuição espacial dos íons será influenciada por essa carga e íons de carga oposta (contra-íons) serão atraídos para sua superfície à medida que íons de mesma carga serão repelidos. Essa adesão, que se deve à ocorrência de forças de atração eletrostática e de van der Waals que são fortes o suficiente para superar as forças de cisalhamento decorrentes da agitação térmica, leva à formação da dupla camada elétrica (DALTIM, 2011).

Como se pode observar na Figura 3.11, em torno dessa camada fixa de íons, forma-se uma outra, sendo esta difusa. A dupla camada elétrica, portanto, consiste em uma camada compacta (camada de Stern), na qual o potencial elétrico cai linearmente de ψ_0 (potencial de Nernst) para ψ_s (potencial de Stern), e na camada difusa, na qual o potencial cai exponencialmente de ψ_s a 0 no corpo da solução. (METCALF e EDDY, 2016).

A região da camada difusa possui espessura variável, isso porque a densidade de carga é menor, permitindo maior movimentação iônica, uma vez que os íons presentes nessa camada são mais livres. A área de integração entre essas duas camadas é denominada de plano de Stern ou plano de cisalhamento, onde ocorre o cisalhamento – entre as camadas, quando uma partícula se movimenta no líquido (DALTIM, 2011).

Figura 3.11: Modelo de Stern para dupla camada elétrica



Fonte: Shaw, 1966, apud Metcalf e Eddy, 2016

A mobilidade eletroforética das partículas – velocidade da movimentação das partículas sob a presença de um potencial elétrico – é capaz de medir o potencial elétrico do plano Stern, chamado de potencial zeta, que por sua vez, avalia a energia de repulsão entre as partículas.

Logo, quando uma partícula se encontra em uma solução eletrolítica e uma corrente elétrica passa através dessa solução, em conformidade com sua carga, essa partícula é atraída para um dos eletrodos, carregando consigo uma nuvem de íons. O potencial na superfície dessa nuvem será o potencial zeta, correspondendo teoricamente ao potencial medido na superfície que encerra a camada fixa de íons agregados a sua superfície, todavia, o valor do potencial zeta varia de acordo com a solução (DALTIM, 2011; METCALF e EDDY, 2016).

Apesar dessa restrição, o potencial zeta é um valor mensurável frequentemente utilizado para compreender os processos de dispersão e agregação de uma solução (DALTIM, 2011; METCALF e EDDY, 2016).

A determinação do potencial zeta em diferentes valores de pH permite a determinação do ponto isoelétrico (PIE), definido por Parks (1964) como o valor do pH, no qual o sólido imerso tem uma carga líquida zero, isto é, quando o potencial zeta for nulo em um pH cujas as cargas de superfície das partículas são neutralizadas (KOSMULSKI, 2009; MILONJIC *et al.*, 2007; TRAN *et al.*, 2017).

Daltin (2011) explica que quanto mais próximo o pH da solução estiver do valor do PIE do material suspenso, menos carregada estarão as partículas, portanto sua dupla camada elétrica estará mais fina, logo estará suscetível a atuação das forças atrativas de Van der Waals, tendendo a formação de flocos.

Segundo Parks (1964) o PIE e o ponto de carga zero (PCZ) são idênticos por definição e o estado elétrico da superfície de um adsorvente em solução geralmente é caracterizado pelo PCZ ou pelo ponto isoelétrico (PIE) (ARDIZZONE *et al.*, 1995; KOSMULSKI, 2009).

Todavia, a igualdade entre o pH_{PCZ} e o pH_{PIE} existe apenas se não ocorrer absorção específica de íons além de H^+ e OH^- nas soluções e/ou em materiais muito puros, sendo os ensaios realizados com água destilada (DI BERNARDO, 2005; KOMULSKI e SANELUTA, 2004; MILONJIC *et al.*, 2007; TRAN *et al.*, 2017).

Os óxidos metálicos desenvolvem cargas elétricas na superfície, originadas pelos processos de transferência de carga responsáveis pelo estabelecimento do equilíbrio eletroquímico entre a superfície sólida e a solução. Dado que, pequenas mudanças na concentração de ácido ou base geralmente alteram a magnitude dos potenciais nessas suspensões, o H^+ e OH^- (hidroxilas), são considerados os íons determinantes do potencial, permitindo a compreensão dos processos de agregação / aglomeração das partículas (KOMULSKI e SANELUTA, 2004; KOMULSKI, 2009).

Quando o pH da solução é $<pH_{PCZ}$ indica que a carga superficial externa da partícula é mais carregada positivamente do que a carga superficial interna da partícula, assim como quando o $pH > pH_{PCZ}$ a superfície externa estará carregada negativamente (TRAN *et al.*, 2017).

Dessa maneira, os valores de PIE representam claramente apenas a carga superficial externa das

partículas em solução, enquanto o PCZ varia em resposta à carga líquida da superfície da partícula (superfície externa e superfície interna das partículas) (MENENDEZ, *et al.*, 1995; TRAN *et al.*, 2017).

Alguns estudos foram realizados para medir o potencial zeta das NP na presença de diferentes tipos de surfactantes (LI *et al.*, 2017; KHAN *et al.*, 2019) deixando uma lacuna para determinação da influência do surfactante no estado elétrico da superfície das NP por meio do PCZ, posto que nas soluções e em materiais de alta pureza, o pH_{PCZ} e o pH_{PIE} podem ser iguais (KOMULSKI e SANELUTA, 2004; MILONJIC *et al.*, 2007; PARKS, 1964).

3.4.1.2 Adsorção e neutralização de carga

A coagulação por adsorção e neutralização de cargas ocorre quando substâncias que apresentam grande afinidade por espécies químicas na superfície das partículas são adicionadas à (ou formadas na) solução coloidal (DI BERNARDO, 1993; DALVIN, 2011).

Segundo Di Bernardo (2005), para tratamento em que não há a necessidade de produção de flocos para sedimentação, no caso uma das tecnologias da filtração direta, o mecanismo de adsorção-neutralização de carga é de suma importância, já que necessita apenas de partículas desestabilizadas que irão ser retidas no meio granular dos filtros.

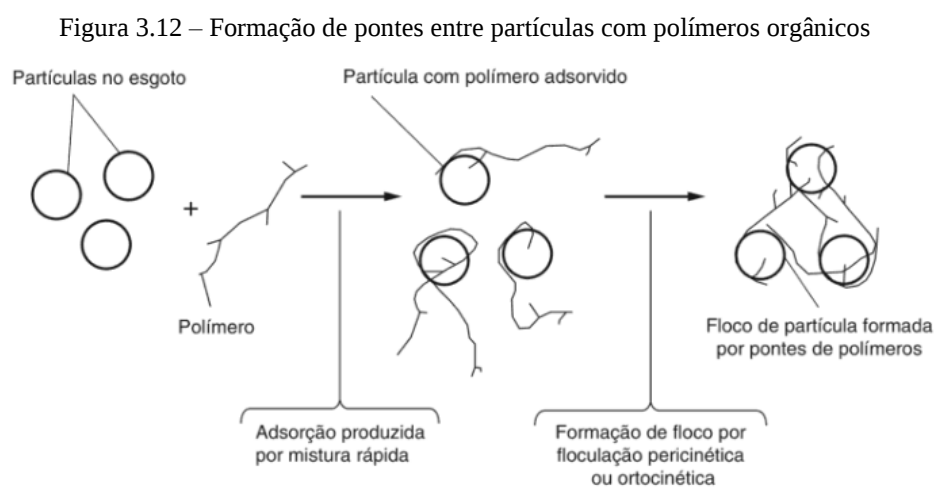
3.4.1.3 Varredura

Segundo DI BERNARDO (1993), a varredura ocorre quando um coagulante, como por exemplo um sal metálico, é utilizado em concentração suficientemente alta para causar uma rápida precipitação, ou seja, logo após a microfloculação, serão formadas grandes partículas de flocos que sedimentarão rapidamente, na proporção em que esses flocos se sedimentam, acontece a varredura da água contendo as partículas coloidais (METCALF e EDDY, 2016).

O mecanismo da varredura vem sendo bastante empregado em estações de tratamento de água de ciclo completo, com floculação/sedimentação antecedendo a etapa de filtração. Ainda, Metcalf e Eddy (2016) ressaltam que a varredura é normalmente mais utilizada quando as partículas devem ser removidas por sedimentação.

3.4.1.4 Ponte química

Este mecanismo se baseia na formação de pontes interparticulares, por meio da utilização de compostos orgânicos – polímeros sintéticos ou naturais, utilizados como coagulantes, que por sua vez irão se ligar a diversos sítios ionizáveis de adsorção das partículas, seguido pelo entrelaçamento das partículas nas cadeias do polímero, como demonstrado na Figura 3.12 (MENDES, 1989).



Fonte: Metcalf e Eddy, 2016.

Um sistema de pontes e partículas se entrelaçam com outras pontes de partículas durante o processo de floculação, aumentando até que atinja tamanho suficiente para serem removidas por sedimentação (METCALF e EDDY, 2016).

Segundo DI BERNARDO (1993), as pesquisas com esses compostos têm mostrado que é possível a desestabilização de coloides – com cargas negativas, tanto com polímeros catiônicos como aniônicos. Desta maneira, tanto o mecanismo da compressão da camada difusa como o de adsorção e neutralização de cargas, não podem caracterizar o mecanismo de adsorção e formação de pontes.

A compreensão do comportamento de sedimentação e agregação de nanopartículas é fundamental para prever seu transporte e mobilidade no ambiente aquoso (LI *et al.*, 2017; KHAN *et al.*, 2018).

3.4.1.5 Coagulantes

A escolha do coagulante é baseada nas características da água a ser tratada e o mecanismo de

coagulação desejado. Os parâmetros mais considerados para definir o coagulante são turbidez, temperatura, concentração de matéria orgânica dissolvida, pH, capacidade tampão, força iônica e concentração de cálcio (JIANG *et al.*, 2018; DI BERNARDO, 2003).

Os sais de Ferro (III) são uns dos principais coagulantes inorgânicos usados no tratamento de água e água residuária. Estes cátions hidrolisáveis estão prontamente disponíveis na forma de sais de cloreto, tanto no estado líquido como no sólido (HAMEED *et al.*, 2018; TZOUPANOS e ZOUBOULIS, 2008).

Coagulantes de sais de ferro apresenta características de rápida sedimentação, fácil separação e excelente desempenho no tratamento de água a baixa temperatura (JIANG *et al.*, 2018).

Embora a eficiência de remoção com os coagulantes tradicionais tenha sido bastante alta em muitos estudos, esses coagulantes apresentam algumas desvantagens para uso a longo prazo, por exemplo, o residual na água tratada. Seja no sobrenadante ou no sedimento, é difícil de degradar e às vezes excede o limite dos padrões de água, o que seria uma grande ameaça à saúde humana (HAMEED *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2013).

Por esse motivo, estão emergindo alternativas orgânicas favoráveis ao meio ambiente capazes de substituir os produtos químicos inorgânicos convencionais. Como, a utilização de coagulantes a base de taninos (HEREDIA *et al.*, 2010), sementes de *Jatropha curcas* (ABIDIN *et al.*, 2013), além de biopolímeros (ALJUBOORI *et al.*, 2014) tem sido explorado como coagulantes orgânicos (HAMEED *et al.*, 2018).

Como alternativa para essa substituição, o tanino é um coagulante biodegradável, solúvel e não tóxico. Ele tem sido usado no tratamento de água com proliferação de algas, mostrando capacidade significativa para floculação de células de algas, dispersantes e em alguns locais já é utilizado no tratamento de águas residuárias (WANG *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2019).

Taninos são metabólitos secundários de plantas superiores que derivam da casca, madeira, folhas e outros órgãos e tecidos das plantas. Eles pertencem a uma classe de produtos naturais conhecidos como fenólicos vegetais. Quando modificado por processo físico-químico, apresenta um alto poder floculante, se tornando uma alternativa emergente e eficaz em efluentes de águas residuárias, águas superficiais poluidoras ou águas residuárias municipais (HAMEED *et al.*, 2018; HEREDIA *et al.*, 2010; SCHOFIELD *et al.*, 2001; YANG *et al.*, 2019).

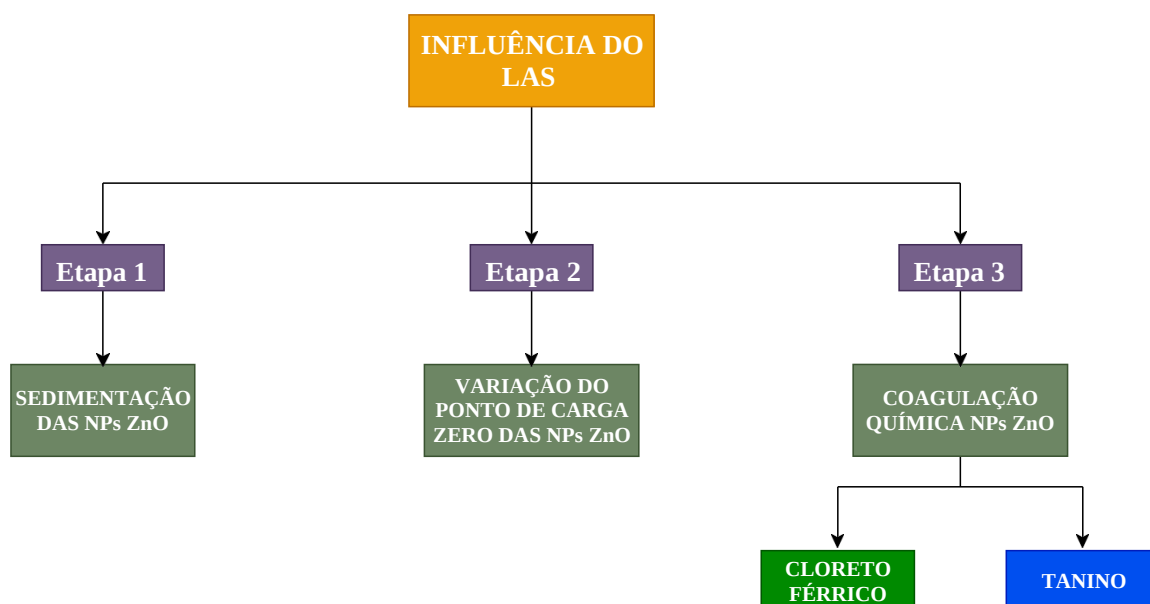
A fim de utilizar as vantagens dos coagulantes inorgânicos e orgânicos para o processo de coagulação, a pesquisa está focada na comparação do desempenho em relação a eficácia da remoção das nanopartículas de óxido de zinco – com/sem a presença do surfactante aniônico LAS.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo está direcionado a análise da influência do surfactante LAS na agregação, sedimentação, ponto de carga zero e eficiência do processo de coagulação química das nanopartículas de óxido zinco, sendo utilizado na etapa de coagulação, os coagulantes cloreto férrico e tanino, a fim de comparar o desempenho entre o coagulante inorgânico e orgânico para remoção das NP ZnO na presença do surfactante.

O trabalho foi dividido em três etapas. Na Figura 4.1 está delineado o fluxograma geral que detalha as etapas experimentais realizadas durante a execução do trabalho.

Figura 4.1 – Fluxograma experimental geral

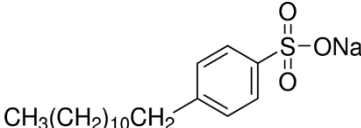


4.1 REAGENTES QUÍMICOS

As nanopartículas de Óxido de Zinco P.A. comercial (Neon Comercial) (CAS 1314-13-2) utilizadas no estudo possuem grau de pureza de 99%. O surfactante empregado foi o LAS comercial (LAS-C12), conhecido como dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBS) (Neon Comercial) (CAS 25155-30-0) e suas propriedades estão dispostas na Tabela 4.1.

Para correção do pH e no processo de coagulação-floculação foram utilizados ácido clorídrico (HCl) (Neon Comercial), hidróxido de sódio (NaOH) (Neon Comercial) e bicarbonato de sódio para ajuste de alcalinidade (NaHCO₃) (Neon Comercial). Foram empregados dois tipos de coagulantes a fim comparativo, o inorgânico cloreto de ferro (III) hexa-hidratado (FeCl₃.6H₂O) e orgânico tanino (Tanfloc SG).

Tabela 4.1 – Propriedades do dodecil benzeno sulfonato de sódio

Tipo de Surfactante	Fórmula Molecular	Estrutura	Peso Molecular (g/mol)
LAS (Aniônico)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$		348.48

Fonte: Autor.

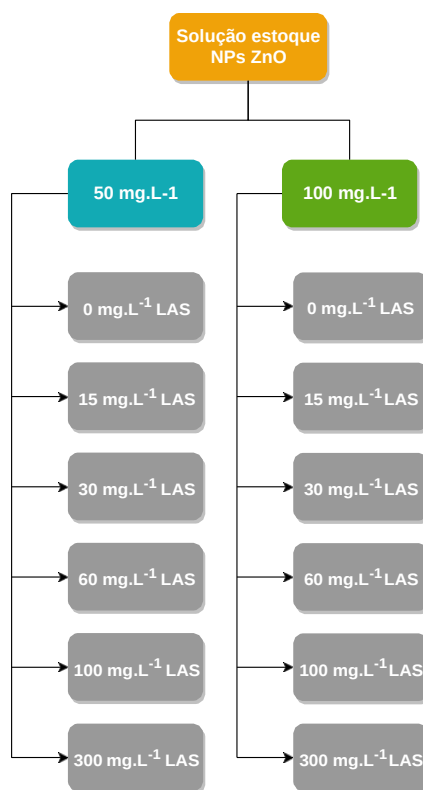
4.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES ESTOQUE

Inicialmente, 0,5 g das nanopartículas de ZnO foram dispersados em 1 L de água ultrapura e depois submetida durante 30 min a banho ultrassônico (Q335D, 40KHz, Quimis, Brasil), com a finalidade de desaglomerar e dispersar as nanopartículas, facilitando a homogeneização da amostra. A solução estoque 1,0 g/L do surfactante LAS, e dos coagulantes, cloreto férrico 0,1 M (FeCl_3) e tanino 0,1 M (tanfloc SG), foram preparadas por dissolução em água ultrapura. Todas as soluções estoques foram mantidas sob refrigeração até 6 °C em um frasco escuro, antes de serem diluídas em sua concentração requerida na fase experimental.

4.3 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO SURFACTANTE NA AGREGAÇÃO E SEDIMENTAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS ZnO

Os experimentos foram realizados por meio da diluição das soluções estoque das NP ZnO, sob duas diferentes concentrações, 50 mg L⁻¹ e 100 mg L⁻¹, e submetê-las a concentrações do surfactante LAS de 0 até 300 mg L⁻¹, conforme o fluxograma da Figura 4.2, sendo estas concentrações já encontradas em matriz de água natural, estações de tratamento de águas residuárias municipais e industriais (TERECHOVA *et al*, 2014; PENTEADO *et al*, 2006; BIZUKOJC *et al*, 2005).

Figura 4.2 – Fluxograma da execução das amostras para o ensaio de agregação e sedimentação das nanopartículas de óxido de zinco sob diferentes concentrações do surfactante LAS.



A sedimentação dos agregados de ZnO foi monitorada através da absorção óptica, por meio de um aparelho de espectrofotômetro UV-vis (DR 5000, Hach), cujas alíquotas de 3 mL de cada amostra das suspensões foram submetidas a um comprimento de onda de 378 nm, que de acordo com a metodologia de Zhou e Keller (2010) corresponde ao melhor pico de absorção do óxido de zinco no espectro.

As leituras de cada suspensão foram registradas durante 24h, sendo as primeiras quatro horas de ensaio medido de hora em hora. A sedimentação do agregado de ZnO foi expressa por meio da relação C_t / C_0 , onde C_0 é absorbância inicial e C_t é absorbância registrada em diferentes intervalos de tempo durante o período experimental. Todas as determinações foram efetuadas em triplicata.

4.3.1 Cinética de sedimentação

A sedimentação de NP ZnO foi simulada utilizando um modelo cinético de decaimento primeira ordem clássico e um modelo de decaimento de primeira ordem com residual, aplicados para ajustar os perfis de decaimento, conforme relatado em literatura que descreve a sedimentação de partículas no ambiente com base na Equação (1) e na Equação (2) utilizando o *software*

OriginLab versão 8.0. Uma vez aplicando a Equação (2), ao estudar a variação da absorbância durante o tempo suficiente, obtém-se uma concentração que se aproxima, mas nunca alcança o valor de zero (IRANI *et al.*, 2016; MENDONCA, 2002):

$$C = C_o e^{-kt} \quad (1)$$

$$C_t = C_r + (C_o - C_r)e^{-kt} \quad (2)$$

No qual:

C_t representa a absorbância residual de substrato no tempo;

C_r representa a absorbância residual de substrato;

C_o representa a absorbância inicial de substrato;

k representa a constante cinética aparente de primeira ordem (h^{-1});

t representa o tempo (h).

4.4 EFEITO DO LAS NO VALOR DO PONTO DE CARGA ZERO

Como as nanopartículas na fase aquosa podem ser estabilizadas por forças eletrostáticas, o controle do pH foi aplicado para influenciar a carga superficial e, portanto, a formação de agregados ou aglomerados. Sendo assim, o efeito das concentrações do LAS nas NP ZnO foi analisado no ponto de carga zero (PCZ). A metodologia empregada foi baseada no método dos 11 pontos e todos os valores medidos em triplicata (GIACOMNI *et al.*, 2017; REGALBUTO e ROBLES, 2004).

O experimento consistiu em suspender 50 mg L⁻¹ das NP ZnO em soluções aquosas aplicando concentrações variadas de LAS (0 mg L⁻¹ a 300 mg L⁻¹) e submetê-las a diferentes valores de pH iniciais (faixa de 2,0 a 12,0) ajustados com soluções de HCl (0,1 M) e NaOH (0,1 M) e mantê-las sob agitação durante o período de 24h à 140 rpm. A adsorção de íons H⁺ e OH⁻ na superfície das partículas, por causa das cargas, altera o pH da suspensão final.

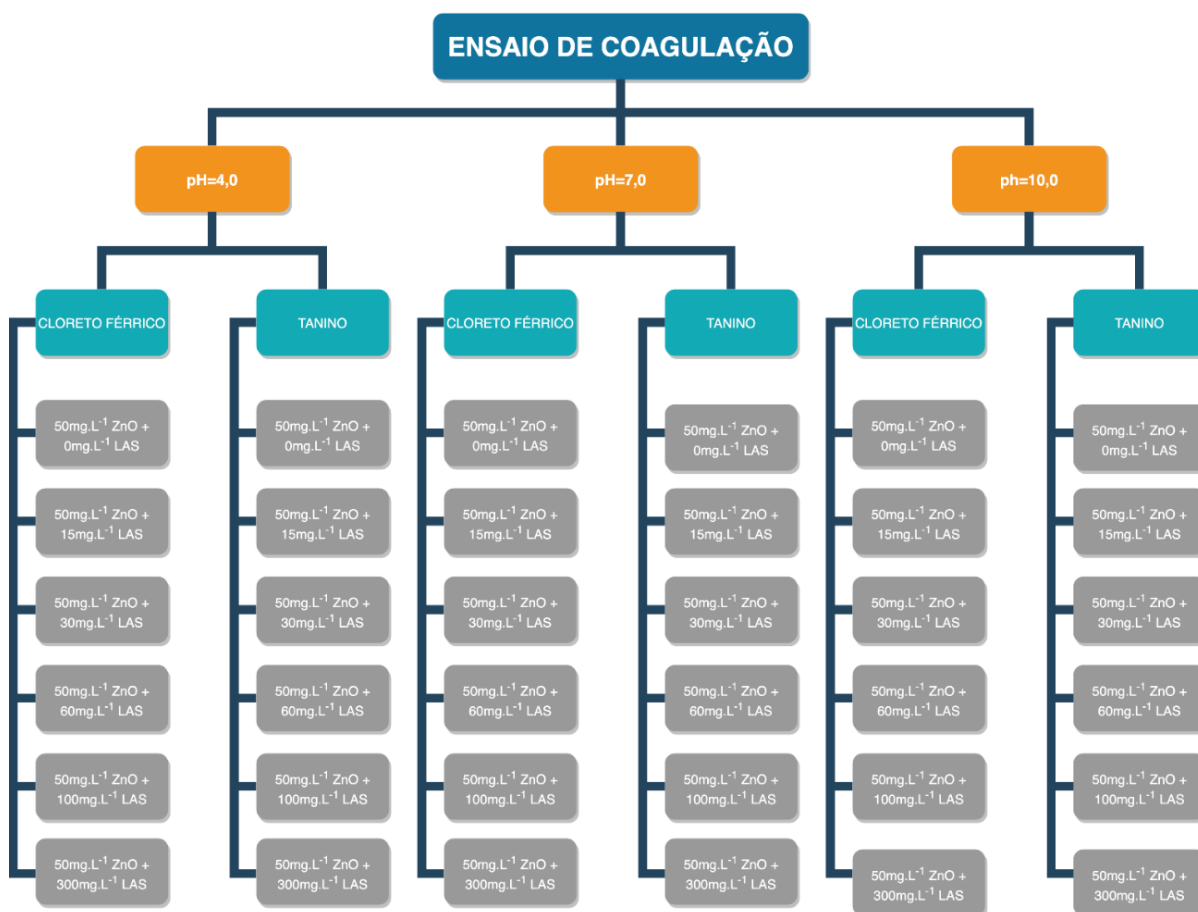
Com a variação do pH dessas soluções, pode-se verificar que a um determinado pH da solução inicial, a variação entre o pH da suspensão inicial e o final (desvio do pH) é zero. Esse é o pH indicativo do PCZ. (ALI *et al.*, 2017; GIACOMNI *et al.*, 2017).

4.5 ENSAIO DE COAGULAÇÃO QUÍMICA

A última etapa do trabalho foi caracterizada pela realização do ensaio de coagulação mediante ensaio de Jar Test (Policontrol, modelo Floc control II) sob condições de mistura rápida, mistura lenta e sedimentação (KHAN *et al*, 2018; KHAN *et al*, 2019).

O ensaio utilizou duas concentrações de NP ZnO (50 mg L^{-1} e 100 mg L^{-1}) a título de comparação do efeito dessas concentrações no processo de coagulação, com concentrações variadas de LAS (0 a 300 mg L^{-1}), testadas por diferentes valores de pHs (4,0; 7,0; 10,0), assim como mostra a Figura 4.3 que representa o fluxograma do ensaio feito para 50 mg L^{-1} de NP ZnO, sendo o mesmo processo aplicado para o ensaio de 100 mg L^{-1} . Ao todo foram 72 condições de ensaio de coagulação.

Figura 4.3 – Fluxograma do ensaio de coagulação química para 50 mg L^{-1} de NP de ZnO



A dosagem ótima para ambos os coagulantes, FeCl_3 e tanino, foi determinada na faixa entre 0 a 10 mg L^{-1} e as soluções tiveram seu pH ajustado utilizando HCl (0,1M), NaOH (0,1M).

Após o preparo das amostras, antes de iniciar o processo de coagulação, alíquotas de 3mL foram coletadas de seus respectivos jarros e foi realizada a leitura da absorbância inicial das NP no

espectrofotômetro, usando o comprimento de onda de 378 nm, como descrito previamente na seção 4.3.

Os ensaios de *jar test* foram divididos em três fases: (1) mistura rápida, a fim de iniciar a coagulação, durante 2 min a 200 rpm, (2) mistura lenta, etapa para promover o encontro das partículas desestabilizadas, durante 20 min a 40 rpm e (3) sedimentação por 30 min (KHAN *et al*, 2018; KHAN *et al*, 2019).

Posteriormente a sedimentação, alíquotas de 3mL foram novamente coletadas com a finalidade de leitura da absorbância final das NP. Em seguida foi calculada a eficiência de remoção conforme a Equação 3.

$$\text{Eficiência de remoção (\%)} = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad (3)$$

Onde, C_o é a absorbância inicial e C_f é a absorbância final.

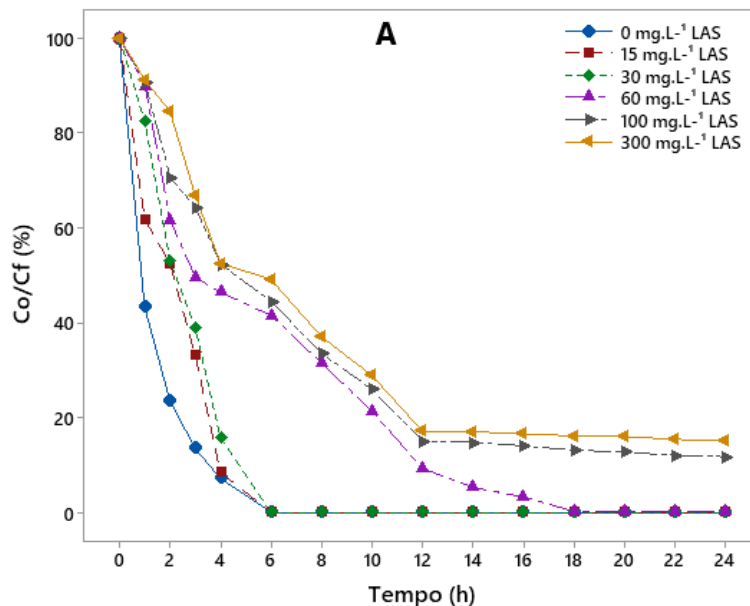
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

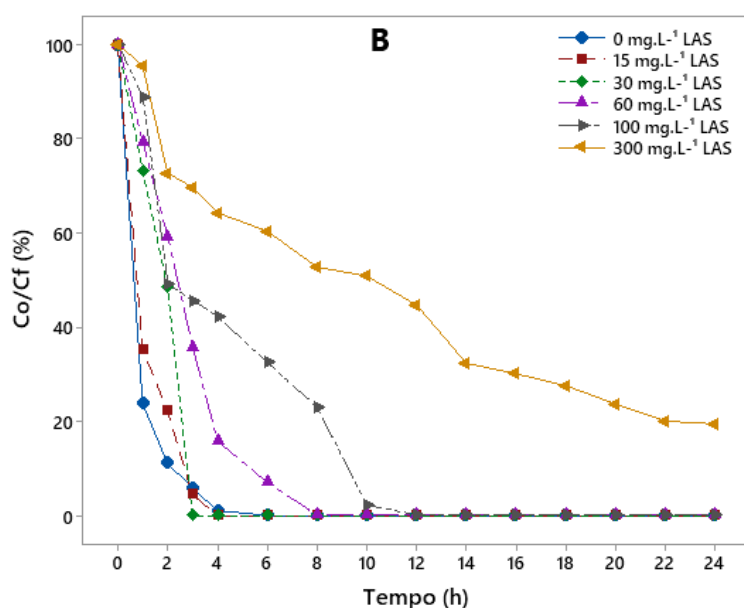
5.1 EFEITO DO SURFACTANTE NA AGREGAÇÃO E SEDIMENTAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO

A influência das diferentes concentrações do LAS sob duas concentrações distintas das NP ZnO foi observada com um espectrofotômetro durante 24h e está apresentada na Figura 5.1.

Como pode observar na Figura 5.1 (A, B), os ensaios que não possuem a presença do surfactante apresentou uma redução de mais de 50% dos agregados de ZnO logo na primeira hora do ensaio. Essa rápida aglomeração coincide com resultados em trabalhos anteriores que indicaram que é comum que as nanopartículas quando hidratadas, se aglomerem e formem flocos que se sedimentam em maior velocidade, uma vez que se movimentam de forma rápida e aleatória devido ao efeito do movimento browniano (LI *et al*, 2017; ZHOU e KELLER, 2010; DALTIM, 2011).

Figura 5.1 – Efeito do surfactante na sedimentação dos agregados de óxido de zinco: (a) 50 mg L⁻¹ NP ZnO; (b) 100 mg L⁻¹ NP ZnO





No entanto, quando o surfactante é adicionado na amostra, já é possível observar que a taxa de sedimentação das nanopartículas diminui a medida em que a concentração do LAS aumenta. Sendo o resultado ainda mais expressivo nas concentrações de 300 mg L⁻¹ do surfactante, quando comparado com as amostras em que ele está ausente.

A Figura 5.1 (A,B) claramente exhibe o comportamento tardio da sedimentação dessas nanopartículas quando em presença de 300 mg L⁻¹ de LAS, sendo que no final das 24h mais de 15% das NP ZnO estavam em suspensão.

Os surfactantes aniônicos, devido a presença de grupos iônicos, têm maior possibilidade de estabilizar uma suspensão contendo nanopartículas, uma vez que quando adsorvidos nas nanopartículas, eles podem alterar suas interações eletrostáticas, estéricas e hidrofóbicas, dispersando e estabilizando as mesmas (LI *et al.*, 2017; KHAN *et al.*, 2019).

Li *et al.* (2017) concluem que os surfactantes aniônicos aumentaram a força repulsiva entre as nanopartículas de TiO₂, diminuindo o tamanho do agregado e aumentando a estabilidade desses nanomateriais em águas naturais.

Ainda na Figura 5.1, pode-se observar que nas amostras contendo 100 mg L⁻¹ das nanopartículas de ZnO, a taxa de sedimentação em relação ao tempo é maior quando comparada as amostras de 50 mg L⁻¹ das mesmas. Isso se explica ao fato que o aumento da concentração das NP ZnO, consequentemente aumenta as forças iônicas, facilitando sua agregação e consequentemente sua sedimentação, devido à tendência de agregação mediante as forças eletrostática, estérica e de Van Der Waals (GODINEZ E DARNAULT, 2011; DICKSON *et al.*, 2012).

O experimento apresentado na Figura 5.1 (B), de 300 mg L⁻¹ de LAS possui um comportamento distinto aos demais, posto que o aumento da concentração das nanopartículas de óxido de zinco e do surfactante, aumentaram a estabilidade da suspensão e como resultado impediu o processo de sedimentação, confirmando o estudo em que Xuankun Li (2017) afirma que grupos funcionais presentes em surfactantes podem ser absorvidos na superfície das NP ZnO e dificultar o fenômeno da sedimentação, pois altera suas propriedades físico-químicas, aumentando a estabilidade das NP ZnO no meio aquoso.

5.1.1 Impacto do LAS na cinética de agregação das NP ZnO

As Figuras 5.2 e 5.3 apresentam os perfis de sedimentação de duas matrizes aquosas de NP ZnO com diferentes concentrações de LAS ao longo do tempo. Os valores do coeficiente de cinética k (h⁻¹) e a correlação do coeficiente (R^2) avaliada pelo modelo, estão resumidos na Tabela 5.1.

Figura 5.2 – Perfis de decaimento das NP ZnO (50 mg L⁻¹) para as concentrações de LAS de 0, 15, 30, 60, 100 e 300 mg/L, para A, B, C, D, E, F respectivamente.

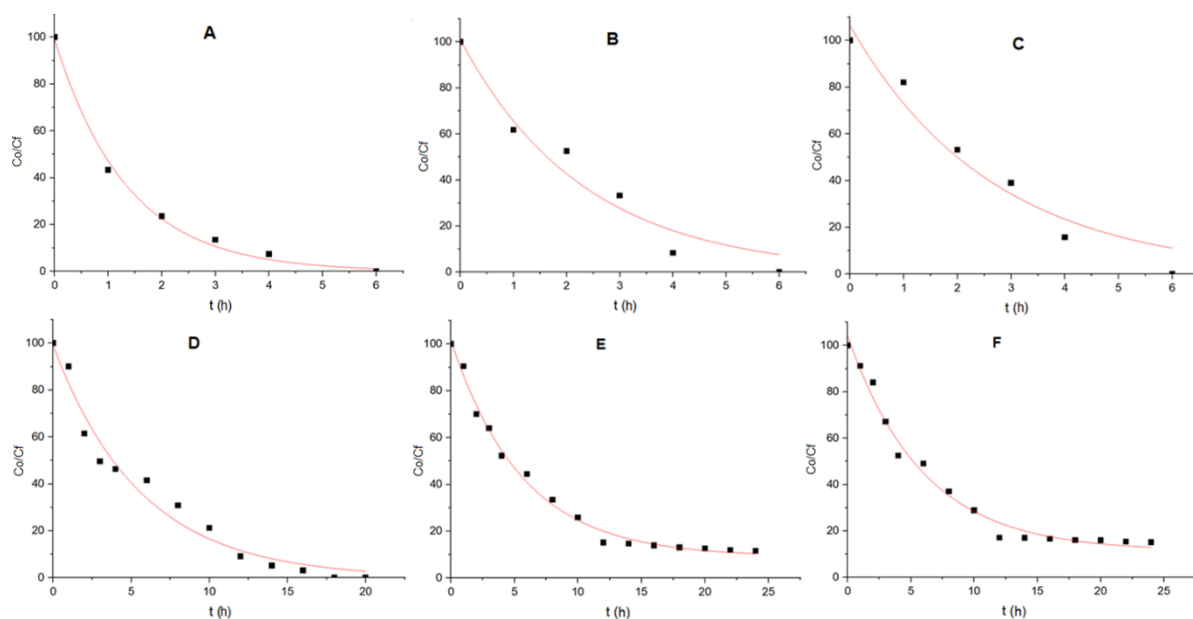


Figura 5.3 – Perfis de decaimento das NP ZnO (100 mg L⁻¹) para as concentrações de LAS de 0, 15, 30, 60, 100 e 300 mg/L, para G, H, I, J, K, L respectivamente.

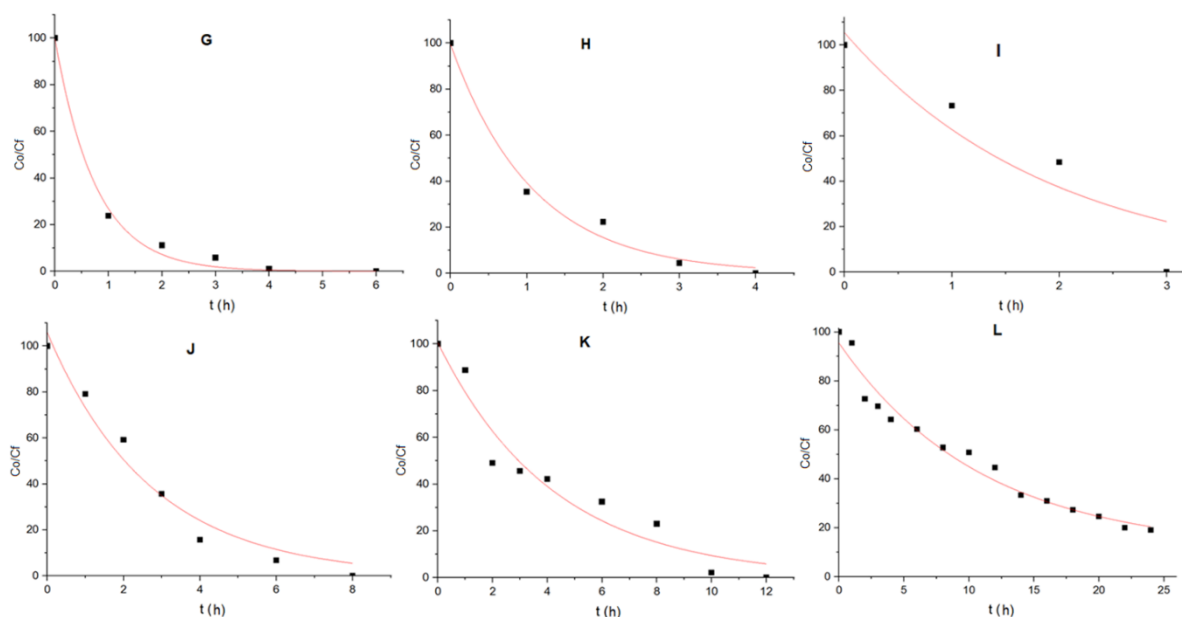


Tabela 5.1 – Parâmetros de ajuste da equação de pseudo primeira ordem para todas as dispersões calculadas a partir dos perfis de sedimentação experimental.

Amostra	Concentração NP ZnO (mg L ⁻¹)	Concentração LAS (mg L ⁻¹)	Equação	Concentração Residual (mg L ⁻¹)	k (min ⁻¹)	R ²
A	50	0	$C = Co e^{-k.t}$		$7,4 \times 10^{-1}$	0,99543
B	50	15	$C = Co e^{-k.t}$		$4,3 \times 10^{-1}$	0,95679
C	50	30	$C = Co e^{-k.t}$		$3,8 \times 10^{-1}$	0,95387
D	50	60	$C = Co e^{-k.t}$		$1,8 \times 10^{-1}$	0,97319
E	50	100	$C = Cr + (Co - Cr).e^{-k.t}$	9,06	$1,8 \times 10^{-1}$	0,99317
F	50	300	$C = Cr + (Co - Cr).e^{-k.t}$	11,29	$1,7 \times 10^{-1}$	0,98640
G	100	0	$C = Co e^{-k.t}$		$1,3 \times 10^1$	0,99461
H	100	15	$C = Co e^{-k.t}$		$9,3 \times 10^{-1}$	0,98412
I	100	30	$C = Co e^{-k.t}$		$5,2 \times 10^{-1}$	0,86064
J	100	60	$C = Co e^{-k.t}$		$3,7 \times 10^{-1}$	0,96951
K	100	100	$C = Co e^{-k.t}$		$2,3 \times 10^{-1}$	0,94543
L	100	300	$C = Cr + (Co - Cr).e^{-k.t}$	10,90	$0,9 \times 10^{-1}$	0,97001

Como pode observar, para as duas concentrações das NP ZnO sem a presença do surfactante, apresentadas nas Figuras 5.2 (A) e 5.3 (G), ocorreu uma maior taxa de agregação e sedimentação e um melhor resultado do R².

Já foi relatado que as nanopartículas de TiO₂ em águas ambientais reais, sob concentrações de 200 mg L⁻¹, tiveram aproximadamente 80% de suas partículas sedimentadas após 2 h de experimento. Isso se deu devido ao aumento da taxa de agregação e da probabilidade de colisões entre as partículas, confirmando relatos de que as NP ZnO possuem uma forte tendência de

aglomeração e rápida sedimentação no ambiente aquático (DICKSON *et al.*, 2012; KELLER *et al.*, 2010; KHAN *et al.*, 2019).

Em contrapartida, alguns estudos comprovam que fatores como variações no pH, presença de matéria orgânica natural, força iônica, surfactantes entre outros, são capazes de reduzir de maneira significativa sua aglomeração e sedimentação, alterando a solubilidade, adsorção eletrostática e espessura da dupla camada elétrica, tendendo a estabilidade entre as nanopartículas (BRUNELLI *et al.*, 2013; KHAN *et al.*, 2018; KELLER *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2020).

Dickson e colaboradores (2012) explicam que os surfactantes podem ser aplicados como modificadores de nanopartículas e dado as suas propriedades, eles alteram a superfície das nanopartículas evitando assim a agregação e por conseguinte aumentado sua estabilidade.

Em seu estudo, Khan e sua equipe (2019) demonstraram que os surfactantes aniônicos, em concentração de até 5 mg L⁻¹ levaram a estabilização eletrostática das nanopartículas.

Itzel Godinez e colaboradores (2011), em seu trabalho com nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂), demonstraram que o tamanho dos agregados de TiO₂ em dispersões contendo surfactante foram menores, posto que ao absorverem na superfície das NP TiO₂, os surfactantes causaram repulsão elétrica entre os nanoagregados, impedindo mais agregação e o aumento no tamanho das partículas.

Nas amostras com 50 mg L⁻¹ das nanopartículas, é possível observar o retardamento de sua sedimentação quando sob concentrações do LAS a partir de 60 mg L⁻¹, chegando a apresentar 46% das suas partículas em suspensão em 4 h de experimento (Figura 5.2 D).

Comportamento semelhante ocorre para as amostras com 100 mg L⁻¹ das NP ZnO, uma vez que a presença do surfactante influenciou em uma baixa velocidade de sedimentação, chegando a apresentar 19% das suas partículas no final do ensaio (Figura 5.3 L). Sendo assim, para as duas concentrações das NP ZnO, a taxa de sedimentação foi inversamente proporcional as concentrações do surfactante, sendo bastante expressiva sua influência já nas primeiras 4 h de ensaio.

Allen *et al.* (2014) e Allen *et al.* (2015), tem modelado a sedimentação de sólidos usando equações de decaimento de primeira ordem ao estudar o comportamento de sedimentos em sistemas de drenagem urbana (2014) e em áreas alagadas (2015). Eles concluíram que o uso da

constante de decaimento de primeira ordem k é um parâmetro efetivo para estudar em detalhe o comportamento da sedimentação de sólidos.

Em seu trabalho Li *et al.* (2017) relataram em experimentos que o aumento da concentração do surfactante gera nas nanopartículas de dióxido de titânio, uma força repulsiva. Dessa forma, essa ferramenta também foi aplicada para analisar o efeito do LAS sobre a coagulação e sedimentação das NP de ZnO conforme mostrado nas Figuras 5.4 e 5.5.

Figura 5.4 – Variação do coeficiente cinético k em função da concentração de LAS para os ensaios em que a concentração de NP de ZnO era igual a 50 mg L⁻¹.

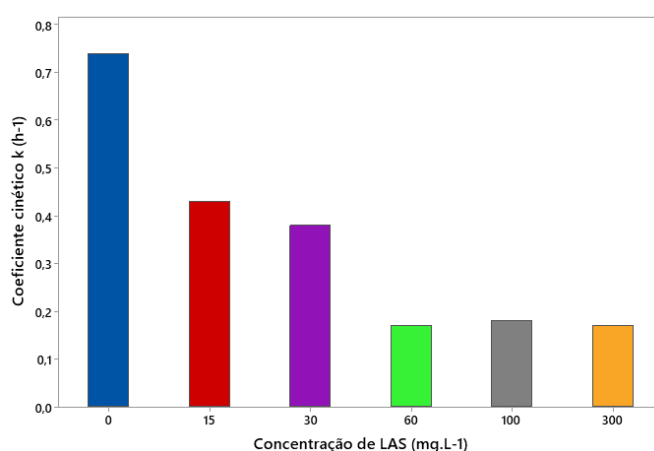
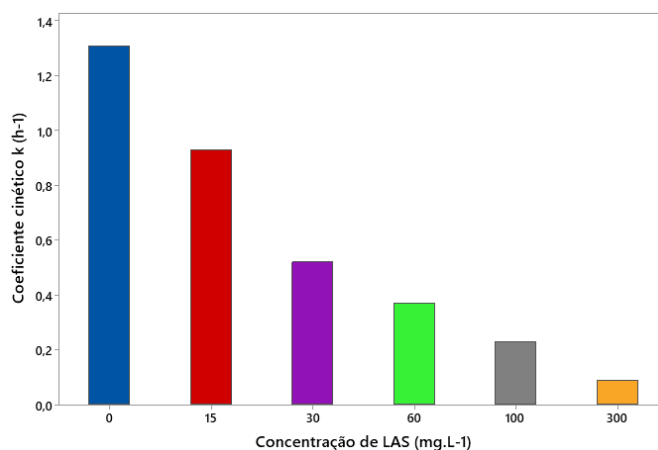


Figura 5.5 – Variação do coeficiente cinético k em função da concentração de LAS para os ensaios em que a concentração de NP de ZnO era igual a 100 mg L⁻¹.



As Figuras 5.4 e 5.5 demonstraram que em ambas as amostras das NP ZnO, a presença do surfactante LAS influenciou na diminuição do coeficiente cinético k , notavelmente, a medida em que a concentração do surfactante aumenta, ocorre a diminuição do coeficiente k .

O resultado foi coerente com estudo anterior, em que a taxa de sedimentação de nanopartículas de TiO₂ foi menor na presença de surfactantes (LI *et al.*, 2017; KHAN *et al.*, 2018), sendo assim,

consequentemente a influência do LAS agregação e sedimentação das nanopartículas de ZnO irá afetar o processo de coagulação química e remoção das mesmas.

Pode-se notar, também, que na Figura 5.4, nas qual é apresentado os experimentos com 50 mg L⁻¹ das NP ZnO, que houve um residual de suas nanopartículas quando em concentrações de LAS entre 100 e 300 mg L⁻¹ e que mais de 15% de suas NP ZnO não foram sedimentadas até o final do experimento.

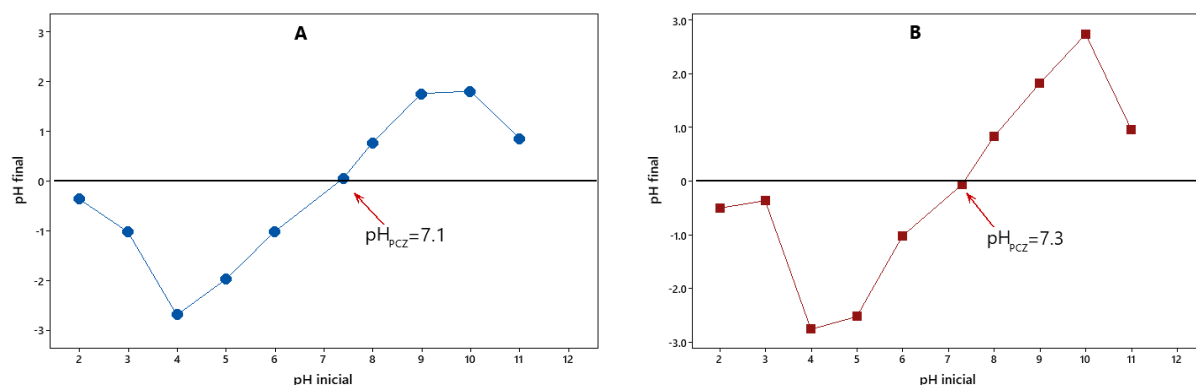
Semelhantemente ocorreu nas amostras de 100 mg L⁻¹ de NP ZnO, Figura 5.5, visto que sob a presença de 300 mg L⁻¹ do surfactante, pode-se observar uma concentração residual de 19% das NP ZnO nas 24h do final do experimento.

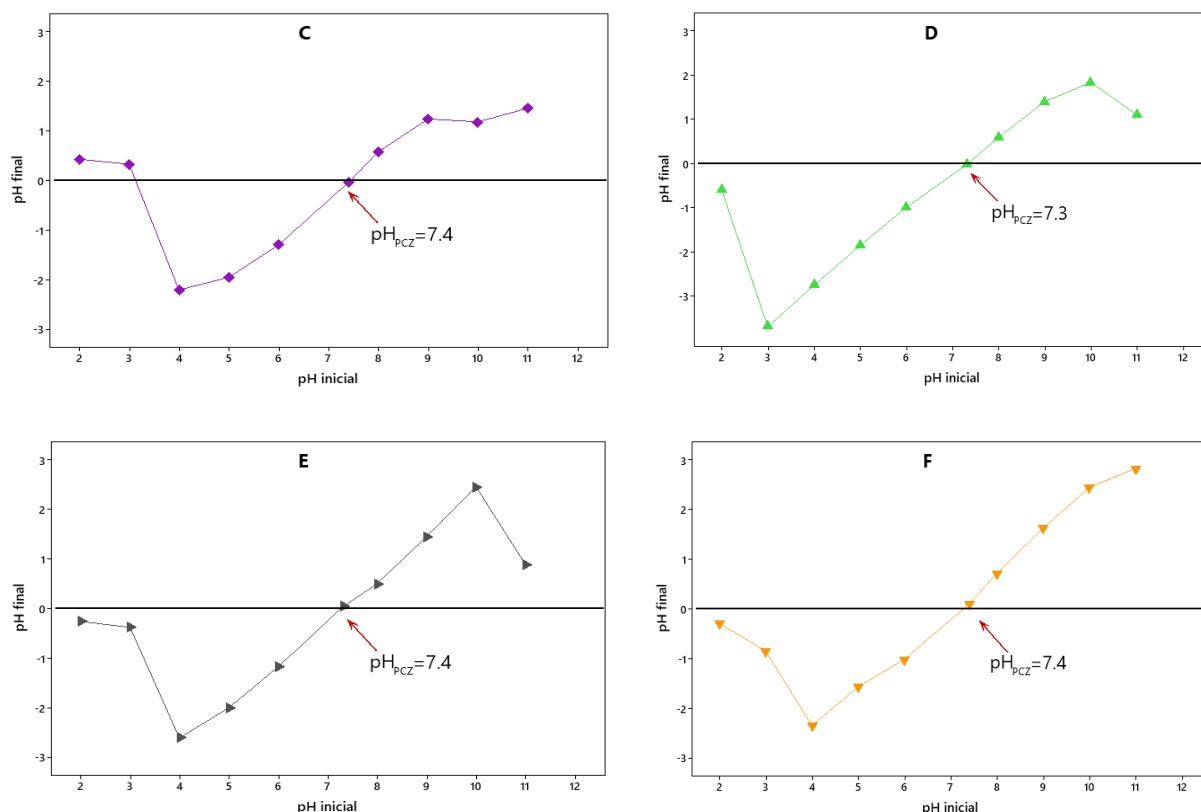
5.2 EFEITO DO LAS NO VALOR DO PCZ

As forças eletrostáticas e o controle do pH são dois importantes fatores que afetam significativamente a agregação e estabilidade de um sistema aquoso disperso, porquanto o controle do pH foi utilizado para influenciar a carga superficial das nanopartículas, posto isso, o ponto de carga zero irá representar o estado elétrico da superfície das NP ZnO em solução (GODINEZ e DARNAULT, 2011; TRAN *et al*, 2017; ZYOUD *et al*, 2019).

A Figura 5.6 apresenta a influência das concentrações do surfactante LAS em relação ao PCZ das NP ZnO e foi determinado pela variação entre o pH da suspensão inicial e o final (desvio do pH) quando este tende a zero (TRAN *et al.*, 2017).

Figura 5.6 – Efeito da influência do surfactante LAS no PCZ das NP ZnO: (a) amostra sem a presença de LAS; (b) 15 mg L⁻¹ LAS; (c) 30 mg L⁻¹ LAS; (d) 60 mg L⁻¹ LAS; (e) 100 mg L⁻¹ LAS; (f) 300 mg L⁻¹ LAS.





Como apresentado na Figura 5.6 o efeito do pH está relacionado ao pH_{PCZ} das nanopartículas, sem a influência do surfactante aniônico, que por sua vez apresentaram um pH_{PCZ} de 7,1 (Figura 5.6 A).

De acordo com os resultados obtidos no experimento, quando em valores de $pH < 7,1$, as NP ZnO apresentam carga superficial positiva, em que a carga positiva superficial aumenta à medida em que o pH diminui. O inverso ocorre quando o $pH > 7,1$, posto que em valores de pH superiores, as NP ZnO apresentam carga negativa, onde a densidade da superfície da carga negativa aumenta com o aumento do pH (ALI *et al.*, 2017; ILLES e TOMBACZ, 2006; TRAN *et al.*, 2017).

Apesar de não haver um aumento significativo do PCZ na presença do LAS, todas as curvas tenderam ligeiramente para cima, apresentando PCZ mais altos, variando entre 7,3 (Figura 5.6 B) para concentrações de 15 mg L^{-1} do surfactante e 7,4 para concentrações de 300 mg L^{-1} do mesmo.

Guzman *et al.* (2006) apresentaram que o pH_{PCZ} pode ser modificado por interação entre as NP TiO_2 , ou seja, essas nanopartículas se agregaram pelo efeito Browniano e se tornaram maiores, exibindo um pH_{PCZ} mais alto.

Outro estudo recente mostra que, as nanopartículas de magnetita foram estabilizadas pela adição de um surfactante (hidróxido de tetrametilamônio), em concentração de $0,0093 \text{ mg L}^{-1}$, apresentando que as moléculas de surfactante aderiram à superfície das NP de magnetita e as revestiram com ânions hidróxido, que atraem cátions tetrametilamônio, formando uma camada difusa ao redor de cada partícula e criando repulsão entre as partículas (HU *et al.*, 2017).

Godinez e Darnault (2011), explicam que as forças de repulsão eletrostática e estérica inibem a agregação e fixação de partículas nas superfícies de grãos. No pH_{PCZ} , a ionização da superfície das nanopartículas é suprimida, limitando as forças repulsivas entre as nanopartículas, permitindo a formação de agregados, mas como as micelas dos surfactantes adsorvidas na superfície da nanopartícula fornecem uma repulsão estérica entre elas, consequentemente haverá uma estabilização, diminuindo a agregação.

Guzman e colaboradores (2006), relataram que mais de 80% das nanopartículas de TiO_2 suspensas eram móveis em micro canais na faixa de pH de 1 a 12, exceto onde o pH estava próximo da mudança do ponto de carga zero para o TiO_2 (pH_{PCZ}), ou seja, a maior estabilidade das suspensões de TiO_2 resultou em uma maior mobilidade do mesmo através das camadas do solo.

Sendo assim, o presente estudo atende à expectativa de que o surfactante aniônico LAS, influência na alteração, mesmo que em pequena escala, no pH_{PCZ} das nanopartículas ZnO .

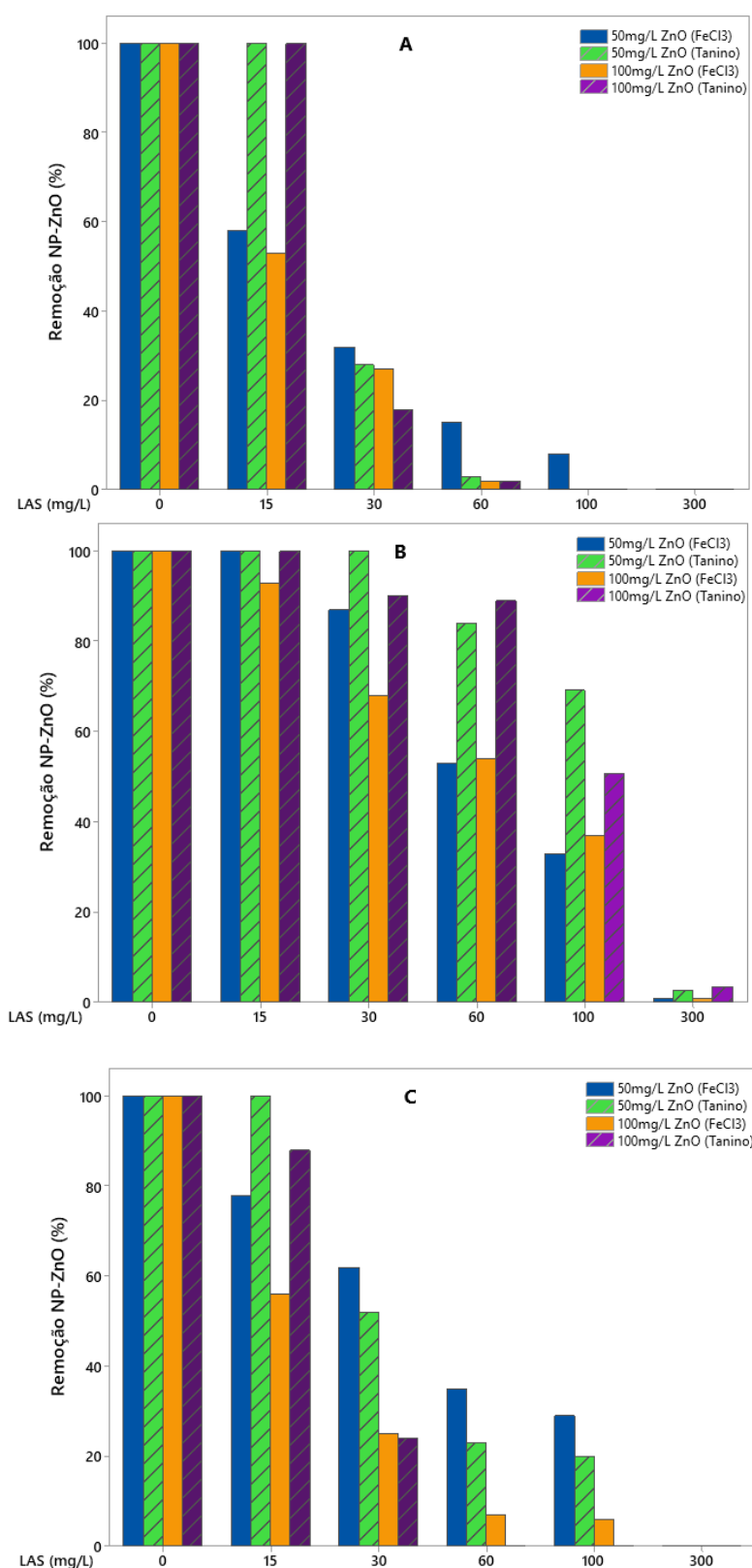
5.3 INFLUÊNCIA DO LAS NA COAGULAÇÃO QUÍMICA

A Figura 5.7 apresenta a eficiência de remoção das NP ZnO no ensaio da coagulação química com variação de pH, utilizando cloreto férrico e tanino como coagulante. O resultado foi obtido a fim melhorar as características de sedimentação das NP ZnO presentes na solução, devido a introdução de coagulantes.

Nessas condições, esperava-se que elas ficassem menos carregadas eletricamente e aumentasse a tendência a floculação, ou conforme o mecanismo de varredura, fossem arrastadas até o fundo do jarro pelos precipitados químicos.

Em suma, a concentração em solução de 50 mg L^{-1} e 100 mg L^{-1} de NP ZnO para as amostras ausentes de LAS (0 mg L^{-1}) obteve resultados satisfatórios, posto que ocorreu 100% de remoção das nanopartículas independentemente do valor o pH (Figura 5.7 A,B,C).

Figura 5.7 – Efeito do LAS no desempenho da coagulação química das NP ZnO sob diferentes pH e utilizando cloreto férrico e tanino como coagulante: (a) pH 4.0; (b) pH 7.0; (c) pH 10.0



Como o pH 7 estava muito próximo do pH_{PCZ} (~ 7.1) das NP ZnO, possibilitou que a carga superficial dessas nanopartículas diminuísse em pH 7.0, reduzindo a força repulsiva eletrostática entre as elas, favorecendo, portanto, a agregação das NP ZnO em suspensão. Alguns autores

D. B. V. GUIMARÃES

relataram em seus trabalhos que a ação de neutralização das cargas com o pH próximo ou semelhante ao pH_{PCZ} , tem papel fundamental no processo de coagulação da mistura (KHAN *et al*, 2018; GODINEZ e DARNAULT, 2011; ZHOU e KELLER, 2010; KHAN *et al*, 2019; DICKSON *et al*, 2012).

Ambos coagulantes apresentaram remoção mais significativa quando trabalhados em pH 7,0, sendo que o tanino (coagulante orgânico) apresentou melhores resultados em relação ao cloreto férrico (inorgânico), e pode ser objeto de estudos futuros para utilização do tanino em escala real para o processo de coagulação química, visto que ele entra como alternativa orgânica favorável ao meio ambiente (HAMEED *et al* 2018; ABIDIN *et al* 2013; ALJUBOORI *et al* 2014; BRUNELLI *et al*, 2013).

Como também pode se observar na Figura 5.7 (A,B,C) que a adição do surfactante LAS na amostra reduziu as taxas de remoção das NP ZnO e a medida em que essa concentração aumenta, ocorre uma redução significativa de maneira bastante notável em concentrações a partir de 100 mg L⁻¹ chegando, em alguns casos, a ter 100% das NP ZnO em suspensão após o ensaio. Khan (2018) e Li (2017) relatam que altas concentrações de surfactante aniônico retardam a agregação e sedimentação das nanopartículas, dado sua forte capacidade de sorção nas mesmas.

Brunelli e colaboradores (2013) explicam que as nanopartículas permanecem em suspensão devido ao forte impedimento estérico (quando a adsorção de moléculas na superfície formam uma espécie de capa protetora, impedindo as partículas de se aproximarem suficientemente para que as forças atrativas de Van Der Waals atuem), gerado pelas moléculas do surfactante aniônico, restringindo a agregação das nanopartículas e consequentemente a formação de flocos.

6 CONCLUSÃO

Neste estudo, foi feita a análise da influência do surfactante aniônico alquilbenzeno sulfonato linear (LAS) no comportamento de agregação, sedimentação, ponto de carga zero e coagulação das nanopartículas de óxido de zinco (NP ZnO). A presença do LAS afetou o comportamento de agregação e sedimentação das NP ZnO, com uma diferença mais notável em concentrações acima de 100 mg L^{-1} , posto que aproximadamente 20% das NP ZnO, sob concentração de 300 mg L^{-1} LAS, ainda estavam em suspensão, depois do período do ensaio de 24h. O surfactante não apresentou influência significativa no ponto de carga zero das NP ZnO, mesmo sob concentrações acima de 60 mg L^{-1} . A presença do LAS exibiu um efeito pronunciado no retardamento da agregação e sedimentação das nanopartículas, dificultando o processo de coagulação química. Concentrações de LAS acima 100 mg L^{-1} afetaram a remoção das NP ZnO, sendo as concentrações de 300 mg L^{-1} com efeito mais pronunciado por não atingirem eficiência de remoção abaixo dos 5%, mesmo sob diferentes pH e diferentes coagulantes. Podendo concluir que a presença do LAS influencia na eficiência do processo de coagulação química para remoção das NP ZnO. Ambos coagulantes, cloreto férrico e tanino, apresentaram melhores resultados em pH 7.0, visto que é um valor bastante aproximado do $\text{pH}_{\text{PCZ}}(\sim 7.1)$, portanto facilitando a formação de agregados. Sendo assim, os surfactantes podem alterar significativamente o transporte e destino das NP ZnO no ambiente, assim como sua interação com contaminantes presentes no mesmo.

7 SUGESTÃO

Pesquisas futuras e esforços devem concentrar em utilizar as NP ZnO acoplado com luz UV, no processo oxidativo avançado, para remoção do surfactante aniônico LAS.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIDIN, Z. Z.; SHAMSUDIN, N. S. M.; MADEHI, N.; SOBRI, S.; Optimisation of a method to extract the active coagulant agent from *Jatropha curcas* seeds for use in turbidity removal. **Ind. Crops Prod.** v 41, p. 319-323, 2013.
- ALI, S. B.; JAOUALI, I.; NAJAR, S. S.; OUEDERNI, A. Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. **Water Research**, v 120, p. 88-116, 2017.
- ALLEN, D.; ARTHUR, S.; HAYNES, H. First order decay estimation of SuDS pollutant removal rates. In: 2ND INFRASTRUCTURE AND ENVIRONMENT SCOTLAND POSTGRADUATE CONFERENCE, 2014, Edinburgh. **The University of Edinburgh**, Edinburgh, 2014, p. 1-6.
- ALLEN, D.; OLIVE, V.; ARTHUR, S.; HAYNES, H. Urban Sediment Transport through an Established Vegetated Swale: Long Term Treatment Efficiencies and Deposition. **Water**, v 7, p. 1046-1067, 2015.
- ALJUBOORI, A. H. R.; UEMURA, Y.; OSMAN, N. B.; YUSUP, S.; Production of a biofloculant from *Aspergillus Niger* using palm oil mill effluent as carbon source. **Bioresour. Technol.** v 171, p. 66-70, 2014.
- ALOUI, F.; KCHAOU, S.; SAYADI, S. Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability. **Journal of Hazardous Materials**, v 164, p. 353-359, 2009.
- AMIRKHANLOU, S.; KETABCHI, M.; PARVIN, N. Nanocrystalline/nanoparticle ZnO synthesized by high energy ball milling process. **Materials Letters**, v 86, p. 122-124, 2012.
- ARDIZZONE, S. G. S.; TRASATTI, S. The point of zero charge of CO_3O_4 prepared by Thermal decomposition of basic cobalto Carbonate. **Electrochimica Acta**, v 40, n 16, p. 2683-2686, 1995.
- ASTM: American Society for Testing and Materials. **ASTM D 2035**: Standard Practice for Coagulation-Flocculation Jar Test of Water, 2008.
- BABAEI, F.; EHRAMPOUSH M. H.; ESLAMI, H.; GHANEIAN, M. T.; FALLAHZADEH, H.; TALEBI P., FARD R. F.; EBRAHIMI A. A. Removal of linear alkylbenzene sulfonate and turbidity from greywater by a hybrid multi-layer slow sand filter microfiltration ultrafiltration system. **Journal of Cleaner Production**, v 211, p. 922-931, 2019.
- BABAJANI, N.; JAMSHIDI, S. Investigation of photocatalytic malachite green degradation by iridium doped zinc oxide nanoparticles: Application of response surface methodology. **Journal of Alloys and Compounds**, v 782, p. 533-544, 2019.
- BARNES, K. K.; KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; ZAUGG, S. D.; MEYER, M. T.; BARBER, L. B. A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — I) Groundwater. **Science of The Total Environment**, v 402, n. 2-3, p. 192-200, 2008.
- BELANGER, S. E.; BRILL, J. L.; RAWLINGS, J. M.; PRICE, B. B. Development of acute toxicity quantitative structure activity relationships (QSAR) and their use in linear alkylbenzene sulfonate species sensitivity distributions. **Chemosphere**, v 155, p. 18-27, 2016.
- BERNA, J. L.; CASSANI, G.; HAGER, D.; REHMAN, N.; LÓPEZ, I.; SCHOWANEK, D.; STEBER, J.; TAEGER, K.; WIND, T. Anaerobic Biodegradation of Surfactants: Scientific Review. **Tenside Surfactants Detergents**, v 44, n. 6, p. 312-347, 2007.

- BHADANI, A.; KAFLE, A.; OGURA, T.; AKAMATSU, M.; SAKAI, K.; SAKAI, H.; ABE, M. Phase Behavior of Ester Based Anionic Surfactants: Sodium Alkyl Sulfoacetates. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v 58, p. 6235-6242, 2019.
- BHARAT, T. C.; SHUBHAM; MONDAL, S.; GUPTA, H. S.; SINGH, P. K.; DAS, A. K. Synthesis of Doped Zinc Oxide Nanoparticles: A Review. **Materials Today: Proceedings**, v 11, p. 767-775, 2019.
- BIZUKOJC, E. L.; BIZUKOJC, M. Digital image analysis to estimate the influence of sodium dodecyl sulphate on activated sludge flocs. **Process Biochemistry**, v 40, p. 2067–2072, 2005.
- BOLUDA-BOTELLA, N.; LEÓN, V. M.; CASES, V.; GOMIS, V.; PRATS, D. Fate of linear alkylbenzenesulfonate in agricultural soil columns during inflow of surfactant pulses. **Journal of Hydrology**, v 395, p. 141-152, 2010.
- BRATBY, J. Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment. **IWA**, v 3, p. 50-68, 2006.
- BRAYNER, R.; ILIOU, R. F.; BRIVOIS, N.; DJEDIAT, S.; BENEDETTI, M. F.; FIEVET, F. Toxicological Impact Studies Based on Escherichia coli Bacteria in Ultrafine ZnO Nanoparticles Colloidal Medium. **Nano Lett.**, v. 6, n. 4, p. 866-870, 2006.
- BRUNELLI, A.; POJANA, J.; CALLEGARO, S.; MARCOMINI, A. Agglomeration and sedimentation of titanium dioxide nanoparticles (n-TiO₂) in synthetic and real Waters. **J Nanopart Res**, v 15, n. 1684, p. 3-10, 2013.
- CHALEW, T. E. A.; AJMANI, G. S.; HUANG, H.; SCHWAB, K. J. Evaluating nanoparticle breakthrough during drinking water treatment. **Environmental Health Perspectives**, v 121, n. 10, 2013.
- CONAMA: CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 357**. 2005, 27 p.
- CONAMA: CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 430**. 2011, 9 p.
- CSEHATI, T.; FORGACS, E.; OROS, G. Biological activity and environmental impact of anionic surfactants. **Environment International**, v 28, p. 337-348, 2002.
- DALTIN, Decio. **Tensoativos: Química, propriedades e aplicações**. 5. ed. São Paulo: Blucher, 2011. 327 p.
- DARVISHI, E.; KAHIRIZI, D.; ARKAN, E. Comparison of different properties of zinc oxide nanoparticles synthesized by the green (using Juglans regia L. leaf extract) and chemical methods. **Journal of Molecular Liquids**, v 286, p. 1-7, 2019.
- DELEU, M.; PAQUOT M. From renewable vegetables resources to microorganisms: new trends in surfactants. **C. R. Chimie**, v 7, p. 641–646, 2004.
- DERESZEWSKA, A.; CYTAWA, S.; WANDZEL, R. T.; MEDRZYCKA, K. The Effect of Anionic Surfactant Concentration on Activated Sludge Condition and Phosphate Release in Biological Treatment Plant. **Pol. J. Environ. Stud**, v 24, n. 1, p. 83-91, 2015.
- DEWIL, R.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I.; RODRIGO, M. A. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v 195, p. 93-99, 2017.
- DI BERNARDO, L. Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. Vol. I. Rio de Janeiro: **ABES**, 1993.
- DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO A. D. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 2 ed. São Paulo: Rima Editora, 2005, 792 p.

- DIAS, S. C.; OLIVEIRA, L. F. Surfactantes sintéticos e biossurfactantes: vantagens e desvantagens. **Química Nova**, v 39, n. 3, p. 228-236, 2017.
- DICKSON, D. A.; LIU, G. A.; LI, C. B.; TACHIEV, G. C.; CAI, Y. Dispersion and stability of bare hematite nanoparticles: Effect of dispersion tools, nanoparticle concentration, humic acid and ionic strength. **Science of the Total Environment**, v 419, p. 170–177, 2012.
- DJURISIC, A. B.; CHEN, X.; LEUNG, Y. H.; CHING, A. M. ZnO nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of Materials Chemistry**, Japan, v 22, p. 6526-6535, 2012.
- DONOVAN, A. R.; ADAMS, C. D.; MA, Y.; STEPHAN, C.; EICHHOLZ, T.; SHI, H. Detection of zinc oxide and cerium dioxide nanoparticles during drinking water treatment by rapid single particle ICP-MS methods. **Anal Bioanal Chem**, v 408, p. 5137–5145, 2016.
- DOWLING, A.; CLIFT, R.; GROBERT, N.; HUTTON, D.; OLIVER, R.; O'NEILL, O. Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties. London: **The Royal Society & The Royal Academy of Engineering**, 2004.
- ESLAMI, H.; HEMATABADI, P. T.; GHELMANI, S. V.; VAZIRI, A. S.; DERA KHSHAN, Z. The Performance of Advanced Sequencing Batch Reactor in Wastewater Treatment Plant to Remove Organic Materials and Linear Alkyl Benzene Sulfonates. **Jundishapur J Health Sci**, v 7, p. 33-39, 2015.
- ESLAMI, H.; HASHEMIB, H.; FALLAHZADEHC, R. A.; KHOSRAVID, K. R.; FARDE, R. F.; EBRAHIMIC, A. A. Effect of organic loading rates on biogas production and anaerobic biodegradation of composting leachate in the anaerobic series bioreactors. **Ecological Engineering**, v 110, p. 165-171, 2018.
- GAGNE, F.; AUCLAIR, J.; TURCOTTE, P.; GAGNON, C.; PEYROT, C.; WILKINSON, K. The influence of surface waters on the bioavailability and toxicity of zinc oxide nanoparticles in freshwater mussels. **Comparative Biochemistry and Physiology**, v 2019, p.1-11, 2019.
- GARCIA, M. T.; CAMPOS, E.; SANCHEZ, J. L.; RIBOSA, I. Effect of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) on the anaerobic digestion of sewage sludge. **Water Research**, v 40, p. 2958– 2964, 2006.
- GARCIA, M. T.; CAMPOS, E.; MARSAL, A.; RIBOSA, I. Biodegradability and toxicity of sulphonate-based surfactants in aerobic and anaerobic aquatic environments. **Water research**, v 43, p. 295–302, 2009.
- GAUTAM, P. K.; GAUTAM, R. K.; RAI, R.; PANDEY J. D. Thermodynamic and transport properties of sodium dodecylbenzenesulphonate (SDBS) in aqueous medium over the temperature range 298.15 K to 333.15 K. **Journal of Molecular Liquids**, Netherlands, v 191, p. 107-110, 2014.
- GIACOMNI, F.; MENEGAZZO, M. A. D.; SILVA, M. G.; SILVA, A. B.; BARROS, M. A. S. D. Importância da determinação do ponto de carga zero como característica de tingimento de fibras proteicas. *Revista Matéria*, v 22, n. 2, p. 1-9, 2017.
- GODINEZ, I. G.; DARNAULT, C. J. G. Aggregation and transport of nano-TiO₂ in saturated porous media: Effects of pH, surfactants and flow velocity. **Water research**, v 45, P. 839-851, 2011.
- GUAN, R.; YUAN, X.; WU, Z.; WANG, H.; JIANG, L.; LI, Y.; ZENG, G. Functionality of surfactants in waste-activated sludge treatment: A review. **Science of the Total Environment**, v 609, p. 1433–1442, 2017.
- HAMEED, Y. T.; IDRIS, A.; HUSSAIN, S. A.; ABDULLAH, N.; MAN, H. C.; SUJA, F. A tanninebased agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater as a pretreatment

for biofilm process. **Journal of Cleaner Production**, v 182, p. 198-205, 2018.

HANUS, L. H.; HARTZLER, R. U.; WAGNER, N. J. Electrolyte-Induced Aggregation of Acrylic Latex. 1. Dilute Particle Concentrations. **Langmuir**, v 17, p. 3136-3147, 2001.

HARGREAVEE, Tony. **Chemical formulation: an overview of surfactant-based preparations used in everyday life**. 1. ed. Cambridge: Royal Society Chemistry, 2003. 194p.)

HASSAN, N. K.; HASHIM, M. R.; DOURI, Y. A. Morphology and optical investigations of ZnO pyramids and nanoflakes for optoelectronic applications. **Optik**, v 125, p. 2560-2564, 2014.

HEMKER, D. J.; FRANK, C. W. Dynamic Light-Scattering Studies of the Fractal Aggregation of Poly(methacrylic acid) and Polyethylene glycol). **Macromolecules**, v 23, p. 4404-4410, 1990.

HERA: HUMAN AND ENVIRONMENTAL RISK ASSESSMENT ON INGREDIENTS OF HOUSEHOLD CLEANING PRODUCTS. **LAS**. 2013, 101 p.

HEREDIA, J. B.; MARTIN, J. S.; HERNANDEZ, C. S. Anionic Surfactants Removal by Natural Coagulant/Flocculant Products. **Ind. Eng. Chem. Res.** v 48, p. 5085–5092, 2010.

HUANG, X.; GAO, B.; WANG, Y.; YUE, Q.; LI, Q.; ZHANG, Y. Coagulation performance and flocs properties of a new composite coagulant: Polytitanium–silicate–sulfate. **Chemical Engineering Journal**, v 245, p. 173–179, 2014.

HUANG, C. W.; LI, S. W.; LIAO, V. H. C. Chronic ZnO-NPs exposure at environmentally relevant concentrations results in metabolic and locomotive toxicities in *Caenorhabditis elegans*. **Environmental Pollution**, v 220, p. 1456–1464, 2017.

HUANG, C. W.; LI, S. W.; LIAO, V. H. C. Long-term sediment exposure to ZnO nanoparticles induces oxidative stress in *Caenorhabditis elegans*. **Environ. Sci.: Nano**, v 6, p. 2602–2614, 2019.

ILLES, E.; TOMBACZ, E. The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v 295, p. 115–123, 2006.

IRANI, M.; MOHAMMADI, T.; MOHEBBI, S. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue with ZnO Nanoparticles; a Joint Experimental and Theoretical Study. **J. Mex. Chem. Soc.** v 60, p. 218-225, 2016.

IVANKOVIC, Tomislav; HRENOVIC, Jasna. Surfactants In The Environment. **Arh Hig Rada Toksikol**, Croatia, v 61, p. 95-110, 2010.

JENSEN, JOHN. Fate and effects of linear alkylbenzene sulphonates LAS in the terrestrial environment. **The Science of the Total Environment**, v 226, p. 93-111, 1999.

JIANG, S.; WANG, X.; TAN, S.; WANG, X.; WANG, H. Preparation and coagulation performance of hybrid coagulantpolyacrylamide–polymeric aluminum ferric chloride. **J. Appl. Polym.** DOI: 10.1002/APP.46355, 2018.

KELLER, A.; WANG, H.; ZHOU, D.; LENIHAN, H. S.; CHERR, G.; CARDINALE, B. J.; MILLER, R.; JI, Z. Stability and Aggregation of Metal Oxide Nanoparticles in Natural Aqueous Matrices. **Environ. Sci. Technol.**, v 44, p. 1962-1967, 2010.

KHAN, R.; INAM, M. A.; PARK, D. R.; ZAM, S. Z.; SHIN, S.; KHAN, S.; AKRAM, M.; YEOM, I. T. Influence of Organic Ligands on the Colloidal Stability and Removal of ZnO Nanoparticles from Synthetic Waters by Coagulation. **Processes**, v 6, n. 170, doi:10.3390/pr6090170, 2018.

KHAN, R.; INAM, M. A.; IQBAL, M. M.; SHOAIB, M. S.; PARK, D. R.; HOON, K.; SHIN,

D. B. V. GUIMARÃES

- S.; KHAN, S.; YEOM, I. T. Removal of ZnO Nanoparticles from Natural Waters by Coagulation-Flocculation Process: Influence of Surfactant Type on Aggregation, Dissolution and Colloidal Stability. **Sustainability**, v 11, n. 17; doi:10.3390/su11010017, 2019.
- KOSMULSKI, M.; SANELUTA, C. Point of zero charge/isoelectric point of exotic oxides: Ti_2O_3 . **Journal of Colloid and Interface Science**, v 280, p. 544–545, 2004.
- KOSMULSKI, M. 2009. Surface Charging and Points of Zero Charge. **CRC Press**, v 152, 1092 p., 2009.
- KROL, A.; POMASTOWSKI, P.; RAFINSKA, K.; PLUGARU, V. R.; BUSZEWSKI, B. Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism. **Advances in Colloid and Interface Science**, v 249, p. 37–52, 2017.
- LEE, R.; STACK, K.; RICHARDSON, D.; LEWIS, T.; GARNIER, G. Multi-salt coagulation of soft pitch colloids. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v 409, p. 74–80, 2012.
- LI, M.; LIN, D. ZHU, L. Effects of water chemistry on the dissolution of ZnO nanoparticles and their toxicity to Escherichia coli. **Environmental Pollution**, v 173, p. 97-102, 2013.
- LI, X.; YONEDA, M.; SHIMADA, Y.; MATSUI, Y. Effect of surfactants on the aggregation and stability of TiO_2 nanomaterial in environmental aqueous matrices. **Science of the Total Environment**. v 574, p. 176–182, 2017.
- LI, X.; YONEDA, M.; SHIMADA, Y.; MATSUI, Y. Effect of surfactants on the aggregation and sedimentation of zinc oxide nanomaterial in natural water matrices. **Science of the Total Environment**, v 582, p. 581–582, 2017.
- LEON, V. M.; PARRA, A. G.; MAZO, E. G. Biodegradation of Linear Alkylbenzene Sulfonates and Their Degradation Intermediates in Seawater. **Environmental Science & Technology**, Washington, v 38, n. 8, p. 2359-2367, 2004.
- LOPEZ, M.; ROSA, G. L.; VIEZCAS, J. A.; MICHEL, H. C.; BOTEZ, C. E.; VIDEA, J. R.P.; TORRESDEY, J. L. G. Evidence of the Differential Biotransformation and Genotoxicity of ZnO and CeO_2 Nanoparticles on Soybean (Glycine max) Plants. **Advances in Colloid and Interface Science**, v 238, p. 1–61, 2016.
- MA, H.; WILLIAMS P. L.; DIAMOND, S. A. Ecotoxicity of manufactured ZnO nanoparticles e A review. **Environmental Pollution** v 172, p. 76-85, 2013.
- MANIASSO, Nelson. Ambientes Micelares Em Química Analítica. **Quim. Nova**, v 24, n. 1, p. 87-93, 2001.
- MENDONCA, L. C. **Microbiologia e cinética de sistemas de lodos ativados como pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio de leito expandido**. 2002. 240f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
- MENENDEZ, J.A.; GOMEZ, I.; LEON, C. A.; RADOVIC, L. R. On difference between the isoelectric point and point of zero charge of carbons. **Carbon**, v 33, n 11, p. 1655-1659,1995.
- METCALF, L.; EDDY, H. Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos. 5 ed. Porto Alegre: AMGH, 2016. 1980 p.
- MILONJIC, S. K.; CEROVI, L. S.; DJURO, M. C.; ZEC, S. The influence of cationic impurities in silica on its crystallization and point of zero charge. **Journal of Colloid and Interface Science**, v 309, p. 155–159, 2007.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria de Consolidação nº 5**. 2017, 926 p.

MOGENSEN, A. S.; HAAGENSEN, F. H.; AHRING, B. K. Anaerobic Degradation Of Linear Alkylbenzene Sulfonate. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v 22, n. 4, p. 706–711, 2003.

MONDAL, B.; ADAK, A.; DATTA, P. Degradation of anionic surfactant in municipal wastewater by UV-H₂O₂: Process optimization using response surface methodology. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**, v 375, p. 237–243, 2019.

MUNGRAY, A. K.; KUMAR, P. Degradation of anionic surfactants during drying of UASBR sludges on sand drying beds. *Journal of Environmental Management*, v 88, p. 995–1002, 2008.

OMELIA, C. Coagulation in water and wastewater treatment. In: water quality improvement by physical and chemical processes. London, Research in water resources by the university of Texas, v 3, p. 219-236, 1970.

OLKOWSKA, E.; RUMAN, M.; POLKOWSKA, Z. Occurrence of Surface Active Agents in the Environment. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, London, v 20, n. 2, p. 331-342, 2013.

OLKOWSKA, E.; RUMAN, M.; POLKOWSKA, Z.; DRAG-SMIGALSKA, M.; JANKOWSKI, G. Surfactants in kłodnica river (Katowice, Poland). Part I. Linear alkylbenzene sulphonates (LAS). **Journal of Society of Ecological Chemistry and Engineering**, Poland, v 24, n. 1, p. 53-63, 2017.

PARKS, G. A. The Isoelectric Points Of Solid Oxides, Solid Hydroxides, And Aqueous Hydroxo Complex Systems. Department of Mineral Engineering, Stanford University, Stanford, California, 1964.

PENTEADO, J. C. P.; SEOUD, O. A. E.; CARVALHO, L. R. F. Alquilbenzeno Sulfonato Linear: Uma Abordagem Ambiental e Analítica. **Química Nova**, v 29, n. 5, p. 1038-1046, 2006.

RAMOS, Lucio. Espuma rio Tietê. Disponível em: <<https://g1.globo.com/sp/sorocaba-jundiai/noticia/2019/06/03/espuma-branca-cobre-trecho-do-rio-tiete-em-salto-apos-chuva.ghtml>>, 2019.

RANJAN, S.; DASGUPTA, N.; SINGH, S.; GANDHI, M. Toxicity and regulations of food nanomaterials. **Environmental Chemistry Letters** v 17, p. 929–944, 2019.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation, University of Illinois, Chicago, 2004.

ROSEN, M. J.; KUNJAPPU, J. T. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 4. ed. Wiley, 2012.

ROSTNER, N. T. The Effect of some Metals in Acidified Water on Aquatics Organisms. **Fish & Ocean**, v 4, 2017.

SARAF, A.; SHARMA, S.; SACHAR, S. Insights into the Interactions of Sulfamethoxazole with Organized Assemblies of Ionic and Nonionic Surfactants. **Langmuir**, v 34, p. 14624-14632, 2018.

SCENIHR, Scientific Committee On Emerging And Newly Identified Health Risks. The appropriateness of existing methodologies to assess the potential risks associated with engineered and adventitious products of nanotechnologies. **Scientific Committee On Emerging And Newly Identified Health Risks**, European Commission Health & Consumer Protection Directorate-General, 2006.

SCHNEIDER, S. L.; LIM, H. W. A review of inorganic UV filters zinc oxide and titanium dioxide. **Photodermatol Photoimmunol Photomed**, v 35, p.442–446, 2019.

SCOTT, M. J.; JONES, M. N. The biodegradation of surfactants in the environment. **Biochimica**

et Biophysica Acta, v 1508, p. 235-251, 2000.

SCHOFIELD, P.; MBUGUA, D. M.; PELL, A. N. Analysis of condensed tannis: a review. **Animal Feed Science and Technology**, v 91, p. 21-40, 2001.

SHARMA, V.; SHUKLA, R. K.; SAXENA, N.; PARMAR, D. DAS, M.; DHAWANA, A. DNA damaging potential of zinc oxide nanoparticles in human epidermal cells. **Toxicology Letters**, v 185, p. 211–218, 2009.

SHAW, D. J. Introduction to Colloid and Surface Chemistry. London: **Butterworth**, 1966.

SINGH, P.; KUMAR, R.; SINGH, R. K. Progress on Transition Metal-Doped ZnO Nanoparticles and Its Application. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b0156, 2019.

SILVA, L. G.; SILVA D. C.; OLIVEIRA L. M.; FLORENCIO, L.; GAVAZZAS, S.; KATO M. T. Degradação dos homólogos do alquilbenzeno linear sulfonato em lodo anaeróbico disperso. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v 22, n. 2, p. 391-401, 2017.

TAKEDA, K.; ANDOH, Y.; SHINODA, W.; OKAZAKI, S. Structure of Hydrated Crystal (L_c), Tilted Gel (L_β'), and Liquid Crystal (L_α) Phases of Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS) Studied by X-ray Diffraction and Molecular Dynamics Simulation. **Langmuir**, Washington, v 35, n. 35, p. 11243-11608, 2019.

TERECHOVA, E. L.; ZHANG, G.; CHEN, J.; SOSNINA, N. A.; YANG, F. Combined chemical coagulation–flocculation/ultraviolet photolysis treatment for anionic surfactants in laundry wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v 2, p. 2111–2119, 2014.

TZOUPANOS, N. D.; ZOUBOULIS, A. I. Coagulation-flocculation processes in water/wastewater treatment: the application of new generation of chemical reagents. Greece, **Houedes**, p. 20-22, 2008.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; BANDEGHARAEI, A. H.; CHAO, H. P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v 120, p. 88-116, 2017.

TUBAU, I.; SUNE, E. V.; CARRERA, J.; GONZÁLEZ, S.; PETROVIC, M.; LÓPEZ, M. J. A.; BARCELO, D. Occurrence and fate of alkylphenol polyethoxylate degradation products and linear alkylbenzene sulfonate surfactants in urban ground water: Barcelona case study. **Journal of Hydrology**, v 383, p. 102–110, 2010.

WANG, Zhong Lin. Nanostructures of zinc oxide. **MaterialsToday**, v 7, n. 6, p. 26-33, 2004.

WANG, L.; LIANG, W.; YU, J.; LIANG, Z.; RUAN, L.; ZHAN, Y. Flocculation of Microcystis aeruginosa Using Modified Larch Tannin. **Environ. Sci. Technol**, v 47, p. 5771–5777, 2013.

WANG, L.; GONG, F.; ZHANG, L. The effect of surfactant on the charge behavior and coagulation of TiO₂ nanoparticles suspension. **Advances in Engineering Research**, v 135, p. 597-600, 2017.

WANG, L. F.; HUANG, B. C.; WANG, L. L.; MIN, Y.; YU, H. Q. Experimental and theoretical analyses on the impacts of ionic surfactants on sludge properties. **Science of the Total Environment**, v 633, p. 198–205, 2018.

WANG, X.; SUN, T.; ZHU, H.; HAN, T.; WANG, J.; DAI, H. Roles of pH, cation valence, and ionic strength in the stability and aggregation behavior of zinc oxide nanoparticles. **Journal of Environmental Management**. v 267, p. 1-9, 2020.

- WIESMANN, N.; KLUENKER, M.; DEMUTH, P.; BRENNER, W.; TREMEL, W.; BRIEGER, J. Zinc overload mediated by zinc oxide nanoparticles as innovative anti-tumor agent. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v 51, p. 226–234, 2019.
- WIESNER, A. R.; LOWRY, G. V.; ALVAREZ, P.; DIONYSIOU, D.; BISWAS, P. Assessing the Risks of Manufactured nanomaterials. **Environmental Science & Technology**, Washington, p. 4336–4345, 2006.
- WILSON, H. F.; TANG, C.; BARNARD, A. S. Morphology of Zinc Oxide Nanoparticles and Nanowires: Role of Surface and Edge Energies. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v 120, p. 9498–9505, 2016.
- YANG, Z.; HOU, J.; MIAO, L.; YANG, Y.; YOU, G.; JIA, D.; GAO, M. Removing specific extracellular organic matter from algal bloom water by Tanfloc flocculation: Performance and mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v 212, p. 65–74, 2019.
- YING, G. G. Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. **Environment International**, v 32, p. 417 – 431, 2006.
- YU, W.; QU, J.; GREGORY, J. Pre-coagulation on the submerged membrane fouling in nano-scale: Effect of sedimentation process. **Chemical Engineering Journal**, v 262, p. 676–682, 2015.
- Effect of sedimentation process. **Chemical Engineering Journal**, v 262, p. 676–682, 2015.
- ZHANG, Y.; CHEN, Y.; WESTERHOFF, P.; HRISTOVSKI, K.; CRITTENDEN, J. C. Stability of commercial metal oxide nanoparticles in water. **Water Research**, v 42, p. 2204–2212, 2008.
- ZHANG, Y.; NAYAK T. R.; HONG H.; CAI, W. Biomedical Applications of Zinc Oxide Nanomaterials. **Bentham Science Publishers**. USA, v 13, p. 1633–1645, 2013.
- ZHENG, X.; YANG, L.; SHEN, Q.; ZHOU, C. Evaluation of Zinc Oxide Nanoparticles-Induced Effects on Nitrogen and Phosphorus Removal from Real and Synthetic Municipal Wastewater. **Ind. Eng. Chem**, v 59, p. 7929–7936, 2019.
- ZHOU, D.; KELLER, A. A. Role of morphology in the aggregation kinetics of ZnO nanoparticles. **Water research**, v 44, p. 2948–2956, 2010.
- ZHOU, Y.; ZHANG, A.; ZHANG, L.; XU, S.; GUO, B.; LIU, Y.; XI, S. Promoting waste activated sludge reduction by linear alkylbenzene sulfonates: Surfactant dose control extracellular polymeric substances solubilization and microbial community succession. **Journal of Hazardous Materials**, v 374, p. 74–82, 2019.
- ZYUOD, A. H.; ZUBIA, A.; H. S.; H. Z. M.; HILALC . H.; ZYUODD, S.; QAMHIEHE, N.; HAJAMOHIDEENE, A.; HILALA, H. S. Kaolin-supported ZnO nanoparticle catalysts in self-sensitized tetracycline photodegradation: Zero-point charge and pH effects. **Applied Clay Science**, v 182, p. 1–11, 2019.