



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS (UFG)
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO (PRPG)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS (PPGCIAMB)

LUCIANO DE OLIVEIRA

DINÂMICA INTERFACIAL DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA DE OXIGÊNIO: UMA
AVALIAÇÃO MECANICISTA ENTRE SURFACTANTES QUÍMICOS E
BIOSURFACTANTES EM UM CANAL HIDRÁULICO

GOIÂNIA

2026

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



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
GERÊNCIA DE CURSOS E PROGRAMAS INTERDISCIPLINARES

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 ☐ Outro*: _____

*No caso de mestrado/doutorado profissional, indique o formato do Trabalho de Conclusão de Curso, permitido no documento de área, correspondente ao programa de pós-graduação, orientado pela legislação vigente da CAPES.

Exemplos: Estudo de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

2. Nome completo do autor

Luciano de Oliveira

3. Título do trabalho

DINÂMICA INTERFACIAL DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA DE OXIGÊNIO: UMA AVALIAÇÃO MECANICISTA ENTRE SURFACTANTES QUÍMICOS E BIOSSURFACTANTES EM UM CANAL HIDRÁULICO

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 **Luciano De Oliveira, Discente**, em 29/06/2026, às 11:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Klebber Teodomiro Martins Formiga, Professora do Magistério Superior**, em 30/07/2026, às 11:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



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 **6297220** e o código CRC **4FB4B3A8**.

Referência: Processo nº 23070.031017/2026-28

SEI nº 6297220

LUCIANO DE OLIVEIRA

DINÂMICA INTERFACIAL DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA DE OXIGÊNIO: UMA
AVALIAÇÃO MECANICISTA ENTRE SURFACTANTES QUÍMICOS E
BIOSURFACTANTES EM UM CANAL HIDRÁULICO

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais, da Pró-reitoria de Pós-graduação (PRPG) da Universidade Federal de Goiás (UFG), como requisito para obtenção do título de Doutor em Ciências Ambientais.

Área de concentração: Estrutura e Dinâmica Ambiental.

Linha de pesquisa: Monitoramento e análise de recursos naturais

Orientador: Professor Doutor Klebber Teodomiro Martins Formiga.

GOIÂNIA

2026

Oliveira, Luciano de

Dinâmica interfacial da transferência de massa de oxigênio: uma avaliação mecanicista entre surfactantes químicos e biossurfactantes em um canal hidráulico [Manuscrito] / Luciano de Oliveira. - 2026.

CCXLII, 242 f.:

Orientador: Prof. Dr. Klebber Teodomiro Martins Formiga

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Goiás, Pró-reitoria de Pós-graduação (PRPG), Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Goiânia, 2026.

Apêndice.

Inclui: siglas, símbolos, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Transferência de Massa de Oxigênio. 2. Coeficiente de Reaeração. 3. Surfactantes. 4. Biossurfactantes. 5. Qualidade da Água.
I. Teodomiro Martins Formiga, Klebber, orient. II. Título.

CDU 502/504

ATA DE DEFESA



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

GERÊNCIA DE CURSOS E PROGRAMAS INTERDISCIPLINARES

ATA DE DEFESA DE TESE

Ata Nº **DD007/2026** da sessão de **Defesa de Tese** de **Luciano de Oliveira**, que confere o título de **Doutor** em **Ciências Ambientais**, na área de concentração em **Estrutura e Dinâmica Ambiental**.

Aos **vinte e cinco dias de junho de dois mil e vinte e seis**, a partir das **nove horas**, na sala virtual do **Google Meet**, realizou-se a sessão pública de **Defesa de Tese** intitulada **“DINÂMICA INTERFACIAL DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA DE OXIGÊNIO: UMA AVALIAÇÃO MECANICISTA ENTRE SURFACTANTES QUÍMICOS E BIOSSURFACTANTES EM SISTEMAS HÍDRICOS”**. Os trabalhos foram instalados pelo Orientador Doutor **Klebber Teodomiro Martins Formiga (EECA/UFG)** com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Doutor **Sérgio Botelho de Oliveira (IFG)**, membro titular externo, cuja participação ocorreu através de videoconferência; Doutor **Murilo de Souza Ferreira (Centro Universitário UNIFAFIBE)**, membro titular externo, cuja participação ocorreu através de videoconferência; Doutor **Guilherme da Cruz dos Reis (EECA/UFG)**, membro titular externo, cuja participação ocorreu através de videoconferência; e Doutor **Raviel Eurico Basso (EECA/UFG)**, membro titular externo, cuja participação ocorreu através de videoconferência. Durante a arguição, os membros da banca **fizeram** sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Tese tendo sido o candidato **aprovado** pelos seus membros.

Proclamados os resultados pelo Professor **Klebber Teodomiro Martins Formiga (EECA/UFG)**, 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 **vinte e cinco dias de junho de dois mil e vinte e seis**.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA

DINÂMICA INTERFACIAL DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA DE OXIGÊNIO: UMA AVALIAÇÃO MECANICISTA ENTRE SURFACTANTES QUÍMICOS E BIOSSURFACTANTES EM UM CANAL HIDRÁULICO



Documento assinado eletronicamente por **Klebber Teodomiro Martins Formiga, Professora do Magistério Superior**, em 25/06/2026, às 12:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Da Cruz Dos Reis, Usuário Externo**, em 25/06/2026, às 12:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Raviel Eurico Basso, Professor do Magistério Superior**, em 25/06/2026, às 12:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sérgio Botelho de Oliveira, Usuário Externo**, em 25/06/2026, às 12:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Murilo de Souza Ferreira, Usuário Externo**, em 25/06/2026, às 14:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



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 **6282687** e o código CRC **05F5F6FA**.

Referência: Processo nº 23070.031017/2026-28

SEI nº 6282687

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, João e Vilma, pelo amor incondicional, pelos exemplos de vida e por serem a base sólida de tudo o que sou e conquisto. À minha esposa, Diana, que partilha comigo não apenas a vida, mas também a exigente e fascinante jornada acadêmica no PPGCiamb/UFG. A tua presença constante e o teu envolvimento prático e incansável nos ensaios laboratoriais foram o alicerce que sustentou este trabalho. Aos meus filhos, Luiz Felipe, Gustavo Henrique e Helena Vitória, fontes inesgotáveis de amor, sentido e inspiração. Esta conquista é nossa.

AGRADECIMENTOS

A elaboração desta tese de doutorado representa o culminar de uma intensa jornada de pesquisa e de um profundo percurso de crescimento pessoal. A concretização deste trabalho não teria sido possível sem o apoio, a orientação e a colaboração de diversas pessoas e instituições, a quem expresso a minha mais sincera gratidão.

Em primeiro lugar, agradeço à Universidade Federal de Goiás (UFG) e, em particular, à coordenação e ao secretariado do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais (PPGCIamb), por toda a infraestrutura de excelência e pelo suporte institucional indispensáveis à realização deste percurso acadêmico.

Às agências de fomento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG), manifesto meu profundo reconhecimento pelo apoio financeiro e pela concessão de bolsas e recursos que viabilizaram a dedicação integral a esta pesquisa, tornando possível a execução deste projeto.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Klebber Teodomiro Martins Formiga, expresso o meu mais profundo reconhecimento pela orientação contínua ao longo de todos estes anos. A sua condução rigorosa, a serenidade com que acompanhou os desafios desta tese e a confiança que sempre depositou no meu trabalho foram determinantes para a minha formação como pesquisador.

Gostaria igualmente de estender o meu agradecimento aos ilustres professores que compuseram a minha banca de qualificação. As vossas leituras atentas e as sugestões críticas foram inestimáveis para refinar este documento, estimulando debates essenciais que permitiram aprofundar a fundamentação teórica sobre a dinâmica interfacial, a transferência de massa de oxigénio e as complexas interações dos surfactantes a nível molecular.

Um agradecimento especial é devido ao Dr. Murilo de Souza Ferreira, cuja contribuição se mostrou decisiva desde a gênese deste percurso. Seu auxílio na fase de elaboração do projeto de pesquisa, durante o processo seletivo, e a relevância dos seus artigos científicos constituíram uma verdadeira base estruturante para a consolidação deste trabalho.

A complexidade da vertente experimental exigiu recursos e um acompanhamento técnico de elevado nível. Neste sentido, agradeço profundamente ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (IFG), unidade de Goiânia, pela disponibilização fundamental dos seus laboratórios de hidráulica e de química. Faço um destaque particular ao

Prof. Dr. Sérgio Botelho, pela supervisão atenta, dedicada e exemplar de todos os processos e ensaios práticos, garantindo a excelência e o rigor metodológico que a coleta de dados exigia.

Meu sincero agradecimento aos ilustres professores que, além dos doutores Murilo e Sérgio, aceitaram o convite para compor a minha banca de defesa: a Prof.^a Dr.^a Daniela de Melo e Silva, o Prof. Dr. Paulo Sérgio Scalize e o Prof. Dr. Raviel Eurico Basso. As leituras atentas, os debates essenciais e as contribuições críticas de cada membro são inestimáveis para o refinamento e a consolidação teórica deste documento.

A esse respeito, presto um agradecimento particular à Prof.^a Dr.^a Daniela de Melo e Silva, coordenadora do PPGCiamb, cuja atuação foi fundamental na destinação de recursos financeiros essenciais para viabilizar a infraestrutura desta pesquisa. Do mesmo modo, agradeço de forma especial ao Prof. Dr. Paulo Sérgio Scalize, pelo valioso apoio institucional e pelo empréstimo de equipamentos de medição, vitais para o monitoramento rigoroso de OD, pH e temperatura da fase líquida durante os ensaios. Manifesto também imensa gratidão ao Prof. Dr. Raviel Eurico Basso, cuja minuciosa validação da análise estatística foi imprescindível para garantir a precisão e o alto rigor metodológico dos resultados alcançados.

À empresa Evonik, deixo o meu agradecimento formal pela cessão gratuita das amostras de biossurfactantes, um contributo material indispensável e sem o qual a execução desta investigação experimental não se teria concretizado.

Aos meus filhos, Luiz Felipe, Gustavo Henrique e Helena Vitória, o meu muito obrigado. A compreensão de vocês perante as minhas ausências, a paciência e a alegria que sempre trouxeram ao nosso lar foram o refúgio perfeito nos momentos de maior tensão e exigência intelectual.

Por fim, reservo estas últimas palavras para a minha esposa, Diana. A ti, o meu agradecimento é duplo e profundo. Reconheço o teu papel como o pilar inabalável da nossa família, mas celebro também a tua vertente de pesquisadora. Compartilhar contigo esta caminhada como alunos do mesmo programa de doutorado foi um privilégio. O teu envolvimento prático e ativo durante os duros ensaios laboratoriais no IFG foi a prova maior do teu companheirismo e dedicação. Sem ti, este trabalho não teria o mesmo brilho, nem a vida a mesma cor.

“Quando tentamos isolar qualquer coisa
na natureza, descobrimos que ela está ligada
a todo o resto do universo.”

John Muir

DECLARAÇÃO DE USO DE FERRAMENTAS DE INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL GENERATIVA (IAG)

Na qualidade de autor da Tese de Doutorado intitulada “DINÂMICA INTERFACIAL DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA DE OXIGÊNIO: UMA AVALIAÇÃO MECANICISTA ENTRE SURFACTANTES QUÍMICOS E BIOSSURFACTANTES EM UM CANAL HIDRÁULICO”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Federal de Goiás (PPGCIAMB/UFG) sob a orientação do Prof. Dr. Klebber Teodomiro Martins Formiga, declaro que utilizei ferramentas de Inteligência Artificial Generativa (IAG) de forma ética, responsável e transparente durante o desenvolvimento deste trabalho, em estrito cumprimento às diretrizes estabelecidas pela Portaria CNPq nº 2.664, de 6 de março de 2026 (Art. 9º, Inciso I).

O emprego dos sistemas Gemini e Gemini Notebook (na versão Gemini 1.5 Pro), ambos desenvolvidos pela empresa Google, deu-se exclusivamente como recurso de suporte metodológico, analítico e linguístico em etapas bem delimitadas da pesquisa. Na fase de concepção e revisão da literatura, o Gemini Notebook e o Gemini atuaram no apoio à leitura, interpretação, síntese e alinhamento conceitual de artigos científicos, bem como no agrupamento bibliográfico, na extração iterativa de palavras-chave para a composição das *strings* de busca e na categorização dos *clusters* de coautoria e focos metodológicos do mapeamento sistemático. Na etapa de análise de dados e modelagem, o suporte estendeu-se à estruturação e depuração de *scripts* na linguagem R para a execução da Análise de Covariância (ANCOVA fatorial), ajustes de modelos quadráticos de regressão e geração das rotinas gráficas de efeitos mistos. Por fim, no processo de redação e consolidação do documento, as ferramentas foram aplicadas no aprimoramento do estilo e da coerência textual em língua portuguesa, na revisão gramatical da terminologia técnica da engenharia sanitária e hidráulica, bem como na tradução e adequação terminológica do *Abstract* em língua inglesa.

Ressalta-se que o uso dessas tecnologias não substituiu, em qualquer hipótese, a autoria ou a responsabilidade intelectual humana. Todo o conteúdo científico, experimental, analítico e conceitual desta tese foi concebido, auditado e validado integralmente pelo autor e por seu orientador. Nenhum dado empírico, resultado laboratorial ou equação foi gerado de forma autônoma ou incorporado de maneira acrítica. As ferramentas utilizadas não foram listadas como autoras ou coautoras, nem empregadas para burlar processos de avaliação, plagiar obras de terceiros ou fabricar resultados, assegurando-se a plena originalidade, a confidencialidade dos dados e a integridade acadêmica do trabalho.

Goiânia - GO, 05 de agosto de 2026.

LUCIANO DE OLIVEIRA

Doutorando / Autor

PROF. DR. KLEBBER TEODOMIRO MARTINS FORMIGA

Orientador

RESUMO

A transferência de massa de oxigênio na interface ar-água, quantificada por k_2 , é o mecanismo fundamental para a autodepuração de ecossistemas aquáticos e para a eficiência de processos de tratamento de esgoto. Historicamente, os modelos preditivos de k_2 tradicionais assumem uma homogeneidade hidrodinâmica irreal e dependem quase exclusivamente de parâmetros macroscópicos, negligenciando as interações físico-químicas impostas por contaminantes na superfície. Para preencher essa lacuna, esta pesquisa investiga a influência mecanística de surfactantes na dinâmica interfacial da transferência de oxigênio, avaliando de forma integrada o efeito interativo entre a natureza do surfactante (química versus biológica), a sua concentração e a modulação impulsionada pela temperatura da fase líquida. O estudo foi estruturado em três eixos principais: inicialmente, um mapeamento sistemático da literatura evidenciou o expressivo déficit de estudos abordando biossurfactantes em condições ambientais. Em seguida, realizou-se um delineamento experimental fatorial completo em canal hidráulico de recirculação, onde foram avaliados surfactantes químicos (SDS e LABSA) e biossurfactantes ecológicos (RHEANCE® One e REWOFORM® SL ONE) em concentrações submicelares de 1 e 2 mg L⁻¹, sob isotermas de 20°C e 27°C. Por fim, desenvolveu-se uma modelagem físico-química apoiada em uma análise zonal, contrapondo-se ao uso de médias hidrodinâmicas para avaliar o decaimento espacial do escoamento. Os resultados comprovaram que a adoção de médias globais mascara a verdadeira física interfacial. Por meio de uma análise de covariância (ANCOVA), constatou-se uma interação altamente significativa entre temperatura e concentração, evidenciando que a temperatura atua no sistema como um fator de transição crítica. Observou-se que, a 20°C, a elevação da concentração dos surfactantes promoveu um aumento no k_2 , um fenômeno impulsionado pela estabilização das células de convecção de Marangoni que atuam como micro-agitadores em zonas de baixa turbulência. Em contraste, o aquecimento do fluido a 27°C desencadeou uma queda na viscosidade e acelerou a adsorção de uma capa estagnada (“stagnant cap”), ativando o “Efeito Barreira” e atenuando de forma acentuada o k_2 para todos os surfactantes testados. Apesar da inibição geral em altas temperaturas, os biossurfactantes demonstraram um impacto negativo expressivamente menor sobre a transferência de oxigênio do que os surfactantes químicos. Essa vantagem estrutural decorre da sua “porosidade estérica”: as cabeças hidrofílicas volumosas das macromoléculas biológicas sofrem impedimento estérico e previnem o empacotamento denso da monocamada na interface, garantindo uma permeabilidade residual superior ao oxigênio que não ocorre nas películas rígidas formadas pelas cadeias lineares dos compostos químicos. Conclui-se, portanto, que a presença de surfactantes, modulada de forma ativa pela temperatura térmica do meio, compromete a capacidade de reoxigenação hídrica. O refinamento dos modelos de qualidade da água exige a incorporação imediata de correções reológicas e espaciais para evitar a perigosa superestimação da autodepuração e prevenir a formação de zonas de hipóxia. Neste cenário, os biossurfactantes despontam como uma tecnologia viável e estratégica de química verde, atenuando a depleção de oxigênio em corpos hídricos e reduzindo a penalidade energética em sistemas de aeração industriais.

Palavras-chave: Transferência de massa de oxigênio; Coeficiente de reaeração; Surfactantes; Biossurfactantes; Qualidade da água.

ABSTRACT

Oxygen mass transfer at the air-water interface, quantified by the k_2 , is the fundamental mechanism for the self-purification of aquatic ecosystems and the efficiency of sewage treatment processes. Historically, traditional k_2 predictive models assume unrealistic hydrodynamic homogeneity and rely almost exclusively on macroscopic parameters, neglecting the physicochemical interactions imposed by surface contaminants. To bridge this gap, this research investigates the mechanistic influence of surfactants on the interfacial dynamics of oxygen transfer, comprehensively evaluating the interactive effect between the nature of the surfactant (chemical versus biological), its concentration, and the modulation driven by the liquid phase temperature. The study was structured along three main axes: initially, a systematic literature mapping highlighted the significant deficit of studies addressing biosurfactants under environmental conditions. Next, a full factorial experimental design was carried out in a recirculating hydraulic flume, evaluating chemical surfactants (SDS and LABSA) and ecological biosurfactants (RHEANCE® One and REWOFORM® SL ONE) at submicellar concentrations of 1 and 2 $mg\ L^{-1}$, under isotherms of 20°C and 27°C. Finally, a physicochemical modeling approach supported by a zonal analysis was developed, challenging the use of hydrodynamic averages to assess the spatial decay of the flow. The results proved that adopting global averages masks the true interfacial physics. Through an analysis of covariance (ANCOVA), a highly significant interaction between temperature and concentration was found, revealing that temperature operates in the system as a “thermal switch”. It was observed that, at 20°C, increasing the surfactant concentration promoted an increase in k_2 , a phenomenon driven by the stabilization of “Marangoni Convection” cells that act as micro-stirrers in low-turbulence zones. In contrast, heating the fluid to 27°C triggered a drop in viscosity and accelerated the adsorption of a stagnant cap, activating the “Barrier Effect” and drastically collapsing k_2 for all tested surfactants. Despite the general inhibition at high temperatures, biosurfactants demonstrated a significantly lower negative impact on oxygen transfer than chemical surfactants ones. This structural advantage stems from their “steric porosity”: the bulky hydrophilic heads of biological macromolecules undergo steric hindrance and prevent the dense packing of the monolayer at the interface, ensuring a superior residual permeability to oxygen that does not occur in the rigid films formed by the linear chains of chemical compounds. It is concluded, therefore, that the presence of surfactants, actively modulated by the thermal temperature of the medium, compromises the water reoxygenation capacity. The refinement of water quality models requires the immediate incorporation of rheological and spatial corrections to avoid the dangerous overestimation of self-purification and prevent the formation of hypoxic zones. In this scenario, biosurfactants emerge as a viable and strategic green chemistry technology, mitigating asphyxiation in water bodies and reducing the energy penalty in industrial aeration systems.

Keywords: Oxygen mass transfer; Reaeration coefficient; Surfactants; Biosurfactants; Water quality.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADV	<i>Acoustic Doppler Velocimeter</i> (Velocímetro Acústico Doppler)
AIC	<i>Akaike Information Criteria</i> (Critério de Informação de Akaike’')
ANCOVA	Análise de Covariância
ANOVA	Análise de Variância
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i> (Dinâmica de Fluidos Computacional)
CMC	Concentração Micelar Crítica
CPP	<i>Critical Packing Parameter</i> (Parâmetro de Empacotamento Crítico)
CTAB	<i>Cetyltrimethylammonium Bromide</i> (Brometo de Cetiltrimetilamônio)
CTAC	<i>Cetyltrimethylammonium Chloride</i> (Cloreto de Cetiltrimetilamônio)
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DNS	<i>Direct Numerical Simulation</i> (Simulação Numérica Direta)
DOS	Demanda de Oxigênio do Sedimento
EDTA	<i>Ethylene diamine tetraacetic acid</i> (Ácido Etilenodiamino Tetracético / Etilenodiamino tetra-acético)
EM	<i>Eddy Models</i> (Modelos de Turbilhões)
ETARs	Estações de Tratamento de Águas Residuais
HLB	<i>Hydrophilic-Lipophilic Balance</i> (Balanço Hidrofilico-Lipofílico)
HTABr	<i>Hexyl-trimethylammonium Bromide</i> (Brometo de Hexiltrimetilamônio)
HTAC	<i>Hexadecyltrimethylammonium chloride</i> (Cloreto Zexadeciltrimetilamônio)
LABSA	<i>Linear Alkylbenzene Sulphonic Acid</i> (Ácido Linear Alquilbenzeno Sulfônico)
LDBAB	<i>Lauryl Dimethyl Benzyl Ammonium Bromide</i> (Brometo de Lauril Dimetil Benzil Amônio)
LES	<i>Large Eddy Simulation</i> (Simulação de Grandes Vórtices / Modelo de Grandes Turbilhões)
LIF	<i>Laser-Induced Fluorescence</i> (Fluorescência Induzida por Laser)
LPS	<i>Lipopolysaccharides</i> (Lipopolissacarídeos)
MMEs	Médias Marginais Estimadas
MNB	Microbolhas e Nanobolhas
OD	Oxigênio Dissolvido
OTABr	<i>Octyl-trimethylammonium bromide</i> (Brometo de Octiltrimetilamônio)

PBM	<i>Population Balance Model</i> (Modelo de Balanço Populacional)
PCA	<i>Principal Component Analysis</i> (Análise de Componentes Principais)
PECO	Population, Exposure, Comparator, Outcome (População, Exposição, Comparador, Resultado)
PF68	Pluronic F68
PIV	<i>Particle Image Velocimetry</i> (Velocimetria por Imagem de Partículas)
PLIF-I	<i>Planar Laser Induced Fluorescence with Inhibition</i> (Fluorescência Induzida por Laser Planar com Inibição)
RHA	<i>Rhamnolipids</i> (Rhamnolipídeo)
RMS	<i>Root Mean Square</i> (Raiz Média Quadrada)
RMSE	<i>Root Mean Square Error</i> (Raiz do Erro Quadrático Médio)
ROSES	<i>RepOrting standards for Systematic Evidence Syntheses</i>
SAP	<i>Saponin</i> (Saponinas)
SDBS	<i>Sodium Dodecylbenzene Sulfonate</i> (Dodecilbenzeno Sulfonato de Sódio)
SDS	<i>Sodium Dodecyl Sulfate</i> (Dodecil Sulfato de Sódio)
SEM	<i>Small-Eddy Model</i> (Modelo de Pequenos Turbilhões)
SLS	<i>Sodium Lauryl Sulfate</i> (Lauril Sulfato de Sódio)
SSF	Sonda Solúvel Flutuante
STS	<i>Sodium Tetradecyl Sulfate</i> (Tetradecil Sulfato de Sódio)
TDTABr	<i>Tetradecyltrimethylammonium Bromide</i> (Brometo de Tetradeciltrimetilamônio)
UR	Umidade Relativa do ar

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Absorção de oxigênio na fase líquida – Fonte: Adaptado de (Lewis; Whitman, 1924). 52
- Figura 2.** Fluxograma ROSES. Resultados da busca em plataformas digitais de indexação usando a string de busca definida com base nos estudos da lista de teste. 125
- Figura 3.** Mapa de calor com dendrogramas em linha e coluna ilustrando a frequência dos estudos que combinam 18 tipos de água com 30 tipos de surfactantes. A intensidade da cor representa a frequência do estudo (0–4 ocorrências). Dendrogramas indicam padrões de agrupamento e combinações não estudadas. 135
- Figura 4.** Mapa de calor e dendrogramas hierárquicos de agrupamento mostrando relações entre variáveis independentes (concentração de surfactante, hidrodinâmica, temperatura, tipo de surfactante etc.) e variáveis dependentes (k_L , kLa , taxa de transferência de oxigênio, tensão superficial, difusividade, k_2). 140
- Figura 5.** Análise de Componentes Principais (PCA): O gráfico Biplot condensou a informação de 7 variáveis físico-químicas independentes em 2 Componentes Principais (PC1 e PC2), restando 70,9% da variância total dos dados. 170
- Figura 6.** Distribuição comparativa do coeficiente de reaeração padronizado (k_{20}) em função da temperatura da fase líquida (20°C e 27°C). O gráfico boxplot apresentou a mediana (linha central), o intervalo interquartil (limites da caixa: percentis 25 e 75) e a variação de até 1,5 vezes esse intervalo (hastes/whiskers). 172
- Figura 7.** Efeitos inibitórios comparativos de surfactantes químicos e biosurfactantes sobre o coeficiente de reaeração padronizado (k_{20}): Dados agrupados para todas as temperaturas e concentrações testadas. 173
- Figura 8.** Regressões no espaço adimensional demonstrando a correlação entre a Razão Adimensional (Número de Schmidt: Sc) e o Grau de Bloqueio Superficial (Fator α) para diferentes características moleculares. O gráfico evidencia a bifurcação de regimes entre o agrupamento isotérmico de alta resistência viscosa (em torno de $Sc \approx 499$, marcado por forte dispersão convectiva) e o de perda de inércia reológica (em torno de $Sc \approx 354$, marcado pela degradação contínua). A linha tracejada vermelha delimita o referencial de controle (água limpa, $\alpha = 1$). 175
- Figura 9.** Médias Marginais Estimadas (MMEs) do k_{20} via ANCOVA fatorial. A divergência das retas entre 20°C e 27°C ($p < 0,001$) comprova a “Competição Termodinâmica”: a temperatura atua como o modulador que inverte o efeito dos surfactantes, passando de promotores para inibidores da transferência de oxigênio. Barras verticais indicam IC 95%. 178
- Figura 10.** Análise Zonal: Decaimento Hidrodinâmico e Dissipação Turbulenta: (A) Queda do Número de Reynolds: regime de transição ao limiar de relaminarização; (B) Estimativa via Manning: ϵi aprox. $g \cdot U_i \cdot Sf, i$ 204

Figura 11. Efeito da Temperatura: Inversão do Mecanismo Interfacial e Fenômeno de Saturação, com β positivo a 20°C (Marangoni) e β negativo a 27°C (Barreira): (A) ANCOVA: $\beta_{\text{Conc}} = +1,136$ ($p = 0,021$) a 20°C; $\beta_{\text{Conc:Temp27}} = -2,409$ ($p = 0,001$) com inversão a 27°C; (B) Modelo quadrático: $k_2 = 8,65 - 0,74.C - 0,20.C^2$ e Contrastes de Tukey (HSD).....215

Figura 12. Efeito do Impedimento Estérico na Permeabilidade de Filmes de Biossurfactantes ao Longo do Canal: (A) Marangoni ativo na Zona 3: biossurfactantes flutuam acima dos químicos; (B) Barreira dominante: vantagem estérica dos biossurfactantes persiste; (C) Inibição relativa: biossurfactantes aumentam k_2 (Marangoni a 20°C).217

Figura 13. Esquema Conceitual dos Mecanismos Interfaciais na Zona Morta (Zona 3): Competição entre Convecção de Marangoni (20°C) e Efeito Barreira (27°C) na reaeração: (A) Gradientes de tensão superficial induzem células convectivas na qual a interface é renovada ativamente; (B) Menor viscosidade permite empacotamento denso do SDS onde a capa estagnada bloqueia o oxigênio.....220

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Área interfacial específica
a_0	Área ótima da cabeça hidrofílica
A	Área da interface de contato gás-líquido
α	Fator que representa o Grau de Bloqueio Superficial
B	Largura do Canal Hidráulico
C	Concentração do gás dissolvido no corpo principal da fase líquida
C_0	Concentração inicial do gás dissolvido no corpo principal da fase líquida
CE	Condutividade Elétrica
C_i	Concentração do gás dissolvido na interface
C_s	Concentração de saturação de oxigênio
$C_{s,0}$	Concentração de saturação na água pura
D	Coeficiente de difusão
Dm	Coeficiente de difusão molecular
δL	Espessura do filme líquido
ΔC	Diferença de concentração
EG	Módulo de Elasticidade de Gibbs
ε	Taxa de dissipação de energia turbulenta por unidade de massa
ε_i	Taxa de dissipação de energia turbulenta por unidade de massa local
f	Quantidade de gás absorvido
F	Fluxo de transferência
Fr	Número de Froude
g	Aceleração da gravidade
H	Profundidade média
J	Fluxo de massa
k_2	Coeficiente de reaeração
k_3	Coeficiente de desoxigenação
$k_{2,20}$	Coeficiente de reaeração padronizado para 20°C
$k_{2,T}$	Coeficiente de reaeração à temperatura T
KD	Coeficiente de dissipação de oxigênio
k_F	Constante de adsorção no equilíbrio
kg	Coeficiente de transferência de massa no lado gasoso

kH	Coeficiente de Henry
kL	Coeficiente de transferência de massa do lado líquido
kLa	Coeficiente volumétrico de transferência de massa
$k_{O,S}$	Coeficiente de transferência de massa na água salina
$k_{O,O}$	Coeficiente de transferência de massa na água pura
k_{RC}	Coeficiente médio de transferência de massa
ℓc	Comprimento crítico da cadeia hidrofóbica
Λ	Intensidade de turbulência
Ma	Número de Marangoni
N_2	Nitrogênio
NPe	Número de Péclet
ν	Viscosidade cinemática
$\nu_{média}$	Viscosidade cinemática média
O_2	Oxigênio
P_{atm}	Pressão atmosférica
P_{H_2O}	Pressão parcial do vapor d'água
$P_{vapor\ H_2O}$	Pressão de vapor d'água
P_g	Pressão parcial do gás na fase gasosa
P_i	Pressão parcial do gás na interface
Q	Vazão
R^2	Coeficiente de Determinação Ajustado
Ra	Número de Rayleigh
Re	Número de Reynolds
s	Taxa de renovação superficial
Sc	Número de Schimidt
Sf	Inclinação da linha de energia
Sh	Número de Sherwood
σ	Tensão superficial
t_e	Tempo de exposição
θ	Fator de correção de temperatura
u	Velocidade na direção “y”
u^*	Velocidade de atrito
T	Temperatura do líquido

U	Velocidade média de escoamento
V	Volume do líquido
V_s	Taxa de dissolução de sonda sólida
WRMS	<i>Root Mean Square</i> da velocidade vertical (Velocidade vertical da superfície livre)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Mecanismos hidrodinâmicos avaliados nos modelos conceituais.	69
Tabela 2. Variáveis hidráulicas consideradas em modelos empíricos.	72
Tabela 3. Tipos de compostos surfactantes utilizados por pesquisadores.....	130
Tabela 4. Resultados observados para variáveis resposta kLa e kL	131
Tabela 5. Clusters de Coautoria e Focos Metodológicos.....	145
Tabela 6. ANCOVA fatorial Tipo III para k_{20} com salinidade inicial como covariável e temperatura como fator categórico – Modelo M1: SQ: soma dos quadrados; gl: Graus de liberdade; F: valor da estatística; p: valor-p associado à estatística F (significância estatística do teste).	171
Tabela 7. ANCOVA fatorial Tipo III para k_{20} com viscosidade cinemática média (ν) como covariável contínua, em substituição à temperatura como fator categórico – Modelo M2: SQ: soma dos quadrados; gl: Graus de liberdade; F: valor da estatística; p: valor-p associado à estatística F (significância estatística do teste).	174
Tabela 8. Parâmetros Hidrodinâmicos e Físicos por Zona.	206
Tabela 9. Comparativo entre as previsões dos modelos empíricos (k_2 teórico) e os resultados experimentais (k_{20})	209
Tabela 10. Parâmetros do Modelo ANCOVA Fatorial com Efeitos Mistos.....	212
Tabela 11. a)Termos do Modelo Quadrático; b) Contrastes de Tukey para Análise de Saturação (SDS a 27°C); c) Médias Marginais Estimadas (MMEs) e Erro Padrão (SDS a 27°C – Zona 3)	214

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL.....	28
1.1. Contexto e Justificativa da Pesquisa.....	28
1.2. Desafios na Modelagem do k_2	28
1.3. Efeitos dos surfactantes nas propriedades interfaciais	29
1.4. Objetivos.....	31
1.5. Estrutura do Trabalho	31
REFERÊNCIAS	32
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	36
2.1. Teorias Fundamentais da Transferência de Massa Gás-Líquido.....	37
2.1.1. Teoria dos Dois Filmes.....	37
2.1.2. Teoria da Penetração	39
2.1.3. Teoria da Renovação Superficial.....	40
2.1.4. Modelos de Turbilhões	42
2.1.5. Modelo de Grandes Turbilhões	46
2.2. Equação da Taxa de Transferência de Oxigênio	49
2.2.1. Fundamentos da Difusão Molecular: 1ª Lei de Fick	49
2.2.2. Condições de Equilíbrio na Interface Gás-Líquido: Lei de Henry	49
2.2.3. O Transporte de Massa – Teoria dos Dois Filmes.....	50
2.3. Equação da Taxa de Reaeração	55
2.4. Relação Entre k_2 e kLa	58
2.5. O k_2 e as Teorias de Absorção de Gases	59
2.5.1. Fundamentos da Difusão e Absorção (Século XIX)	60
2.5.2. O Início da Engenharia Química e as Teorias de Filme (1919–1935)	61
2.5.3. Consolidação dos Modelos de Turbulência (1951–1970).....	62
2.5.4. Modelos Avançados de Turbulência e Simulação (1986–1998).....	64
2.5.5. Modelos Atuais.....	65
2.6. Contexto de Aplicação dos Coeficientes de Transferência de Massa de Oxigênio..	66
2.7. Hidrodinâmica em Canais Abertos, Regimes de Escoamento e Teoria da	

Turbulência de Grade.....	67
2.7.1. Número de Reynolds e Regimes de Escoamento	67
2.7.2. Número de Froude e Escoamento Gradualmente Variado	67
2.7.3. Turbulência e Teoria de Grade	68
2.8. Influência das Condições Hidrodinâmicas no k_2	68
2.8.1. Modelos Conceituais e a Estrutura da Turbulência	69
2.8.2. Variáveis Hidráulicas Macroscópicas e Modelos Empíricos	70
2.8.3. Estudos Experimentais e Inovação em Parâmetros	73
2.9. Influência de Surfactantes na Transferência de Oxigênio	75
2.9.1. Mecanismos que influenciam no k_L e kLa	80
2.9.2. Influência dos Tipos de Surfactantes no Processo de Reaeração	81
2.9.3. Influência das Concentrações de Surfactantes no Processo de Reaeração	89
2.10. Influência de Outras Variáveis Físico-Químicas na Fase Líquida	91
2.11. Influência das Variáveis Físicas na Fase Gasosa.....	93
2.12. Técnicas Experimentais para Medição de OD	95
2.13. Desafios Experimentais e de Medição.....	96
2.14. Desafios na Modelagem e Previsão.....	97
2.15. Direções Futuras de Pesquisa	100
REFERÊNCIAS	102
CAPÍTULO 3 – MAPA SISTEMÁTICO DOS EFEITOS QUÍMICOS E BIOLÓGICOS DOS SURFACTANTES NA TRANSFERÊNCIA DE MASSA DE OXIGÊNIO NA INTERFACE AR-ÁGUA	115
RESUMO	115
3.1. INTRODUÇÃO.....	116
3.2. ENVOLVIMENTO DAS PARTES INTERESSADAS.....	119
3.3. PERGUNTAS DA SÍNTESE DE EVIDÊNCIAS	120
3.4. MÉTODOS.....	120
3.4.1. Fontes de pesquisa de literatura.....	120
3.4.2. Desenvolvimento dos termos de pesquisa e strings de busca e estimativa do escopo da pesquisa.....	121

3.4.3.	Gerenciamento de referência e deduplicação.....	122
3.4.4.	Triagem de documentos e critérios de elegibilidade	122
3.4.5.	Estratégia de codificação e extração de metadados.....	123
3.5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	124
3.5.1.	Populações	127
3.5.2.	Exposições.....	129
3.5.3.	Resultados.....	131
3.5.4.	Tipos de pesquisa	134
3.5.5.	Tipos de Água e Surfactantes	135
3.5.6.	Variáveis dos Estudos.....	139
3.5.7.	Grupos de Pesquisa.....	144
3.5.8.	Limitações do Mapeamento Sistemático	148
3.5.9.	Limitações da Base de Evidências	149
	INFORMAÇÕES DE APOIO	151
	REFERÊNCIAS	151
	CAPÍTULO 4 – AVALIAÇÃO DO k_2 EM CANAL HIDRÁULICO NA PRESENÇA DE SURFACTANTES SINTETIZADOS QUÍMICA E BIOLOGICAMENTE	160
	RESUMO	160
4.1.	INTRODUÇÃO.....	161
4.2.	MATERIAL E MÉTODOS.....	164
4.2.1.	Aparato Hidráulico e Condições de Contorno.....	164
4.2.2.	Variáveis e Delineamento Experimental Fatorial.....	165
4.2.3.	Monitoramento Analítico e Instrumentação (Standard Methods)	165
4.2.4.	Modelagem Matemática e Análise Estatística.....	166
4.3.	RESULTADOS	167
4.3.1.	Fase Líquida	167
4.3.2.	Fase gasosa	169
4.3.3.	Análise Exploratória de Dados	169
4.3.4.	Análise fatorial de covariância (ANCOVA)	176
4.4.	DISCUSSÃO	178
4.4.1.	Interpretação Principal e Hipótese da Pesquisa.....	179

4.4.2.	Contextualização com a Literatura	179
4.4.3.	Análise dos Efeitos da Fase Gasosa	182
4.4.4.	Identificação de Sumidouros Físicos	183
4.4.5.	Implicações Práticas para a Modelagem da Qualidade da Água.....	184
4.4.6.	Aplicações Práticas em Engenharia Ambiental.....	184
4.4.7.	Limitações e Pesquisas Futuras	185
4.5.	CONCLUSÃO.....	186
INFORMAÇÕES DE APOIO		186
REFERÊNCIAS		186
CAPÍTULO 5 – ANÁLISE LONGITUDINAL DA HIDRODINÂMICA E VARIABILIDADE FÍSICO-QUÍMICA EM CANAIS HIDRÁULICOS SOB REGIME DE TRANSIÇÃO		193
RESUMO		193
5.1.	INTRODUÇÃO.....	195
5.2.	MATERIAL E MÉTODOS.....	197
5.3.	RESULTADOS	203
5.3.1.	Identificação e Caracterização Hidrodinâmica da Zona de Baixa Turbulência (Trecho 3 a 20°C)	210
5.3.2.	Inibição Acentuada da Transferência de Massa de Oxigênio a 27°C	213
5.3.3.	Características Estruturais dos Biossurfactantes	216
5.4.	DISCUSSÃO.....	218
5.4.1.	Análise Comparativa entre a Convecção de Marangoni e o Efeito Barreira Interfacial.....	219
5.4.2.	Porosidade Estérica dos Biossurfactantes.....	222
5.4.3.	Implicações para a Modelagem	223
5.5.	CONCLUSÃO.....	230
INFORMAÇÕES DE APOIO		231
REFERÊNCIAS		231
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES		237
REFERÊNCIAS		241

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL

1.1. Contexto e Justificativa da Pesquisa

A transferência de massa de oxigênio na interface ar-água é um dos processos físico-químicos fundamentais que governam a saúde dos ecossistemas aquáticos e a eficiência de inúmeros processos industriais e de tratamento. Em ambientes naturais, esse fenômeno, conhecido como reaeração atmosférica, é o principal mecanismo pelo qual corpos d'água repõem o OD consumido pela decomposição de matéria orgânica, sustentando a vida aquática e a capacidade de autodepuração de rios e lagos (Silva *et al.*, 2020; Ferreira *et al.*, 2019). A taxa na qual esse processo ocorre é quantificada por k_2 (Costa *et al.*, 2015; Gonçalves *et al.*, 2013), um parâmetro crítico em modelos de qualidade da água, como o seminal modelo de Streeter-Phelps (Silva *et al.*, 2020; Ferreira *et al.*, 2019; Costa *et al.*, 2015; Gonçalves *et al.*, 2013).

Historicamente, o entendimento da transferência de massa foi direcionado por Adolf Fick, que estabeleceu a Lei da Difusão em 1855, princípio basilar do transporte de solutos em líquidos. Posteriormente, Lewis & Whitman (1924) propuseram a teoria das duas películas (Teoria dos Dois Filmes), que estabelece que, para gases pouco solúveis como o oxigênio, a resistência ao transporte é confinada quase que exclusivamente a uma fina camada líquida adjacente à interface. Modelos conceituais subsequentes, como o modelo de Penetração de Higbie (1935) e o modelo de Renovação Superficial de Danckwerts (1951), procuraram incorporar a influência da turbulência nesse processo (Harano *et al.*, 2018; Sieblist; Jenzsch; Pohlscheidt, 2013; Janzen *et al.*, 2010; Silveira; Giorgetti, 2007).

Contudo, a crescente urbanização e industrialização introduziram nos ecossistemas aquáticos uma vasta gama de compostos contaminantes, entre os quais se destacam os surfactantes, ou agentes tensoativos. Essas moléculas anfifílicas, componentes essenciais de detergentes, produtos de higiene pessoal, fármacos e inúmeros produtos industriais, são descarregadas em altas concentrações em efluentes domésticos e industriais, chegando inevitavelmente aos corpos d'água receptores.

1.2. Desafios na Modelagem do k_2

A literatura científica apresenta diversas equações preditivas empíricas para k_2 , contudo, muitas delas consideram apenas parâmetros hidráulicos simplificados, como U e H (Gonçalves *et al.*, 2017; Costa *et al.*, 2015). Estudos mais aprofundados indicam que o processo de transferência de oxigênio é influenciado por cerca de 14 parâmetros importantes, que explica

a grande dispersão e os resultados divergentes produzidos pelas correlações clássicas sob as mesmas condições (Costa *et al.*, 2015; Haider; Ali; Haydar, 2013).

Parâmetros cruciais para a modelagem da reaeração incluem a profundidade, a velocidade, a declividade do canal, a viscosidade cinemática, a difusividade molecular, a aceleração da gravidade, e características da turbulência superficial (Ferreira; Jordão; *et al.*, 2020; Gonçalves *et al.*, 2017; Gualtieri; Gualtieri; Doria, 2002). Adicionalmente, a rugosidade do leito do canal pode interferir significativamente no processo de reoxigenação (Costa *et al.*, 2015). É importante notar que a modelagem da qualidade da água em rios tropicais apresenta incertezas, uma vez que modelos desenvolvidos para sistemas aquáticos temperados tendem a subestimar os valores de k_2 em rios tropicais (Ferreira; Jordão; *et al.*, 2020).

1.3. Efeitos dos surfactantes nas propriedades interfaciais

A presença de surfactantes na interface ar-água, onipresentes em águas residuais devido ao uso disseminado de detergentes e sabões, é um fator de profunda influência, capaz de alterar drasticamente as propriedades interfaciais e, conseqüentemente, a taxa de transferência de oxigênio. São substâncias anfífilas que se acumulam na interface gás-líquido, alterando dramaticamente as propriedades físico-químicas, nomeadamente a σ (Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Jimenez *et al.*, 2014; García-Abuín *et al.*, 2013).

A literatura científica tem demonstrado que os surfactantes tendem a se acumular na interface, formando uma barreira física, fenômeno conhecido como “efeito barreira” (Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Rosso; Stenstrom, 2006). Esse acúmulo gera um gradiente de σ que aumenta a rigidez da interface, amortece a turbulência, suprime a renovação de elementos fluidos e, em última análise, inibe a transferência de massa de oxigênio (Zhang *et al.*, 2013; Marangoni, 1871). A influência inibitória depende intrinsecamente da arquitetura topológica e da concentração do surfactante no meio (Lebrun *et al.*, 2022; Mölder; Tenno; Mashirin, 2002).

A contaminação da superfície pode, por exemplo, ser considerada leve se o seu efeito na previsão da transferência de massa for marginal (Janzen *et al.*, 2010). Além disso, a presença de substâncias não-tradicionais, como as substâncias húmicas, compostos naturalmente presentes que exibem características surfactantes, também pode reduzir a transferência de oxigênio e amortecer a turbulência superficial (Ferreira *et al.*, 2022; Silva *et al.*, 2020; Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020). No entanto, a determinação dos verdadeiros coeficientes de difusão de oxigênio em soluções multicomponentes complexas ainda representa um desafio, visto que a maior parte dos dados e modelagens disponíveis na literatura se restringe a predições em fases

líquidas puras ou monocomponentes (Jamnongwong *et al.*, 2010; Hebrard; Zeng; Loubiere, 2009).

A depressão no k_2 tem implicações diretas e severas: ao reduzir a capacidade de um rio se reoxigenar, os surfactantes podem exacerbar as condições de hipóxia, comprometer ecossistemas e invalidar as previsões dos modelos de qualidade da água, levando a decisões de gestão inadequadas. Apesar do consenso sobre o efeito inibitório geral, persistem lacunas significativas no conhecimento. A maior parte da investigação tem se concentrado em surfactantes químicos, como o SDS (Kouzbour *et al.*, 2023; Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020). Em contrapartida, uma alternativa ambientalmente mais favorável tem ganhado atenção: os biossurfactantes. Produzidos por microrganismos, estes compostos destacam-se pela sua biodegradabilidade e baixa toxicidade (Datta *et al.*, 2024; Pardhi *et al.*, 2022; Gayathiri *et al.*, 2022). No entanto, seu impacto comparativo na eficiência da transferência de massa de oxigênio ainda não foi sistematicamente avaliado. Não há um consenso claro sobre como as diferentes classes de surfactantes (químicos versus biossurfactantes) interferem na cinética da reaeração, especialmente quando se considera a interação com outras variáveis ambientais críticas, como a temperatura da fase líquida.

Adicionalmente à predição de coeficientes, compreender a influência dos surfactantes no processo de transferência de massa de oxigênio exige tratar os parâmetros de difusão de forma integrada com a matriz reológica contínua do sistema. A ν constitui uma variável ativa no modelo reológico do sistema (Bergman; Incropera, 2014; Jha; Ojha; Bhatia, 2001). Embora a massa de água não sofra um espessamento intrínseco pela simples presença das moléculas do tensoativo (Ahmia *et al.*, 2019), seu aquecimento reduz bruscamente o atrito natural do solvente, desencadeando um acelerador cinético caracterizado como efeito reológico da redução da viscosidade (Alves; Orvalho; Vasconcelos, 2005).

Sob este estado de baixa inércia viscosa, as moléculas anfifílicas são rapidamente direcionadas para a interface, suprimindo a superfície livre ao estruturarem de forma precoce uma espessa “Capa Estagnada” (*Stagnant Cap*) que suprime a microturbulência (Rosso; Huo; Stenstrom, 2006). É neste limite de estagnação que as diferenças topológicas determinam a restrição da transferência: surfactantes químicos impõem um denso empacotamento, limitando mais intensamente a troca gasosa, enquanto a complexidade estrutural de compostos biossurfactantes geram repulsão estérica, atenuando a resistência (Datta *et al.*, 2024; Jimoh; Lin, 2019). A comprovação de que o enfraquecimento térmico das forças de atrito do volume é o mecanismo físico preponderante interfacial redefine a precisão dos modelos preditivos e a

compreensão da sustentabilidade de rios receptores (Bai *et al.*, 2024; Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020).

Esta complexidade gera o problema central de pesquisa desta tese: a necessidade de determinar e mensurar a correlação entre a natureza (sintetizado química ou biologicamente) e a concentração de surfactantes e as condições físico-químicas do meio, notadamente a temperatura, sobre o k_2 . A ausência de modelos preditivos que integrem esses efeitos acoplados limita a formulação de estratégias baseadas em evidências para a mitigação de impactos em ambientes aquáticos contaminados. Diante deste cenário, o presente trabalho propõe caracterizar sistematicamente os mecanismos que governam a transferência de oxigênio na interface ar-água em sistemas aquáticos influenciados por tensoativos. A hipótese central é que tanto os surfactantes químicos quanto os biosurfactantes reduzem o k_2 , mas a magnitude desse efeito difere significativamente entre as classes e é modulada de forma não linear pela concentração do contaminante e pela temperatura da fase líquida.

1.4. Objetivos

Para testar esta hipótese, esta tese estabelece os seguintes objetivos:

Objetivo Geral

Avaliar e comparar a influência de surfactantes de origem química e biológica, em diferentes concentrações e sob distintas condições de temperatura da fase líquida, sobre o k_2 em um sistema hidrodinâmico controlado.

Objetivos Específicos

1. Identificar o estado da arte e a evolução do conhecimento sobre o impacto de surfactantes na transferência de massa de oxigênio na interface ar-água;
2. Avaliar o impacto da concentração de surfactantes de origem química e biológica sobre o k_2 ;
3. Analisar a influência da temperatura da fase líquida na taxa de transferência de oxigênio em sistemas aquáticos sob contaminação por surfactantes;
4. Caracterizar os mecanismos reológicos e interfaciais subjacentes que governam a transferência de massa em canais abertos.

1.5. Estrutura do Trabalho

A tese está estruturada em seis capítulos. O Capítulo 1 apresenta a problemática, a justificativa e os objetivos da pesquisa. O Capítulo 2 aborda a fundamentação teórica, englobando teorias de transferência de massa gás-líquido, a determinação do k_2 e os

mecanismos hidrodinâmicos de ação dos contaminantes. O Capítulo 3 apresenta um mapeamento sistemático da literatura, identificando lacunas que justificam novos ensaios. O Capítulo 4 detalha a investigação experimental em canal hidráulico e discute os resultados termodinâmicos e interfaciais. O Capítulo 5 aprofunda a modelagem matemática e as análises estatísticas integradas das fases líquida e gasosa. Por fim, o Capítulo 6 sintetiza as conclusões, as implicações práticas para a autodepuração de ecossistemas hídricos e propõe diretrizes para pesquisas futuras. Este capítulo final discute suas amplas implicações práticas para a modelagem da autodepuração de ecossistemas hídricos, reconhece as limitações do estudo e propõe direções sólidas para pesquisas futuras.

REFERÊNCIAS

- AHMIA, A. C.; IDOUHAR, M.; WONGWAILIKIT, K.; DIETRICH, N.; HÉBRARD, G. Impact of Cellulose and Surfactants on Mass Transfer of Bubble Columns. **Chemical Engineering & Technology**, [S.l.], v. 42, n. 11, p. 2465–2475, nov. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ceat.201800620>.
- ALVES, S. S.; ORVALHO, S. P.; VASCONCELOS, J. M. T. Effect of bubble contamination on rise velocity and mass transfer. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 60, n. 1, p. 1–9, jan. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.07.053>.
- BAI; LIU, Z.; LIU, Z.; HE, C.; FAN, Z.; YUAN, M. Effect of surfactant frequently used in soil flushing on oxygen mass transfer in micro-nano-bubble aeration system. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [S.l.], v. 67, p. 174–181, mar. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2023.11.009>.
- BERGMAN, T. L.; INCROPERA, F. P. (org.). **Fundamentals of heat and mass transfer**. 7th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2014. 1048 p.
- COSTA, D.; GONÇALVES, J.; PORTO, R.; GIORGETTI, M. Modelo semi-empírico para obtenção do coeficiente de reoxigenação superficial em canais hidráulicos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, [S.l.], v. 20, n. 1, p. 16–23, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.21168/rbrh.v20n1.p16-23>.
- DANCKWERTS, P. V. Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption. **INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY**, [S.l.], v. 43, n. 6, p. 1460–1467, 1951.
- DATTA, D.; GHOSH, S.; KUMAR, S.; GANGOLA, S.; MAJUMDAR, B.; SAHA, R.; MAZUMDAR, S. P.; SINGH, S. V.; KAR, G. Microbial biosurfactants: Multifarious applications in sustainable agriculture. **Microbiological Research**, [S.l.], v. 279, p. 127551, fev. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micres.2023.127551>.
- FERREIRA, M. S.; DA LUZ, M. S.; SILVEIRA, A.; PINHEIRO, H. D.; GONÇALVES, J. C. D. S. I. Evaluation of dissolved oxygen sinks in water-stirring setups used in reaeration experiments. **Water Science and Technology**, [S.l.], v. 85, n. 7, p. 2265–2276, 1 abr. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/wst.2022.081>.
- FERREIRA, M. S.; JORDÃO, C. E. K. M. A.; GONÇALVES, J. C. D. S. I.; DODDS, W. K.; CUNHA, D. G. F. Surface Reaeration in Tropical Headwater Streams: the Dissolution Rate of a

Soluble Floating Probe as a New Variable for Reaeration Coefficient Prediction. **Water, Air, & Soil Pollution**, [S.l.], v. 231, n. 2, p. 58, fev. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4391-7>.

FERREIRA; OLIVEIRA, R. V. D.; URZÊDO, L. E. D. S.; LOPES JÚNIOR, G. B.; GONÇALVES, J. C. D. S. I. Estimativa do coeficiente de transferência de massa de oxigênio com o uso da técnica das sondas solúveis flutuantes: um estudo de laboratório. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [S.l.], v. 24, n. 2, p. 391–402, abr. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1413-41522019173205>.

FERREIRA; SOEIRA, T. V. R.; FERREIRA, D. C.; LUZ, M. S. D.; POLETO, C.; GONÇALVES, J. C. D. S. I. The effect of SDS surfactant on surface reaeration coefficient: a laboratory scale approach. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, [S.l.], v. 15, n. 4, p. 1, 23 jul. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2536>.

GARCÍA-ABUÍN, A.; GÓMEZ-DÍAZ, D.; LOSADA, M.; NAVAZA, J. M. Oxygen absorption in polymer+surfactant aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 225, p. 76–83, jun. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.067>.

GAYATHIRI, E.; PRAKASH, P.; KARMEGAM, N.; VARJANI, S.; AWASTHI, M. K.; RAVINDRAN, B. Biosurfactants: Potential and Eco-Friendly Material for Sustainable Agriculture and Environmental Safety—A Review. **Agronomy**, [S.l.], v. 12, n. 3, p. 662, 9 mar. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/agronomy12030662>.

GONÇALVES, J.; COSTA, D.; SILVEIRA, A.; GIORGETTI, M. Reoxigenação Superficial e Sumidouro Físico de Oxigênio Dissolvido em um Tanque Agitado por Jatos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, [S.l.], v. 18, n. 3, p. 231–240, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.21168/rbrh.v18n3.p231-240>.

GONÇALVES; SILVEIRA; LOPES, G. B. L.; LUZ, M. S. D.; SIMÕES, A. L. A. Reaeration Coefficient Estimate: New Parameter for Predictive Equations. **Water, Air, & Soil Pollution**, [S.l.], v. 228, n. 8, p. 307, ago. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3491-5>.

GUALTIERI, C.; GUALTIERI, P.; DORIA, G. P. Dimensional Analysis of Reaeration Rate in Streams. **Journal of Environmental Engineering**, [S.l.], v. 128, n. 1, p. 12–18, jan. 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2002\)128:1\(12\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:1(12)).

HAIDER, H.; ALI, W.; HAYDAR, S. Evaluation of various relationships of reaeration rate coefficient for modeling dissolved oxygen in a river with extreme flow variations in Pakistan. **Hydrological Processes**, [S.l.], v. 27, n. 26, p. 3949–3963, 30 dez. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/hyp.9528>.

HARANO, F. K. F.; FERREIRA, M. D. S.; MATEUS, M. V.; FERREIRA, D. C.; GONÇALVES, J. C. D. S. I. Reaeration and oxygen dissipation into a circular hydraulic channel: experimental and dimensionless approach. **RBRH**, [S.l.], v. 23, n. 0, 16 abr. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1590/2318-0331.231820170138>. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2318-03312018000100208&lng=en&tlng=en. Acesso em: 7 set. 2025.

HEBRARD, G.; ZENG, J.; LOUBIERE, K. Effect of surfactants on liquid side mass transfer coefficients: A new insight. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 148, n. 1, p. 132–138, maio 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.08.027>.

HIGBIE, R. The Rate of Absorption of a Pure Gas into Still Liquid during Short Periods of Exposure. **American Institute of Chemical Engineers**, [S.l.], 1935.

- JAMNONGWONG, M.; LOUBIERE, K.; DIETRICH, N.; HÉBRARD, G. Experimental study of oxygen diffusion coefficients in clean water containing salt, glucose or surfactant: Consequences on the liquid-side mass transfer coefficients. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 165, n. 3, p. 758–768, dez. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.09.040>.
- JANZEN; HERLINA, H.; JIRKA, G. H.; SCHULZ, H. E.; GULLIVER, J. S. Estimation of mass transfer velocity based on measured turbulence parameters. **AIChE Journal**, [S.l.], v. 56, n. 8, p. 2005–2017, ago. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic.12123>.
- JHA, R.; OJHA, C. S. P.; BHATIA, K. K. S. Refinement of predictive reaeration equations for a typical Indian river. **Hydrological Processes**, [S.l.], v. 15, n. 6, p. 1047–1060, 30 abr. 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/hyp.177>.
- JIMENEZ, M.; DIETRICH, N.; GRACE, J. R.; HÉBRARD, G. Oxygen mass transfer and hydrodynamic behaviour in wastewater: Determination of local impact of surfactants by visualization techniques. **Water Research**, [S.l.], v. 58, p. 111–121, jul. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.03.065>.
- JIMOH, A. A. I.; LIN, J. Biosurfactant: A new frontier for greener technology and environmental sustainability. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.l.], v. 184, p. 109607, nov. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109607>.
- KOUZBOUR, S.; MANISCALCO, F.; BUFFO, A.; VANNI, M.; GRAU, F. X.; GOURICH, B.; STIRIBA, Y. Effects of SDS surface-active agents on hydrodynamics and oxygen mass transfer in a square bubble column reactor: Experimental and CFD modeling study. **International Journal of Multiphase Flow**, [S.l.], v. 165, p. 104486, ago. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2023.104486>.
- LEBRUN, G.; BENAÏSSA, S.; LE MEN, C.; PIMENTA, V.; HÉBRARD, G.; DIETRICH, N. Effect of surfactant lengths on gas-liquid oxygen mass transfer from a single rising bubble. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 247, p. 117102, jan. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.117102>.
- LEWIS, W. K.; WHITMAN, W. G. Principles of Gas Absorption. **Principles of Gas Absorption**, [S.l.], v. 16, n. 12, p. 1215–1220, 1924.
- MARANGONI, C. Ueber die Ausbreitung der Tropfen einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer anderen. **Annalen der Physik**, [S.l.], v. 219, n. 7, p. 337–354, jan. 1871. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/andp.18712190702>.
- MÖLDER, E.; TENNO, T.; MASHIRIN, A. The effect of surfactants on oxygen mass-transfer through the air-water interface. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.l.], v. 9, n. S1, p. 39–42, jan. 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02987424>.
- PARDHI, D. S.; PANCHAL, R. R.; RAVAL, V. H.; JOSHI, R. G.; POCZAI, P.; ALMALKI, W. H.; RAJPUT, K. N. Microbial surfactants: A journey from fundamentals to recent advances. **Frontiers in Microbiology**, [S.l.], v. 13, p. 982603, 4 ago. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.982603>.
- ROSSO, D.; HUO, D. L.; STENSTROM, M. K. Effects of interfacial surfactant contamination on bubble gas transfer. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 61, n. 16, p. 5500–5514, ago. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.04.018>.

ROSSO, D.; STENSTROM, M. K. Surfactant effects on α -factors in aeration systems. **Water Research**, [S.l.], v. 40, n. 7, p. 1397–1404, abr. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.01.044>.

SIEBLIST, C.; JENZSCH, M.; POHLSCHEIDT, M. Influence of pluronic F68 on oxygen mass transfer. **Biotechnology Progress**, [S.l.], v. 29, n. 5, p. 1278–1288, set. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/btpr.1770>.

SILVA, P. D. S. L.; MATEUS, M. V.; FERREIRA, D. C.; DA LUZ, M. S.; ARAÚJO NAVES, E. A.; MARTINS, M. M.; GOULART, L. R.; CUNHA, L. C. S.; DE SOUZA INÁCIO GONÇALVES, J. C. Humic substances reduce the oxygen mass transfer in the air–water interface. **AIChE Journal**, [S.l.], v. 66, n. 6, p. e16971, jun. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic.16971>.

SILVEIRA, A.; GIORGETTI, M. F. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE ENSAIO PARA DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE REOXIGENAÇÃO SUPERFICIAL EM LABORATÓRIO UTILIZANDO TANQUES COM AGITAÇÃO MECÂNICA. In: XVII SBRH - SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS. 2007. **8º Simpósio de Hidráulica e Recursos Hídricos dos Países de Língua Oficial Portuguesa**. São Paulo: [S.n.], 2007. p. 17.

ZHANG, S.; WANG, D.; BU, F.; ZHANG, X.; FAN, P. Gas–liquid mass transfer in the presence of ionic surfactant: effect of counter-ions and interfacial turbulence. **Surface and Interface Analysis**, [S.l.], v. 45, n. 7, p. 1152–1157, jul. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/sia.5242>.

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A compreensão da transferência de massa gás-líquido é fundamental para diversas áreas, desde processos industriais até a qualidade da água em ecossistemas naturais. Este processo constitui um fenômeno físico por meio do qual moléculas de gás são continuamente trocadas entre um líquido e um gás diretamente na interface gás-líquido. O fundamento para este campo foi estabelecido por Fick (1855), que propôs a Lei de Fick para a difusão, um princípio basilar para o transporte de massa de solutos em líquidos. Marangoni (1871) descreveu o efeito Marangoni, que envolve variações na σ , impactando fenômenos interfaciais. Trabalhos iniciais sobre a absorção de gases em líquidos foram publicados por Perman (1895), que investigou a taxa de escape de um gás de uma solução, dependente da pressão do gás dissolvido, da superfície do líquido exposta e da taxa de difusão; e Bohr (1899) que definiu e propôs método para determinar os coeficientes de invasão e evasão durante a dissolução de gases em líquidos.

Lewis e Whitman (1916) estabeleceram equações fundamentais para quantificar a transferência gás-líquido, semelhantes às de extração líquido-sólido, no contexto da engenharia química, para sistemas de extração contracorrente, onde uma substância dissolvida (solutum) é transferida de um corpo (o “carrier”) para outro (o “extractor”), e introduziram o conceito de um coeficiente de difusão K , estrutura fundamental das equações que governam a transferência de massa (baseada na difusão através de filmes). Adeney e Becker (1919) publicaram um trabalho seminal que, usando um método experimental inovador, demonstrou que a agitação, mesmo moderada, aumenta drasticamente a taxa de absorção de gases em água. Mostraram que, à medida que o N_2 e o O_2 são dissolvidos na superfície exposta de água de-aerada e em repouso, os gases dissolvidos não permanecem concentrados na camada superficial. Em vez disso, são “arrastados gravitacionalmente” para baixo através das camadas inferiores da água com comparativa rapidez. Os autores consideram este processo de grande importância prática em questões de saúde pública (como a proteção de vias navegáveis contra o perigo de poluição por esgoto) e em processos industriais (como a fabricação de cerveja).

Lewis (1922), estabeleceu o mecanismo para a transferência de calor e de vapor através da interface. Ao descrever a resistência do filme gasoso na superfície, afirmou que a “concepção mais tangível do filme gasoso” é representada por Langmuir (1912) que desenvolveu um modelo matemático para descrever a transferência de calor através de filme estacionário de gás. A formulação do mecanismo do filme gasoso, creditada a Langmuir (1912) por Lewis em 1922, tornou-se a base para a posterior Teoria dos Dois Filmes, modelo clássico para a transferência

de massa gás-líquido. Henry (1803), anteriormente, definiu a lei que relaciona a solubilidade de um gás em um líquido com sua pressão parcial, constituindo a condição de contorno termodinâmica fundamental para todos os modelos de transferência de massa interfacial.

2.1. Teorias Fundamentais da Transferência de Massa Gás-Líquido

As três principais teorias conceituais são: a Teoria dos Dois Filmes (Lewis e Whitman), a Teoria da Penetração (Higbie) e a Teoria da Renovação Superficial (Danckwerts), complementadas pelos *EMs* (Averkina *et al.*, 2017; Bull; Kempe, 1971) e pelo Modelo Filme-Penetração (Toor; Marchello, 1958). Cada teoria oferece uma perspectiva distinta sobre o mecanismo dominante de resistência à transferência, sendo particularmente relevante compreendê-las de forma integrada, uma vez que os fenômenos observados experimentalmente frequentemente refletem a interação de múltiplos mecanismos, especialmente na presença de contaminantes como os surfactantes.

2.1.1. Teoria dos Dois Filmes

Proposta por Whitman (1923), assumiu que a resistência à transferência de massa ocorre em filmes estagnados em série na interface gás-líquido, com base em trabalhos anteriores (Whitman; Keats, 1922) que mostraram, através de experimentos de umidificação e desumidificação, que a taxa de difusão é controlada por dois filmes superficiais em série: um filme gasoso exterior e um filme líquido na superfície do líquido. De acordo com o autor, o mecanismo da Teoria dos Dois Filmes é caracterizado pela difusão através do filme gasoso, determinada por um gradiente de pressão parcial do soluto ($p_1 - p_2$), onde p_1 é a pressão no corpo principal do gás e p_2 é a pressão na fronteira entre os dois filmes (interface) e pela difusão através do filme líquido determinada por um gradiente de concentração ($c_2 - c_3$), onde c_2 é a concentração na interface (em equilíbrio com p_2) e c_3 é a concentração no corpo principal do líquido. A Equação 01 representa o processo, em que k_p é o coeficiente de difusão através do filme gasoso e k_c o coeficiente de difusão através do filme líquido.

$$\frac{dW}{d\theta} = k_p \cdot (p_1 - p_2) = k_c \cdot (c_2 - c_3) \quad (\text{Equação 01})$$

Lewis e Whitman (1924) foram coautores de um trabalho posterior que abordou esses princípios (Liu *et al.*, 2025; Janzen *et al.*, 2010; Pedersen, 2000; Whitman, 1962; Toor; Marchello, 1958; Becker, 1924), no qual o modelo proposto assume que a transferência de massa ocorre apenas por difusão molecular através de filmes finos e estagnados (um gasoso e um líquido) e resistentes na interface gás-líquido (Averkina *et al.*, 2017; Janzen *et al.*, 2010;

Cox, 2003), nos quais o movimento de convecção é mínimo ou inexistente. Os autores consideraram que, pelo fato da transferência de soluto (gás) através desses filmes ocorrer por processo relativamente lento (difusão) e que todo o soluto que atravessa um filme também deve passar pelo outro, os dois filmes são duas resistências difusionais em série. Uma suposição crucial é que, na interface real entre o líquido e o gás, as duas fases estão em equilíbrio substancial, mesmo que haja gradientes de concentração acentuados através dos filmes. Distante da interface as fases gasosa e líquida são consideradas perfeitamente misturadas de maneira eficiente por convecção (agitação e turbulência) e a concentração de qualquer substância (e.g. oxigênio na atmosfera ou dissolvido na água) é praticamente uniforme em todo o volume (Averkina *et al.*, 2017).

Os autores aplicaram sua teoria para analisar como a solubilidade do gás afeta o processo de absorção. Para gases pouco solúveis como o oxigênio, a resistência do filme líquido é dominante (Sieblist; Jenzsch; Pohlscheidt, 2013; Haider; Ali; Haydar, 2013; Gualtieri, 2006; Danckwerts, 1951). Observaram que o kL é inversamente proporcional à δL e diretamente proporcional ao D , relação descrita na Equação 02 (Nuruzzaman; Al-Mamun; Salleh, 2018).

$$kL = \frac{D}{\delta L} \quad (\text{Equação 02})$$

A crítica ao modelo está no fato de que assume gradientes de concentração lineares e estritamente estacionários, constituindo em uma simplificação (Sieblist; Jenzsch; Pohlscheidt, 2013). Pöpel (1979) reitera que essa premissa teórica induz à conclusão matemática de que o kL seria diretamente proporcional ao D . Como os dados experimentais demonstram uma dependência muito menos pronunciada (frequentemente proporcional à raiz quadrada de D), a Teoria do Filme foi amplamente desacreditada como modelo principal para descrever as operações de transferência de gás na engenharia sanitária, por subestimar a dinâmica da renovação.

Nesta teoria, os surfactantes podem ser interpretados como uma barreira física adicional ou um aumento da δL . A adsorção de surfactantes na interface cria resistência adicional à transferência de massa, e a magnitude dessa “resistência de monocamada” está relacionada à estrutura molecular do surfactante (Liu *et al.*, 2025; Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Ahmia *et al.*, 2019; García-Abuín *et al.*, 2013; Jamnongwong *et al.*, 2010; Farajzadeh; Krastev; Zitha, 2008; Rosso; Stenstrom, 2006; Linek; Kordač; Moucha, 2005; Painmanakul *et al.*, 2005; Worden; Bredwell, 1998; Anikiev *et al.*, 1988; Tsao; Lee, 1975).

Dentre as condições físicas e químicas na fase líquida a viscosidade é considerada, pois afeta a resistência do filme (Lebrun; Benaissa; *et al.*, 2022; Lebrun; El Mokdad; *et al.*,

2022; Ahmia *et al.*, 2019; Averkina *et al.*, 2017; García-Abuín *et al.*, 2013; Janzen *et al.*, 2010; Linek; Kordač; Moucha, 2005; Worden; Bredwell, 1998; Whitman; Keats, 1922). A temperatura da água influencia o Dm , parâmetro chave para a difusão através dos filmes (Averkina *et al.*, 2017; Farajzadeh; Krastev; Zitha, 2008). Além disso, a temperatura afeta a v do líquido e a Cs (Jamnongwong *et al.*, 2010). A salinidade afeta a Cs e pode reduzir o Dm , impactando a transferência de massa de gases (Averkina *et al.*, 2017; Gonçalves *et al.*, 2013; Jamnongwong *et al.*, 2010).

Na fase gasosa as condições físicas e químicas podem ser representadas pela pressão parcial do soluto no gás que atua como potencial motor da transferência através do filme gasoso (Whitman, 1962; Becker, 1924). A temperatura do ar e a pressão atmosférica afetam diretamente a Cs que por sua vez influencia a transferência de massa do gás (Gonçalves *et al.*, 2013; Cox, 2003).

Em relação às condições hidrodinâmicas, a teoria assume uma mistura perfeita fora dos filmes e, na sua forma original, não modela diretamente a influência dinâmica da turbulência na espessura dos filmes, sendo uma limitação para fluxos turbulentos (Janzen *et al.*, 2010).

Becker (1924) investigou os fatores que controlam a taxa de dissolução de gases em líquidos, focando-se na teoria dos dois filmes, discutindo a dependência da taxa de absorção na turbulência e na “difusão” de umidade, e referenciando os trabalhos de Perman (1895), Bohr (1899), Adeney e Becker (1919) e Lewis e Whitman (1924).

2.1.2. Teoria da Penetração

A pesquisa de Higbie (1935) baseia-se e critica a teoria de Lewis e Whitman (1924). O autor concentrou-se na resistência do filme líquido, excluindo a resistência do filme gasoso ao usar um gás puro, negligenciando reações químicas. Considerou que no instante em que o gás e o líquido são reunidos, o processo inicial deve ser a penetração do gás dissolvido no filme líquido, e que o mecanismo de filme de fluxo estacionário de Lewis-Whitman não é válido como base para teorias durante este período de penetração. Argumenta que o período de penetração é crucial, pois as condições de fluxo estacionário (base da teoria de Lewis e Whitman) provavelmente nunca são alcançadas em tipos comuns de equipamentos industriais.

Considera que a turbulência e a velocidade do fluxo aumentam a taxa de absorção de oxigênio, pois intensificam a renovação superficial, expondo constantemente novas camadas de fluido à atmosfera. Descarta a ideia de filmes estagnados, propondo que turbilhões (ou “pacote” de fluido) trazem novos elementos de fluido para a superfície, onde o gás é absorvido

por difusão molecular transiente por curtos períodos. Após esses curtos períodos, esses elementos são substituídos por outros elementos “fresco. A teoria é baseada na Lei de Fick, assumindo difusividade (D) constante e profundidade infinita, negligenciando efeitos de calor e superfície. Estabelece a relação entre f e kL (em unidades de concentração) por meio de equações derivadas para curtos t_e . Para f por unidade de superfície até o tempo t_e é dada por uma equação mostrando que “ f ” é proporcional à raiz quadrada do t_e . Consequentemente, o kL varia inversamente com a raiz quadrada do t_e , de acordo com a Equação 03 (Sieblist; Jenzsch; Pohlscheidt, 2013; Tsao; Lee, 1975; Toor; Marchello, 1958).

$$kL = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi t_e}} \quad (\text{Equação 03})$$

A teoria prevê que o aumento da agitação (e o encurtamento do período de exposição) aumenta o coeficiente. Os surfactantes podem reduzir as taxas de renovação superficial ao imobilizar a interface das bolhas. Afeta a velocidade de ascensão das bolhas, um fator crucial no t_e do fluido à interface (Lebrun; Benaissa; *et al.*, 2022; Lebrun; El Mokdad; *et al.*, 2022; Ahmia *et al.*, 2019). O Efeito Marangoni, causado por gradientes de σ induzidos por surfactantes, pode, em certas condições de baixa turbulência, aumentar a transferência de massa (Kouzbour *et al.*, 2023; Lebrun; El Mokdad; *et al.*, 2022; Lebrun; Benaissa; *et al.*, 2022; Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2013; Jamnongwong *et al.*, 2010). No entanto, o efeito de barreira do surfactante e a redução da renovação superficial geralmente predominam (Bai *et al.*, 2024).

O Dm é um fator central, sendo afetado pela temperatura, viscosidade e salinidade, condições físicas e químicas na fase líquida (Bai *et al.*, 2023; García-Abuín *et al.*, 2013; Jamnongwong *et al.*, 2010). As condições físicas e químicas na fase gasosa influenciam Cs (Ferreira *et al.*, 2022), mas o mecanismo intrínseco de transferência é intensificado na fase líquida. A teoria enfatiza a turbulência como o principal fator hidrodinâmico que acelera a renovação superficial e, consequentemente, a taxa de absorção de oxigênio (Silva *et al.*, 2020; Tseng; Tinoco, 2020; Wissink *et al.*, 2017). Higbie (1935) foi um dos proponentes originais do conceito de renovação da superfície. Sua teoria se aplica a elementos de líquido expostos a um gás durante curtos períodos.

2.1.3. Teoria da Renovação Superficial

Proposta por Danckwerts (1951), pode ser vista como uma extensão ou refinamento conceitual da teoria de Higbie (1935), especialmente no que tange à modelagem da turbulência em interfaces gás-líquido agitadas. Este modelo modifica a teoria da penetração ao considerar

a principal premissa de que a distribuição das “idades” da superfície é aleatória, onde a substituição dos elementos de líquido é independente do t_e (Liu *et al.*, 2025; Sieblist; Jenzsch; Pohlscheidt, 2013; Janzen *et al.*, 2010; Kordač; Linek, 2006; Rosso; Huo; Stenstrom, 2006; Davies; Lozano, 1984; Lamont; Scott, 1970).

Enquanto Higbie (1935) assume que todos os elementos de superfície têm o mesmo t_e , Danckwerts (1951) considera que os elementos de superfície são continuamente substituídos por líquido fresco de forma aleatória, sendo o conceito central a taxa fracional constante de substituição (s). Ambas as teorias apoiam os modelos de penetração e renovação da superfície e se opõem à “teoria do filme estagnado” convencional, que pressupõe um estado estacionário.

Considera o pressuposto que a taxa de transferência de massa é proporcional a raiz quadrada do produto de “ s ” e D (Equação 04) (Sieblist; Jenzsch; Pohlscheidt, 2013; Janzen *et al.*, 2010; Toor; Marchello, 1958).

$$kL = \sqrt{D \cdot s} \quad (\text{Equação 04})$$

Este modelo é considerado mais realista fisicamente, pois tenta reter as características óbvias de uma superfície deformável em uma interface gás-líquido turbulenta (Fortescue; Pearson, 1967). A taxa “ s ” é um reflexo da turbulência no corpo do líquido (Liu *et al.*, 2025; Tseng; Tinoco, 2020; Nuruzzaman; Al-Mamun; Salleh, 2018).

Portanto, o resultado mais significativo compartilhado pelos modelos de Danckwerts (1951) e Higbie (1935) é a relação entre o kL e a difusividade. Ambas preveem que kL depende da difusividade e deve ser proporcional à sua raiz quadrada ($\sqrt{D}$).

Semelhante à teoria da penetração, o D é fundamental, influenciado pela temperatura, ν (através do Sc) e salinidade na fase líquida (Tseng; Tinoco, 2020; Jamnongwong *et al.*, 2010). As condições da fase gasosa afetam a Cs (Ferreira *et al.*, 2022; Haider; Ali; Haydar, 2013; Cox, 2003). Danckwerts (1951) criticou a validade física da espessura do filme estagnado, argumentando que a turbulência se estende até a superfície em líquidos agitados.

Esta teoria fornece uma base robusta para explicar o efeito dos surfactantes na redução da transferência de massa. Diminuem “ s ” ao tornar a interface mais rígida e impedir a penetração dos turbilhões (Bai *et al.*, 2024; Silva *et al.*, 2020; Wissink *et al.*, 2017; Lee; Saylor, 2010; Jamnongwong *et al.*, 2010; Linek; Kordač; Moucha, 2005). Essa rigidez reduz a capacidade dos movimentos subsuperficiais de atingir a interface, prejudicando o transporte de gás (Lee; Saylor, 2010).

Toor e Marchello (1958) estenderam a Teoria de Renovação da Superfície de Danckwerts (1951) que, por sua vez, se baseia na penetração de Higbie (1935). Conciliaram o

fato de que a Teoria do Filme (que assume transferência molecular em estado estacionário controlando o processo) e a Teoria da Penetração (que assume transferência molecular em estado não estacionário, controlada pela substituição contínua de superfícies por redemoinhos) não são mutuamente exclusivas, mas complementares.

Os autores desenvolveram o modelo “Filme-Penetração” conceituando que um líquido agitado tem sua superfície substituída aleatoriamente por redemoinhos de fluido fresco, conforme Danckwerts (1951), a taxa de absorção depende da “idade” do elemento de superfície e as seguintes prerrogativas: se os elementos permanecem na superfície por um tempo curto (elementos jovens), absorvem matéria por condução em estado não estacionário (Teoria da Penetração); após um tempo suficientemente longo, um gradiente estacionário é estabelecido no elemento; a transferência se dá através do elemento, considerado velho (Teoria do Filme); e se os elementos apresentarem características de ambos os mecanismos poderão ser considerados de meia-idade.

2.1.4. Modelos de Turbilhões

Os EM são extensões da teoria de Danckwerts (1951), e relacionam a s a parâmetros turbulentos, onde o transporte de soluto ocorre pela ação de turbilhões que levam fluido fresco para a superfície e removem fluido enriquecido em soluto (Linek; Kordač; Soni, 2008; Kordač; Linek, 2006; Linek; Kordač; Moucha, 2005; Calmet; Magnaudet, 1998; Lamont; Scott, 1970; Fortescue; Pearson, 1967). Utilizam a taxa ε e a variável ν para quantificar o efeito da turbulência na s (Tseng; Tinoco, 2020).

Fortescue e Pearson (1967) introduziram um Modelo de Grandes Redemoinhos (*Large-Eddy Model*) para a absorção de gás em superfícies livres de líquidos turbulentos. O trabalho foi motivado pela necessidade de um modelo robusto para prever as taxas de reaeração de riachos e rios poluídos. Modelos anteriores, como o Modelo de Filme de Whitman, que postula uma camada estagnada de espessura “ δL ” (Equação 02), e o Modelo de Penetração de Higbie-Danckwerts, que dependem de um t_e ou s , foram criticados por envolverem parâmetros arbitrários que variam de sistema para sistema ou que são difíceis de relacionar com o campo de fluxo turbulento e, conseqüentemente, com comparação experimental limitada entre esses modelos, uma vez que o Modelo de Whitman prevê $k = (f)D$, enquanto Higbie-Danckwerts prevê $k = (f)\sqrt{D}$.

O Modelo de Grandes Redemoinhos assume que a transferência de massa é determinada por redemoinhos de escala relativamente grande. Estes redemoinhos são

responsáveis pelo efeito convectivo, trazendo líquido fresco para a superfície e removendo o líquido enriquecido. O modelo representa o movimento turbulento por uma sequência regular de “células de rolagem quadradas estacionárias” que tocam a superfície, onde a velocidade normal é zero e a velocidade tangencial é permitida. A grande vantagem do modelo é que não há parâmetros livres. Em vez disso, a escala de comprimento (Λ) dos redemoinhos é tomada como a escala integral da turbulência no volume do fluido e a intensidade (A) correlacionada com a intensidade turbulenta do volume.

A solução numérica da equação de transferência de massa em estado estacionário dentro da célula de rolagem leva ao k_{RC} . Para altos números de Péclet, onde a difusão molecular é significativa apenas perto da superfície, o coeficiente é aproximado pela relação mostrada na Equação 05.

$$\bar{k}_{RC} = 1,46. \left(\frac{D\sqrt{u^2}}{\Lambda} \right)^{1/2} \quad (\text{Equação 05})$$

Esta equação crucial implica que $\bar{k}_{RC}$ é proporcional à raiz quadrada da difusividade ($\sqrt{D}$). Buscando permitir comparações, os autores adaptaram a equação da Teoria da Penetração relacionando o t_e aos parâmetros de turbulência usados em seu próprio Modelo de Grandes Redemoinhos, com a escala integral da turbulência (Λ) e a intensidade da turbulência ($\sqrt{u^2}$) (Equação 06).

$$kL = 1,12. \left(\frac{D\sqrt{u^2}}{\Lambda} \right)^{1/2} \quad (\text{Equação 06})$$

O valor predito pela relação foi aproximadamente 20% superior ao valor resultante da teoria da penetração adaptada de Higbie (1935). O modelo foi testado experimentalmente usando a absorção de CO_2 em água no fluxo turbulento gerado atrás de uma grade em um canal aberto. A concordância entre os cálculos baseados no Modelo de Grandes Redemoinhos e os resultados experimentais foi considerada “notavelmente satisfatória”. As medições logarítmicas do coeficiente de transferência de massa em função do Re apresentaram inclinações entre 0,50 e 0,53, considerado inteiramente de acordo com o modelo e confirmou a dependência prevista de $\sqrt{D}$. Para a aplicação em rios poluídos, as previsões do modelo foram consideradas mais adequadas, comparando com as fornecidas pela teoria da penetração. O sucesso do modelo sugere que o método pode ser aplicado de forma mais geral, dependendo principalmente da obtenção de informações sobre a distribuição de velocidade da superfície (Fortescue; Pearson, 1967).

Cabe ressaltar uma particularidade fundamental da notação fluidodinâmica adotada na Equação 06. Do ponto de vista puramente algébrico, a raiz quadrada de uma variável elevada

ao quadrado ($\sqrt{u^2}$) pareceria uma redundância. Entretanto, o modelo de Fortescue e Pearson (1967) adota conceito da Decomposição de Reynolds. Em um regime turbulento, a velocidade instantânea do fluido é separada em uma componente média direcional (u) e uma componente de perturbação (as flutuações u'). No contexto da equação, o termo não denota o quadrado da velocidade média do rio, mas sim a variância das flutuações de velocidade ($\overline{u'^2}$). Consequentemente, ao extrair a raiz quadrada dessa variância, o modelo está calculando o RMS das flutuações, que é a definição física estrita da intensidade da turbulência. A manutenção desta notação é imprescindível para assegurar que a transferência de massa e a renovação interfacial sejam governadas exclusivamente pela energia cinética da agitação (vórtices), e não pelo escoamento médio bruto.

Lamont e Scott (1970) introduziram o Modelo de Célula de Redemoinho (*Eddy Cell Model*) como uma teoria hidrodinâmica para relacionar o transporte de massa na interface gás-líquido com o estado do campo turbulento. O trabalho baseia-se em estudos experimentais de absorção de gás em bolhas transportadas em escoamento turbulento, que sugerem que a transferência de massa controlada pela fase líquida é devida à renovação da superfície por redemoinhos turbulentos, em vez de um escoamento médio bruto. O objetivo é fornecer uma ligação quantitativa e fisicamente mais realista entre o comportamento da transferência de massa e a turbulência.

O Modelo de Célula de Redemoinho postula que as escalas muito pequenas do movimento turbulento controlam a transferência de massa. Em contraste com o trabalho de Fortescue e Pearson (1967) que sugeriu que grandes redemoinhos, que contêm a maior parte da energia, são os controladores, Lamont e Scott (1970) argumentam que os pequenos redemoinhos podem ser mais eficientes, pois causam mistura na própria superfície de um redemoinho maior. O modelo idealiza esses movimentos como células viscosas de redemoinho bidimensionais e de tempo constante. O efeito de cada célula na taxa de transferência de soluto através da interface é calculado detalhadamente, e o efeito geral da turbulência é determinado pela superposição de redemoinhos de vários tamanhos e energias, utilizando o espectro de energia turbulenta.

A principal contribuição analítica do modelo é a obtenção de expressões para o kL em função do NPe (Equação 07) e ε .

$$NPe = u \cdot \frac{A}{D} \quad (\text{Equação 07})$$

As soluções analíticas para altos NPe para a célula de redemoinho idealizada resultaram em diferentes dependências para superfícies sólidas e fluidas: $(kL'a)/D =$

$0,815.NPe^{1/3}$ (superfície sólida) e $(kL'a)/D = 0,445.NPe^{1/2}$ (superfície fluida). Essas dependências distintas (expoente 1/3 vs. 1/2) refletem as diferentes condições de contorno na superfície: velocidade zero (velocidade paralela à superfície, $cm/s =$ velocidade normal à superfície na célula de redemoinho, $cm/s = 0$) para a superfície sólida, e velocidade normal zero e tensão de cisalhamento zero (velocidade paralela à superfície, $cm/s = 0$ e ∂ velocidade paralela à superfície/ $\partial y = 0$) para a superfície fluida livre. Ao integrar as contribuições de redemoinhos de diferentes tamanhos ao longo do subintervalo inercial da turbulência, o modelo final para a superfície fluida é obtido, resultando na Equação 08.

$$kL = \left(\frac{\nu}{D}\right)^{-1/2} \cdot (\varepsilon \nu)^{1/4} \quad (\text{Equação 08})$$

O modelo de Célula de Redemoinho de Lamont e Scott (1970) apresenta um acordo quantitativo com dados experimentais (para três situações amplamente diferentes, incluindo bolhas em fluxo turbulento e transferência líquido-sólido) dentro de um fator de 2. Para o escoamento de bolhas turbulento em tubo, o modelo previu $kL = 4,5 \text{ cm/min}$ comparação com um valor experimental de $kL = 2,8 \text{ cm/min}$. No entanto, a teoria prevê uma dependência do Número de Reynolds (N_{Re}) que é consideravelmente mais alta que a observada experimentalmente para o escoamento de bolhas e para os dados de escoamento em canal de Fortescue e Pearson (1967). Este modelo, que considera grandes redemoinhos, mostrou um acordo ligeiramente melhor com os dados de escoamento em canal. O modelo de Lamont e Scott (1970), assim como o modelo de Higbie (1935)/Danckwerts (1951), prediz a bem estabelecida dependência de kL na raiz quadrada da difusividade ($\sqrt{D}$) ou $\sqrt{N_{Sc}}$ (número de Schmidt) para sistemas gás-líquido.

Em suma, o Modelo de Célula de Redemoinho representou uma abordagem promissora por ser derivado de primeiros princípios usando a teoria da turbulência e por fornecer um quadro unificado para diferentes tipos de interfaces (fluida e sólida). Fortescue e Pearson (1967) introduziram um LES para a absorção de gás em superfícies livres de líquidos turbulentos, propondo que $kL \propto (D \cdot u' / L)^{0,5}$, onde u' é a velocidade turbulenta característica e L é a escala integral dos turbilhões. Lamont e Scott (1970) desenvolveram o SEM, propondo que $kL \propto (D \cdot \varepsilon / \nu)^{0,25}$, modelos amplamente aceitos para superfícies livres turbulentas (Tseng; Tinoco, 2020; Calmet; Magnaudet, 1998) e demonstram que a dependência de kL com o Sc ($Sc = \nu / D$) tem expoente $n = -0,5$ para superfícies limpas (dominadas por grandes turbilhões) e $n = -2/3$ para superfícies contaminadas por surfactantes, onde a rigidez interfacial desloca o controle para pequenos turbilhões (Wissink *et al.*, 2017; Hasegawa; Kasagi, 2008).

Assim como a Teoria da Renovação Superficial, os modelos de Fortescue e Pearson (1967) e Lamont e Scott (1970) podem explicar a amortização dos turbilhões próximos à superfície devido à rigidez interfacial imposta pelos surfactantes (Averkina *et al.*, 2017; Wissink *et al.*, 2017). Fornecem uma estrutura para entender como os surfactantes modificam as escalas de turbulência relevantes para a transferência de massa (Linek; Kordač; Moucha, 2005).

Destaca-se a ν como parâmetro de influência direta na transferência de massa (Kouzbourov *et al.*, 2023). O Dm e, por extensão, o Sc , são incorporados nas análises de transferência de massa (Bai *et al.*, 2023; Fadili; Essadki, 2021). O Sc é definido como a razão entre a ν e a Dm (Janzen *et al.*, 2010). A temperatura e a salinidade afetam indiretamente a ν e a Dm (Harano *et al.*, 2018; Gonçalves *et al.*, 2017). Assim como a teoria anterior, considera que as condições da fase gasosa influenciam Cs .

Estes modelos são os mais explícitos em incorporar as condições hidrodinâmicas, que os torna particularmente adequados para descrever a influência de fatores como velocidade do fluxo, profundidade e rugosidade do leito, que afetam a geração e dissipação de turbulência (Gonçalves *et al.*, 2017; Calmet; Magnaudet, 1998).

2.1.5. Modelo de Grandes Turbilhões

Estudos com simulação por LES sugerem que os movimentos de grande escala governam a transferência de massa em interfaces gás-líquido. Pode ser utilizado para investigar a transferência de massa em Sc elevado em interfaces gás-líquido, mostrando que a influência deste parâmetro é capturada corretamente e que o processo é governado por movimentos de grande escala (Calmet; Magnaudet, 1998).

McCready (1986) empregou soluções numéricas da equação de balanço de massa para investigar a transferência de massa em escoamentos gás-líquido turbulentos concorrentes. O trabalho aborda o problema fundamental de como os campos de velocidade do gás e do líquido interagem para controlar a taxa de transporte em situações de alto Sc , onde a camada limite de concentração é confinada a uma região muito fina perto da interface. O estudo busca explorar as consequências hidrodinâmicas de uma interface móvel (limite gás-líquido limpo) em comparação com uma interface imóvel ou uma parede sólida.

A simulação indicou que a transferência de massa em uma interface móvel é fundamentalmente diferente daquela em um limite imóvel (sólido ou interface contaminada). Enquanto em limites sólidos apenas flutuações de velocidade de baixa frequência, normais à parede, são importantes, as simulações indicam que, na interface móvel, flutuações de

velocidade de alta e baixa frequência contribuem para a transferência de massa. Essa diferença é atribuída à forma como a velocidade normal ao limite (v) varia com a distância (y) da superfície: linearmente ($v = \beta y$) em um limite móvel e quadraticamente ($v = \beta y^2$) em um limite imóvel. Essa variação linear faz com que o termo que cria flutuações de concentração ($v(dC/dy)$) permaneça independentemente do Sc na camada limite de concentração em interfaces móveis. A falta de amortecimento de alta frequência em interfaces móveis é evidenciada no espectro de transferência de massa, cuja frequência mediana é a mesma do espectro de velocidade (0,088), em contraste com o amortecimento significativo observado em interfaces sólidas (frequência mediana de 0,002).

Os resultados das simulações numéricas confirmaram o acordo com as teorias clássicas de renovação de superfície, demonstrando que o coeficiente médio de transferência de massa (k) depende do Sc elevado à potência $-0,5$ ($\bar{K}S^{-1/2}$). A equação final aproximada obtida a partir dos resultados da simulação é mostrada na Equação 09.

$$\bar{K}S^{-1/2} = 0,71 (\overline{\beta^2})^{1/4} \quad (\text{Equação 09})$$

Crucialmente, o coeficiente médio de transferência de massa ($\bar{K}$ ou kL) é encontrado como primariamente dependente do valor raiz-quadrada médio do gradiente das flutuações de velocidade normal na interface ($\overline{\beta^2}$). Esse resultado define a taxa de transferência de massa em termos de uma propriedade bem definida do campo de velocidade flutuante. Ao comparar com medições experimentais de absorção de oxigênio ($Sc = 440$) K de aproximadamente 0,009, as simulações estimaram que o valor necessário de $\overline{\beta^2}$ para sustentar essa taxa é de aproximadamente 10^{-2} . Tal estimativa de $\overline{\beta^2}$ permite avaliar a importância relativa de diferentes fontes de turbulência (como turbulência no gás ou variações espaciais induzidas por ondas na tensão de cisalhamento interfacial) que controlam a transferência de massa no líquido (McCready; Vassiliadou; Hanratty, 1986).

Calmet e Magnaudet (1998) investigaram a estrutura do campo de concentração e os mecanismos de transferência de massa em interfaces gás-líquido planas e turbulentas, com foco no limite de altos Sc . Devido à dificuldade experimental e às limitações computacionais da DNS para altos Sc , os autores empregaram a técnica de LES, usando o Modelo Misto Dinâmico, demonstrando que esta abordagem fornece resultados em concordância com estudos avançados. O estudo examinou dois cenários de fluxo turbulento de alto Re ($= 1280$): uma interface submetida a cisalhamento, onde a turbulência é gerada na interface, e uma superfície livre de cisalhamento, onde a turbulência é transportada a partir de uma parede de fundo.

Os resultados estatísticos e instantâneos da LES evidenciaram que o campo de concentração é profundamente afetado pela estrutura da turbulência na subcamada difusiva. Na superfície livre de cisalhamento, a visualização instantânea mostrou que o campo de concentração (c') é organizado em grandes manchas que refletem as estruturas de ressurgência vindas do núcleo do fluxo. Nesse caso, a transferência de massa é impulsionada pela renovação da superfície pelas estruturas e há uma simples imagem espelhada entre as flutuações de velocidade normal (v') e as flutuações de concentração (c'). Em contraste, na interface cisalhada, o campo de concentração é organizado em estruturas alongadas com extensão lateral muito menor. A forma dessas estruturas resulta do efeito combinado de advecção pelas estrias longitudinais (flutuações de velocidade na direção do fluxo, u') e dos movimentos verticais induzidos pelos eventos de *bursting*. Em ambos os casos, verificou-se que as flutuações de concentração estão intimamente relacionadas aos movimentos turbulentos horizontais que causam o alongamento ou compressão da interface.

Os resultados das simulações de LES foram utilizados para testar diversos modelos de transferência de massa. As simulações confirmaram que o kL segue uma dependência próxima a $Sc^{-1/2}$ (com um expoente m de aproximadamente $-0,5$ para ambos os casos) para altos Sc , conforme previsto pelas teorias de penetração. No entanto, os modelos “globais” (como os baseados nas grandes escalas de Fortescue e Pearson (1967), ou nas pequenas escalas de Lamont e Scott (1970), que dependem do Número de Reynolds Turbulento (Re_T), subestimaram significativamente os valores de kL se Re_T não fosse estimado na própria interface. Em concordância com as visualizações instantâneas e as propriedades estatísticas, o estudo concluiu que o modelo de McCready (1986), que envolve a divergência da superfície (β), é o mais adequado para prever o kL através das interfaces gás-líquido (Equação 10).

$$\frac{kL}{u^*} = 0,71 \beta^{2^{1/4}} Sc^{-1/2} \quad (\text{Equação 10})$$

O termo u^* atua como um parâmetro que correlaciona as tensões de cisalhamento geradas na fronteira do fluido com a dissipação de energia local (Porto, 2006).

O acordo quantitativo entre as previsões do LES e os dados experimentais sugere que o processo de transferência de massa em interfaces gás-líquido é governado primariamente pelos movimentos de grande escala.

2.2. Equação da Taxa de Transferência de Oxigênio

A quantificação da taxa de transferência pode ser determinada utilizando coeficientes específicos, sendo os mais proeminentes o k_2 e o kLa . A união de três pilares teóricos da físico-química e da engenharia explica a origem da Equação da Taxa de Transferência de Oxigênio.

2.2.1. Fundamentos da Difusão Molecular: 1ª Lei de Fick

Fick (1855) estabeleceu que o movimento de uma substância por difusão (sem mistura externa) ocorre de uma região de maior concentração para uma de menor concentração (Equação 11)

$$J = -D \cdot \left(\frac{dC}{dx} \right) \quad (\text{Equação 11})$$

Onde o J é diretamente proporcional ao gradiente de concentração dC/dx e D , uma propriedade do meio (Tseng; Tinoco, 2020; Weiner *et al.*, 2019). Esta é a lei mais fundamental que governa o movimento lento e molecular do oxigênio dentro dos “filmes estagnados” na interface ar-água (Liu *et al.*, 2025; Nuruzzaman; Al-Mamun; Salleh, 2018).

2.2.2. Condições de Equilíbrio na Interface Gás-Líquido: Lei de Henry

Henry (1803) descreveu a relação de equilíbrio entre um gás acima de um líquido e o gás dissolvido nesse líquido, mostrada na Equação 12:

$$C_s = k_H \cdot P_g \quad (\text{Equação 12})$$

Onde a C_s é diretamente proporcional à P_g e k_H . A condição de contorno termodinâmica fundamental para todos os modelos de transferência de massa gás-líquido é estabelecida pela Lei de Henry (1803), na qual a concentração de saturação (C_s) de um gás dissolvido em uma solução diluída é diretamente proporcional à sua pressão parcial na fase gasosa. Esta lei define o “ponto final” ou o “alvo” do processo de transferência de massa. A difusão continuará enquanto a concentração de gás no líquido (C) for menor que C_s . A Lei de Henry permite calcular o valor de C_s influenciada pela temperatura, pressão atmosférica e salinidade (Ferreira *et al.*, 2022; Jimenez *et al.*, 2014).

O *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Standard Methods, 2023) adotou as formulações de Benson e Krause (1980) para calcular a C_s em função da temperatura e da pressão com extrema precisão. Os autores derivaram equações com precisão inédita para o kH do oxigênio em água doce. Posteriormente, Benson e Krause (1984) estenderam essas medições de alta precisão (entre 0°C e 45°C) para águas com salinidade (entre

0 e 50 gramas de sal por quilograma de solução), investigando o impacto da concentração de sais na solubilidade do oxigênio.

O fenômeno da redução da solubilidade de um gás devido à presença de sais dissolvidos é conhecido como “salting-out”. Para descrever quantitativamente essa variação do kH (e, por consequência, da C_S) com a salinidade, utiliza-se a equação de Setschenow (1889), trabalho seminal que introduziu esta relação empírica que estabelece que o logaritmo da razão entre a solubilidade do gás na solução salina e na água pura varia de forma linear e proporcional à concentração do sal. A relação termodinâmica para o kH do oxigênio foi expressa por , Benson e Krause (1984) como (Equação 13).

$$\ln \left(\frac{k_{O,S}}{k_{O,0}} \right) = K \cdot S \quad (\text{Equação 13})$$

Onde S é a salinidade e K é o coeficiente de Setschenow. A partir de seus dados experimentais precisos, os autores demonstraram que o K não é uma constante absoluta, mas depende criticamente da temperatura absoluta (T , em Kelvin), sendo definido pela seguinte equação quadrática inversa (Equação 14).

$$K = 0,0225034 - \frac{13,6083}{T} + \frac{2565,68}{T^2} \quad (\text{Equação 14})$$

O modelo adaptado de Benson e Krause (1984) para estimar o decaimento da saturação utiliza a forma correlata da Equação 15.

$$\ln \left(\frac{C_S}{C_{S,0}} \right) = -K_S \cdot [sal] \quad (\text{Equação 15})$$

O termo K_S assume a função de coeficiente de salinidade e $[sal]$ a concentração de sais. Os autores enfatizaram que, historicamente, muitos pesquisadores (como Carpenter, Murray e Riley) tiveram dificuldade em distinguir se o kH variava linearmente ou logaritmicamente com a salinidade, devido à dispersão dos dados experimentais. Com a maior precisão obtida em suas medições volumétricas e de pressão, comprovaram que a relação logarítmica de Setschenow é o modelo definitivo e mais adequado para qualquer finalidade prática na correção do efeito do sal sobre a transferência de oxigênio.

2.2.3. O Transporte de Massa – Teoria dos Dois Filmes

A Teoria dos Dois Filmes de Lewis e Whitman (1924) é um modelo seminal e une as leis fundamentais à realidade de uma interface complexa (Liu *et al.*, 2025; Sieblist; Jenzsch; Pohlscheidt, 2013). A teoria simplifica o gradiente de concentração de Fick (dC/dx) em uma ΔC através de uma δL fixa (Averkina *et al.*, 2017; Janzen *et al.*, 2010). O fluxo, baseado na Lei de Fick, através do filme líquido é mostrado na Equação 16:

$$J \approx D \cdot \left(\frac{\Delta C}{\delta L} \right) = D \cdot \left(\frac{C_i - C}{\delta L} \right) \quad (\text{Equação 16})$$

Os termos que dependem da física do sistema, o D (física molecular que depende das propriedades da substância e temperatura) (Kouzbourov *et al.*, 2023; Lebrun; Benaissa; *et al.*, 2022) e a espessura δL (física macroscópica que depende da hidrodinâmica e mistura do sistema) (Nuruzzaman; Al-Mamun; Salleh, 2018), são combinados em um único parâmetro, o kL , mostrado na Equação 17 (Weiner *et al.*, 2019):

$$kL = \frac{D}{\delta L} \quad (\text{Equação 17})$$

O J pode ser descrito como a Equação 18, a partir das Equações 16 e 17.

$$J = kL \cdot (C_i - C) \quad (\text{Equação 18})$$

A teoria assume o rápido movimento de uma molécula de oxigênio pelo ar turbulento até a borda do filme de gás e que atravessa este lentamente por difusão (primeira resistência). A premissa crucial do modelo é que, na interface real entre o gás e o líquido, as duas fases estão em equilíbrio substancial, significando que a C_i está em equilíbrio com P_i , conforme preconizado pela Lei de Henry. Em seguida, a molécula atravessa lentamente o filme de líquido por difusão (segunda resistência). Uma vez que atinge a borda do filme líquido, ela é rapidamente dispersa no corpo turbulento da água. A velocidade total do processo é limitada pela etapa mais lenta, que é a difusão através desses dois filmes, que atuam como “resistências em série”.

Relação com Fluxo de Massa

A matemática da teoria quantifica a ideia de “resistências”. O “ J ” é definido como a quantidade de substância que atravessa uma unidade de área por unidade de tempo. Pela teoria, o fluxo é impulsionado por uma diferença de concentração e limitado pelas resistências dos filmes. É possível escrever o fluxo através de cada filme separadamente (Equação 19 e Equação 20) (Farajzadeh; Krastev; Zitha, 2008; Gualtieri, 2006).

$$J = k_g \cdot (P_g - P_i) \quad (\text{Equação 19})$$

Onde J é o fluxo através do filme de gás.

$$J = kL \cdot (C_i - C) \quad (\text{Equação 20})$$

Onde J é o fluxo através do filme líquido.

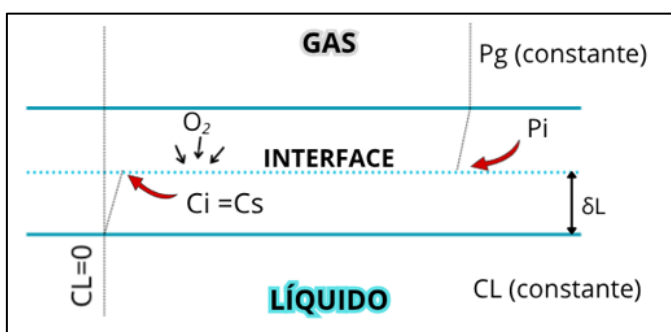
Simplificação para Gases Pouco Solúveis

Para gases pouco solúveis em água, como O_2 , N_2 e CO_2 , a principal resistência à transferência de massa está no filme líquido. As moléculas de água, polares e conectadas por

pontes de hidrogênio, formam uma barreira mais significativa para a entrada e movimento do oxigênio apolar que o ar (Hasegawa; Kasagi, 2008). A maior densidade na fase líquida permite colisões mais frequentes das moléculas de gás com as moléculas interferentes de líquido e a resistência à difusão se torna maior se comparada com a que ocorre no gás (Lewis; Whitman, 1924). Este aspecto é importante no processo de reaeração, significando que a resistência do filme líquido é ordens de magnitude maior que a resistência do filme de gás. O gás se move mais facilmente no filme gasoso, mas encontra um grande obstáculo para ser transportado através do filme líquido. A resistência do filme gasoso ($1/kg$) é pequena e pode ser considerada desprezível em comparação com a resistência do filme líquido ($1/kL$) (Lee; Saylor, 2010).

As condições de concentração na interface gás-líquido para um gás como o oxigênio, que possui baixa afinidade pela fase aquosa, podem ser representadas esquematicamente (Figura 1). O eixo vertical representa a concentração do soluto (gás), e o eixo horizontal representa a posição através da interface, dividida nas regiões “GÁS”, “INTERFACE” e “LÍQUIDO”.

Figura 1. Absorção de oxigênio na fase líquida – Fonte: Adaptado de (Lewis; Whitman, 1924).



Fonte: elaborado pelo autor.

Onde P é a concentração do soluto no gás (pressão parcial) e C é a concentração do soluto no líquido. Os subscritos g , i , e L referem-se ao corpo principal do gás, à interface e ao corpo principal do líquido, respectivamente. Os autores ressaltaram que as inclinações dos gradientes no diagrama foram ampliadas para facilitar a visualização (Figura 1). Se fossem desenhadas em escala real, ambas as linhas de gradiente apareceriam praticamente verticais, tornando a interpretação visual do conceito mais difícil.

A consequência física e matemática mostra que, considerando a resistência do filme de gás sendo desprezível, o oxigênio chega à interface mais facilmente, sem a necessidade de uma elevada “força motriz” (elevada queda de pressão: $Pg - Pi$). A Pi se torna praticamente

igual à P_g . Portanto $P_i \approx P_g$ (Figura 1). Pela Lei de Henry, as concentrações de equilíbrio correspondentes (Equações 12 e 21), consequentemente, devem ser praticamente as mesmas.

$$C_i = kH \cdot P_i \quad (\text{Equação 21})$$

A C_s é a concentração em equilíbrio com a P_g (Equação 12). Portanto, a C_i se torna praticamente igual a C_s : $C_s \approx C_i$ (Figura 1).

Segundo Lewis e Whitman (1924), a taxa de absorção do soluto por difusão, representada por $dW/d\theta$, é proporcional à área A . Dessa forma, é mais prático trabalhar com a densidade de fluxo difusivo, definida como $dW/Ad\theta$. Esse fluxo, determinado na Equação 22, é o produto entre o coeficiente de transferência de massa (kg para o filme gasoso ou kL para o filme líquido) e o gradiente de concentração atuante, que é a força motriz do processo (Equações 19 e 20).

$$\frac{dW}{Ad\theta} = kg(P_g - P_i) = kL(C_i - C_L) \quad (\text{Equação 22})$$

Na interface gás-líquido as duas fases mantêm equilíbrio substancial (P_i em equilíbrio com C_i), mesmo na presença de difusão acelerada e significativos gradientes de concentração nos filmes adjacentes, premissa fundamental que permite compreender com clareza a dinâmica do processo de absorção (Figura 1).

As propriedades observadas na região externa do filme gasoso e na região interna do filme líquido correspondem às condições dos corpos principais gasoso e líquido, respectivamente. Por outro lado, as condições interfaciais são regidas por dois princípios: primeiro, pela relação de equilíbrio entre as concentrações gasosa e líquida (Equação 22); e segundo, pela continuidade do fluxo difusivo, onde todo soluto que atravessa o filme gasoso deve igualmente permear o filme líquido (Equação 23).

$$P_i = f(C_i) \quad (\text{Equação 23})$$

Dessa dualidade (equações 22 e 23) resulta a relação mostrada na Equação 24.

$$kg \cdot (P_g - P_i) = kL \cdot (C_i - C) \quad (\text{Equação 24})$$

Na prática as concentrações na interface (P_i e C_i) são difíceis de mensurar. No entanto, conhecendo as concentrações no corpo principal (P_g e C_L) e os coeficientes de filme (kg e kL), é possível resolver o sistema de equações para encontrar as condições exatas na interface e permitir o cálculo da taxa de absorção global. Portanto, têm-se duas equações, a Equação 23 que mostra a relação de solubilidade e a Equação 24 mostra a igualdade das taxas nos filmes, e duas incógnitas (P_i e C_i).

Lewis e Whitman (1924) realizaram a análise matemática detalhada para construir o diagrama e ilustrar a absorção dos gases com baixa solubilidade pela água e mostrar que o filme

líquido controla o processo de transferência de massa (Figura 1). Avaliaram a absorção de oxigênio em água com temperatura de 30°C , concentração do soluto no gás no corpo principal do gás (pressão parcial P_g) igual a $0,1 \text{ atm}$ e concentração de soluto no líquido no corpo principal do líquido (CL) igual a 0 g cm^{-3} (água isenta de OD). Nessas condições, consideraram a concentração de saturação do oxigênio na água igual a $0,0000037 \text{ g.cm}^{-3}$, valor máximo que a concentração do soluto no lado líquido na interface (C_i) poderia atingir. Portanto, C_i deveria estar entre o valor da concentração de saturação e a concentração zero do corpo principal do líquido.

Para demonstrar que a resistência do filme de gás é insignificante, calcularam a concentração C_i e a pressão parcial P_i – concentração do soluto no gás (pressão parcial) na interface – para três cenários hipotéticos, variando a relação entre os coeficientes k_g e k_L . A concentração C_i pode ser fixada pelas Equações 23 e 24.

O primeiro cenário considerou $k_g = k_L$ e resultou $C_i = 0,0000037 \text{ g cm}^{-3}$ e $P_i = 0,0999963 \text{ atm}$. Para o segundo cenário os autores consideraram que o filme de gás é duas vezes mais condutivo que o filme líquido ($k_g = 2 k_L$) e obtiveram $C_i = 0,0000037 \text{ g cm}^{-3}$ e $P_i = 0,0999981 \text{ atm}$. A terceira condição examinou a resistência do filme de gás na qual $k_g = 0,5 k_L$ e os valores encontrados foram $C_i = 0,0000037 \text{ g cm}^{-3}$ e $P_i = 0,0999926 \text{ atm}$. Estes comportamentos são representados graficamente (Figura 1).

Analizando o cenário 1, a linha que representa a concentração no filme de gás inicia em $P_g = 0,1 \text{ atm}$ e termina em $P_g = 0,0999963 \text{ atm}$. O gradiente de concentração (força motriz) através do filme de gás é igual a $P_g - P_i = 0,1 \text{ atm} - 0,0999963 \text{ atm} = 0,0000037 \text{ atm}$, valor extremamente pequeno, representando apenas $0,0037\%$ da pressão parcial total do gás. Visualmente, a linha é quase horizontal, indicando uma queda de “potencial” insignificante e, portanto, uma resistência muito baixa à difusão. Na interface, ocorre uma queda acentuada na concentração e a baixa solubilidade do oxigênio: uma pressão parcial relativamente alta no gás ($P_i = 0,0999963 \text{ atm}$) está em equilíbrio com uma concentração extremamente baixa no líquido ($C_i = 0,0000037 \text{ g.cm}^{-3}$) (Figura 1).

Através do filme líquido o gradiente de concentração é igual a $C_i - CL = 0,0000037 \text{ g.cm}^{-3} - 0 \text{ g cm}^{-3} = 0,0000037 \text{ g.cm}^{-3}$. Este valor representa 100% da queda de concentração possível na fase líquida e mostra que o gradiente acentuado nesta região indica que a maior parte da resistência à transferência de massa está localizada no lado líquido (Figura 1).

Independentemente da relação entre kg e kL , o valor de Pi permaneceu bastante próximo ao valor de Pg e Ci e atingiu o valor máximo de saturação. O cálculo matemático sugeriu que a interface líquida está substancialmente saturada com o soluto na Pg , e a resistência do filme de gás pode ser desconsiderada.

Aplicando na Equação 20, que representa o fluxo através do filme líquido, a simplificação para gases pouco solúveis como o oxigênio (onde a Ci , é aproximadamente igual a Cs , definida pela Lei de Henry), tem-se a Equação 25 do J de oxigênio através desta interface, proporcional à diferença de concentração entre a saturação e o corpo líquido (a “força motriz”) (Nuruzzaman; Al-Mamun; Salleh, 2018; Maradei *et al.*, 2015; Chapra, 2008).

$$J = kL \cdot (Cs - C) \quad (\text{Equação 25})$$

O termo $(Cs - C)$ é o “déficit de oxigênio”.

Portanto, a Teoria dos Dois Filmes, com a simplificação para gases pouco solúveis, fornece diretamente a Equação 25 do J como o produto do kL pela força motriz prática, que é a diferença entre Cs e C .

2.3. Equação da Taxa de Reaeração

A modelagem da qualidade para reatores ou corpos d’água busca o entendimento de como a concentração de oxigênio muda dentro de um volume de controle de água, além do fluxo através da superfície (e.g. um trecho de um rio). A taxa de variação da massa de oxigênio (dM/dt), descrita como o acúmulo de massa resultante do balanço entre massa que entra, massa que sai, fontes e sumidouros (Cox, 2003), em um volume (V) é o fluxo J multiplicado pela área total de contato ar-água (A), conforme a Equação 26 (Costa *et al.*, 2015; Haider; Ali; Haydar, 2013; Silveira; Giorgetti, 2007):

$$\text{Taxa de massa} = \frac{dM}{dt} = J \cdot A \quad (\text{Equação 26})$$

A concentração é massa por volume ($C = M/V$). Portanto, a taxa de variação da concentração (dC/dt) é a taxa de variação da massa dividida pelo volume, mostrada na Equação 27 (Liu *et al.*, 2025; Haider; Ali; Haydar, 2013):

$$\frac{dC}{dt} = \left(\frac{1}{V}\right) \cdot \left(\frac{dM}{dt}\right) = \frac{J \cdot A}{V} \quad (\text{Equação 27})$$

Combinando as equações 25 e 27, tem-se a Equação 28:

$$\frac{dC}{dt} = kL \cdot \left(\frac{A}{V}\right) \cdot (Cs - C) \quad (\text{Equação 28})$$

Onde $(A/V) = a$ (e.g. $m^2/m^3 = m^{-1}$). O produto do kL e de a é o coeficiente conhecido universalmente na engenharia de processos como kLa , mostrado na Equação 29 (Liu

et al., 2025; Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2020; Nuruzzaman; Al-Mamun; Salleh, 2018; Averkina *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2013; Haider; Ali; Haydar, 2013; García-Abuín *et al.*, 2013; Jamnongwong *et al.*, 2010; Sardeing; Painmanakul; Hébrard, 2006; Olle *et al.*, 2006; Jajuee *et al.*, 2006; Cox, 2003; Gualtieri; Gualtieri; Doria, 2002; Koide; Yamazoe; Harada, 1985):

$$kLa = kL \cdot \left(\frac{A}{V}\right) \quad (\text{Equação 29})$$

O kLa é uma medida global da eficiência da transferência de massa gás-líquido e é amplamente utilizada em sistemas agitados, como biorreatores, colunas de bolhas e tanques de aeração (Kouzbou *et al.*, 2023; Silva *et al.*, 2020). Substituindo o termo $kL \cdot (A/V)$ da Equação 28, obtemos a forma geral da Equação 30 de transferência de massa volumétrica (Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Ferreira *et al.*, 2022):

$$\frac{dC}{dt} = kLa \cdot (Cs - C) \quad (\text{Equação 30})$$

A equação fundamental (Equação 30) descreve a taxa de aeração em qualquer sistema, seja um biorreator, um tanque de aeração (Mölder, E.; Tenno; Mashirin, 2002) ou um rio (Haider; Ali; Haydar, 2013). O coeficiente kLa é afetado pela velocidade de agitação, taxa de fluxo de gás, propriedades do líquido (viscosidade, tensão superficial, densidade) e presença de contaminantes como surfactantes (Kouzbou *et al.*, 2023, 2021; Averkina *et al.*, 2017). O kL representa a velocidade (e.g. m/s) de transferência de oxigênio através da interface (Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2020; Weiner *et al.*, 2019; Averkina *et al.*, 2017; Sieblis; Jenzsch; Pohlscheidt, 2013; Janzen *et al.*, 2010; Hebrard; Zeng; Loubiere, 2009; Olle *et al.*, 2006; Alves; Orvalho; Vasconcelos, 2005; Linek; Kordač; Moucha, 2005; Gualtieri; Gualtieri; Doria, 2002; Koide; Yamazoe; Harada, 1985). Sua magnitude é governada por mecanismos como a difusão molecular e a convecção turbulenta perto da interface (Linek; Kordač; Soni, 2008; Kordač; Linek, 2006). Teorias como a dos Dois Filmes de Lewis e Whitman (1924) e a da Renovação Superficial Danckwerts (1951) fornecem a base para entender o kL (Liu *et al.*, 2025; Averkina *et al.*, 2017; Sieblis; Jenzsch; Pohlscheidt, 2013). Segundo Linek *et al.* (2008) a dependência do kL com a difusividade molecular é utilizada como um indicador da mobilidade da interface. O expoente “n” na relação $kL = D^n$ caracteriza a condição da superfície. Para superfícies limpas e móveis, o kL é proporcional a D^2 , enquanto para superfícies rígidas (contaminadas), é proporcional a D^3 .

A área “a” é a área total da interface gás-líquido por unidade de volume de líquido (e.g. $m^2/m^3 = m^{-1}$, inverso do comprimento) (Silva *et al.*, 2020; Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Nuruzzaman; Al-Mamun; Salleh, 2018; Averkina *et al.*, 2017; Sieblis; Jenzsch; Pohlscheidt,

2013). Em sistemas de bolhas, “ a ” é a área total das superfícies influenciadas pelo tamanho, número e formato das bolhas (Ahmia *et al.*, 2019; Ablasser; Hofmann; Hinrichsen, 2014; Sieblist; Jenzsch; Pohlscheidt, 2013; Kotti; Ksentini; Mansour, 2011). Em sistemas de superfície plana, como um rio ou um canal hidráulico, a área “ a ” corresponde a área superficial da água em contato com a atmosfera (Nuruzzaman; Al-Mamun; Salleh, 2018).

Streeter e Phelps (1925) são amplamente reconhecidos por seu trabalho pioneiro no desenvolvimento de modelos matemáticos para o balanço de OD e o processo de reaeração em rio. A base de seu modelo é uma abordagem de primeira ordem, na qual a taxa de reaeração é diretamente proporcional ao déficit de oxigênio, ou seja, à diferença entre a concentração de saturação (Cox, 2003; Jha; Ojha; Bhatia, 2001), descrita na Equação 31.

$$\text{Taxa de reaeração} = k_2 \cdot (C_s - C) \quad (\text{Equação 31})$$

O desenvolvimento matemático do k_2 parte dos princípios fundamentais da transferência de massa (Al-Zubaidi *et al.*, 2024), onde o kLa é definido, e aplica-os ao cenário específico da reaeração de um rio, podendo ser denotado como ka ou kr (Al-Saadi; Al-Zubaidi, 2025; Nuruzzaman; Al-Mamun; Salleh, 2018; Maradei *et al.*, 2015; Gualtieri; Gualtieri; Doria, 2002). É uma variável essencial para avaliar a qualidade da água em corpos d'água naturais, como rios e lagos (Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Haider; Ali; Haydar, 2013; Jha; Ojha; Bhatia, 2001). Representa a taxa na qual o oxigênio é transferido do ar para a água (Al-Saadi; Al-Zubaidi, 2025).

A taxa de variação do OD no tempo é geralmente proporcional à diferença entre a concentração de OD existente e a concentração de saturação (ou equilíbrio) de oxigênio na água. A Equação 32 representa matematicamente o fenômeno (Al-Saadi; Al-Zubaidi, 2025; Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Nuruzzaman; Al-Mamun; Salleh, 2018; Cox, 2003; Gualtieri; Gualtieri; Doria, 2002).

$$\frac{dC}{dt} = k_2 \cdot (C_s - C) \quad (\text{Equação 32})$$

O k_2 é expresso em unidades de tempo recíproco (geralmente dia^{-1}) (Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Nuruzzaman; Al-Mamun; Salleh, 2018; Maradei *et al.*, 2015; Gualtieri; Gualtieri; Doria, 2002). Para permitir a comparação de resultados obtidos em diferentes condições térmicas, o k_2 é comumente corrigido para uma temperatura padrão (tipicamente 20 °C) usando a equação de Arrhenius, mostrada na Equação 33 (Al-Zubaidi *et al.*, 2024; Kouzbourov *et al.*, 2023; Chukwuma; Ugbebor; Ugwoha, 2023; Fadili; Essadki, 2021; Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Nuruzzaman; Al-Mamun; Salleh, 2018; Zhang *et al.*, 2013; Gualtieri; Gualtieri; Doria, 2002; Jha; Ojha; Bhatia, 2001):

$$k_{2T} = k_{2_{20}} \cdot \theta^{T-20} \quad (\text{Equação 33})$$

Onde θ é geralmente 1,024. A Equação 34 de primeira ordem para a reaeração (em condições de laboratório com água potável e ausência de atividade biológica) permite determinar k_2 por regressão não linear dos dados experimentais de concentração de OD versus tempo (Monteiro; Penner; Costa, 2022; Silva *et al.*, 2020; Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Ferreira *et al.*, 2019).

$$C(t) = C_s - (C_s - C^0) \cdot e^{(-k_2 \cdot t)} \quad (\text{Equação 34})$$

O k_2 determinado a temperatura T é padronizado para 20°C pela relação de Arrhenius modificada (Equação 33), amplamente utilizada na engenharia sanitária, padronização necessária para permitir a comparação direta entre ensaios realizados a diferentes temperaturas experimentais, removendo o efeito puramente cinético da temperatura e isolando os efeitos físico-químicos dos contaminantes.

2.4. Relação Entre k_2 e kLa

Os termos k_2 e kLa são intrinsecamente relacionados e, em muitos contextos, podem ser utilizados de forma intercambiável, especialmente quando se referem à taxa de transferência de oxigênio para a água (Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Maradei *et al.*, 2015; Nuruzzaman; Al-Mamun; Salleh, 2018; Gualtieri; Gualtieri; Doria, 2002). Ao comparar as equações 30 e 32, torna-se evidente que são matematicamente idênticas.

Para um canal ou corpo d'água com superfície livre, onde a transferência de oxigênio ocorre predominantemente através da interface ar-água superior, a área superficial A é a área de contato da água com a atmosfera. O volume do corpo d'água pode ser aproximado pelo produto da área superficial e da profundidade média: $V = H \cdot A$ (Liu *et al.*, 2025). A razão A/V é definida como a área “ a ” (Bai *et al.*, 2023; Kouzbourov *et al.*, 2021). Assim, para um canal com superfície livre podemos escrever a Equação 35 (Averkina *et al.*, 2017):

$$a = \frac{A}{V} \approx \frac{A}{A \cdot H} = \frac{1}{H} \quad (\text{Equação 35})$$

A Equação 35 é a simplificação que considera a H como o fator dominante na relação entre a área de troca e o volume de água a ser oxigenado. Substituindo a aproximação $A/V = 1/H$ na Equação 29, temos a Equação 36.

$$k_2 = kL \cdot \frac{A}{V} = kL \cdot \left(\frac{1}{H}\right) \quad (\text{Equação 36})$$

Portanto, a relação final pode ser expressa na forma da Equação 37 (Nuruzzaman; Al-Mamun; Salleh, 2018).

$$k_2 = \frac{kL}{H} \quad (\text{Equação 37})$$

E, como $k_2 = KLa$, podemos escrever a Equação 38.

$$KLa = \frac{kL}{H} \quad (\text{Equação 38})$$

A equivalência entre k_2 e KLa (equações 37 e 38) é de suma importância com implicações científicas por várias razões. Caracteriza que o k_2 , que descreve a taxa de oxigenação volumétrica, depende tanto da eficiência intrínseca de transferência de massa na interface kL quanto da “diluição” da transferência pelo volume total de água, inversamente proporcional à profundidade $1/H$, quer dizer, em águas mais rasas, com a mesma eficiência de transferência, o oxigênio é distribuído em um volume menor, resultando em um k_2 mais alto (Ferreira; Jordão; *et al.*, 2020).

As limitações consistem no fato de que esta aproximação é válida para superfícies livres ou “planas”, onde o gás é transferido predominantemente através da superfície exposta ao ar. Em sistemas com aeração por bolhas, a área “ a ” é significativamente maior e não pode ser aproximada por $1/H$, sendo dependente de fatores como o diâmetro das bolhas e o “gas hold-up” (fração volumétrica de gás) (Kouzbourov *et al.*, 2021; Averkina *et al.*, 2017). Além disso, a H é uma simplificação para canais e corpos d'água de geometria irregular, e a precisão da aproximação $A/V = 1/H$ pode variar. O kL é influenciado por uma complexa interação de fatores como turbulência, velocidade do escoamento, viscosidade, tensão superficial (especialmente na presença de surfactantes) e difusividade molecular (Liu *et al.*, 2025; Silva *et al.*, 2020; Ferreira; Jordão; *et al.*, 2020; Harano *et al.*, 2018; Queiroz; Matos; Sperling, 2015; Costa *et al.*, 2015). Em síntese, a relação $k_2 = kL/H$ é uma simplificação que facilita a modelagem da reaeração em canais e corpos d'água de superfície livre, permitindo que a taxa de transferência de oxigênio seja relacionada a características hidrodinâmicas e geométricas mais facilmente mensuráveis.

2.5. O k_2 e as Teorias de Absorção de Gases

A evolução teórica da transferência de massa progrediu de leis fundamentais moleculares e macroscópicas para modelos cinéticos complexos que buscam capturar a interação da turbulência na interface. As correlações do k_2 com as principais teorias de absorção de gases citadas, destacando a sequência evolutiva do entendimento do fenômeno, são descritas a seguir.

2.5.1. Fundamentos da Difusão e Absorção (Século XIX)

Fick (1855) – O Fundamento da Difusão Molecular

Embora o estudo de Fick (1855) tenha sido direcionado para a difusão de sais em líquidos e através de membranas, o trabalho estabeleceu a Lei Fundamental da Difusão. A Lei de Fick determina que o fluxo de uma substância é proporcional ao gradiente de concentração. Essa lei elementar da difusão molecular é a base sobre a qual todos os modelos cinéticos de transferência de massa (incluindo o k_2) foram construídos, considerando que a difusão molecular governa a transferência através das camadas superficiais (Moog; Jirka, 1999).

Perman (1895) – Verificação da Lei de Henry e Reatividade Química

A investigação de Perman (1895) estabeleceu o princípio termodinâmico essencial para a modelagem cinética do k_2 . O k_2 quantifica a taxa na qual o sistema se aproxima da C_s ou D_0 (Al-Zubaidi *et al.*, 2024). O autor validou a Lei de Henry para gases não reativos, confirmando que a pressão parcial do gás é linearmente proporcional à sua concentração dissolvida. Esta lei é a base para o cálculo preciso da C_s em função da temperatura e da pressão atmosférica (Gonçalves *et al.*, 2017; Gualtieri; Gualtieri; Doria, 2002). Assim, o trabalho de Perman (1895) forneceu o fundamento para o potencial motriz $\Delta D = D_0 - D$ na Equação 39. (Jha; Ojha; Bhatia, 2001). Sem uma base sólida para C_s , a determinação experimental e a aplicação do k_2 seriam inviáveis.

$$\frac{dD}{dt} = k_2(D_0 - D) \quad (\text{Equação 39})$$

Em um rio recebendo poluição, o despejo orgânico cria um déficit inicial (D_0). O desequilíbrio gera um déficit instantâneo (D) que funciona como a força motriz que atrai o oxigênio do ar para a água. Conforme o oxigênio atmosférico dissolve na água, influenciado pelo k_2 , o déficit vai diminuindo, resultando em uma recuperação de oxigênio (ΔD) contínua, até que o rio atinja novamente a saturação total e o déficit seja nulo.

Bohr (1899) – O Equilíbrio Dinâmico e a Decomposição Cinética

Bohr (1899) propôs que a saturação da solução gasosa é um estado de equilíbrio dinâmico, onde as taxas de Invasão (γ) (entrada de gás) e Evasão (β) (saída de gás) são iguais. Embora Bohr não tenha usado o termo k_2 (kLa/V), estabeleceu a base cinética para quantificá-lo: a taxa de absorção (α) é um equilíbrio entre γ e β (Equação 40). Se a taxa de absorção k_2

for constante, esta análise permite a ligação da absorção à temperatura e a outras propriedades físicas através dos coeficientes dinâmicos (Kordač; Linek, 2006).

$$\gamma = \alpha\beta \quad (\text{Equação 40})$$

2.5.2. O Início da Engenharia Química e as Teorias de Filme (1919–1935)

Adeney e Becker (1919) – O Efeito da Agitação e a Cinética de Primeira Ordem

O trabalho de Adeney e Becker (1919) demonstrou, usando um método experimental inovador, que mesmo uma agitação moderada aumenta drasticamente a taxa de absorção de gases. Os autores formularam a taxa de solução em termos cinéticos, onde a taxa varia diretamente com o grau de insaturação. O trabalho posterior de Becker (1924) forneceu a equação cinética fundamental para o k_2 (Equação 41), onde $w = a/b$ e “ b ” o coeficiente de evasão proporcional a k_2 . O k_2 é obtido pelo ajuste de um modelo cinético de primeira ordem aos dados de OD em função do tempo.

$$\frac{dw}{dt} = a - bw \quad (\text{Equação 41})$$

Whitman (1923) – Validação em Casos “Não-Henry”

Whitman (1923) demonstrou que, em casos em que o soluto desviava da Lei de Henry (como HCl em soluções aquosas), o uso de coeficientes globais era inconsistente. O pesquisador confirmou a necessidade da Teoria dos Dois Filmes, mostrando que a resistência é dominada pelo filme gasoso para gases muito solúveis e pelo filme líquido para gases de baixa solubilidade ($P_i \approx C_i$). O k_2 para O₂ (pouco solúvel) está, por exemplo, sob o controle do filme líquido.

Lewis e Whitman (1924) – A Teoria dos Dois Filmes

Aos autores Lewis e Whitman (1924) são creditados o desenvolvimento da teoria mais influente na modelagem do k_2 em corpos d'água. A Teoria dos Dois Filmes postula o controle da transferência de massa pela difusão através de dois filmes estagnados em série na interface gás-líquido (um gasoso e um líquido). Para gases pouco solúveis (como O₂ e N₂), a resistência no filme gasoso é desprezível, e a absorção é controlada primariamente pelo filme líquido. A teoria permitiu simplificar o coeficiente kLa (usado em bioreatores) para $k_2 = kL/H$ (onde H é a profundidade), evidenciando o coeficiente kL . Notaram que esta teoria, na forma simplificada, era mais aplicável quando a Lei de Henry era válida.

Higbie (1935) – Teoria da Penetração

A implicação matemática e crucial da Teoria da Penetração de Higbie (1935) é a dependência do coeficiente kL (e, consequentemente, k_2) em relação à raiz quadrada da difusividade molecular e inversamente proporcional à raiz quadrada do t_e (Sardeing; Painmanakul; Hébrard, 2006). A teoria admite que kL é proporcional a $D^{1/2}$, contrastando com a previsão do modelo de filme estagnado que considera kL proporcional a D^1 , e demonstrou ser mais consistente com dados experimentais para gases pouco solúveis, onde a difusão domina o transporte através da fina camada superficial (Rosso; Huo; Stenstrom, 2006).

No entanto, a validade do modelo de Higbie (1935) é limitada por condições não ideais. A presença de surfactantes, mesmo em baixas concentrações (abaixo da CMC), induz uma rigidez da superfície. A contaminação pode diminuir o kL , pois a resistência é aumentada pela camada de tensoativos adsorvidos na interface. Nesses casos, o comportamento do sistema se desvia do modelo de Higbie e se aproxima do Modelo de Frössling (1938), que caracteriza interfaces rígidas (Lebrun; El Mokdad; *et al.*, 2022; Lebrun; Benaissa; *et al.*, 2022; Fadili; Essadki, 2021).

Matematicamente, o limite de transferência de massa para uma bolha cuja superfície foi completamente imobilizada pelos surfactantes (comportando-se como uma partícula sólida) é frequentemente modelado pela correlação de Frössling (1938), expressa em termos do Sh , proporcional ao Sc e o Re mostrados na Equação 42.

$$Sh = 2 + 0,552 Sc^{1/3} Re^{1/2} \quad (\text{Equação 42})$$

Essa correlação evidencia que, sob contaminação severa, a dependência do transporte de massa com a hidrodinâmica local é drasticamente amortecida (Weiner *et al.*, 2019). Em rios, a aplicação direta do modelo é complexa, pois o t_e é difícil de determinar ou depende de diversos parâmetros hidrodinâmicos, como velocidade de cisalhamento, Fr e Re (Costa *et al.*, 2015). Apesar dessas limitações, a Teoria da Penetração foi crucial para demonstrar que a transferência de massa em gases de baixa solubilidade é controlada pela difusão transiente próxima à interface, estabelecendo o expoente $D^{1/2}$, fundamental para modelos de reaeração que buscam relacionar k_2 às propriedades turbulentas do fluxo.

2.5.3. Consolidação dos Modelos de Turbulência (1951–1970)

Danckwerts (1951) – Teoria da Renovação Superficial

A Teoria da Penetração foi generalizada por Danckwerts (1951), fornecendo uma base física para o kL (e k_2) em líquidos turbulentos, criticando a validade do modelo de filme

estagnado em águas agitadas. O autor introduziu a Teoria da Renovação Superficial, onde o coeficiente kL não é determinado pela espessura arbitrária de um filme estagnado, mas sim pela taxa “ s ”. A turbulência na massa líquida constantemente traz e remove elementos fluidos da interface. O coeficiente kL é definido na Equação 4 ($kL = \sqrt{D \cdot s}$). Considerando que $k_2 = kL/H$ (Lewis; Whitman, 1924), o modelo estabelece que o k_2 é proporcional a $\sqrt{D}$ e a $\sqrt{s}$.

Toor e Marchello (1958) – Modelo Filme-Penetração

Os autores Toor e Marchello (1958) estabeleceram uma unificação conceitual entre as Teorias do Filme e da Penetração, classificando o k_2 como um fenômeno de penetração. O Modelo Filme-Penetração proposto sugeriu que as Teorias do Filme e da Penetração são, na verdade, assíntotas de um modelo mais geral. A demonstração matemática da transição assintótica (Equação 43), proposta por Pöpel (1979) destaca a formulação da teoria combinada (Filme-Renovação Superficial), na qual o kL é expresso pela função da cotangente hiperbólica.

$$kL = \sqrt{D \cdot s} \cdot \coth \sqrt{\frac{s \cdot d_L^2}{D}} \quad (\text{Equação 43})$$

Onde d_L representa a espessura do filme líquido (parâmetro que substitui a notação δ_L utilizada na Teoria dos Dois Filmes original). A Equação 43 comprova as propriedades do modelo: sob condições de baixa turbulência ($s \rightarrow 0$), as propriedades da função fazem com que a equação se reduza integralmente à Teoria do Filme ($kL = D/dL$). Inversamente, sob alta turbulência, o termo da cotangente se aproxima de 1, e a transferência de massa passa a ser governada pela taxa da Teoria de Renovação Superficial ($kL = \sqrt{D \cdot s}$) (Toor; Marchello, 1958).

O comportamento do sistema (e, conseqüentemente, a dependência do kL e k_2) é determinado principalmente pelo Sc . Para gases pouco solúveis como o oxigênio em água (alto Sc), o modelo indica que a transferência é dominada pelo regime de Penetração (estado não estacionário), significando que, na grande maioria dos corpos d'água, o k_2 se comporta conforme as previsões de (Higbie, 1935) e (Danckwerts, 1951), onde a turbulência superficial e a difusividade são os fatores primários.

Fortescue e Pearson (1967) – Modelo do Grande Vórtice

O trabalho de Fortescue e Pearson (1967) foi um marco ao vincular kL e k_2 diretamente a parâmetros hidrodinâmicos mensuráveis, abandonando os coeficientes arbitrários. O Modelo do Grande Vórtice (Large-Eddy Model) assumiu que a transferência de massa é governada por grandes vórtices que alcançam a superfície, e não por elementos

estagnados. A intensidade desses vórtices é correlacionada com a intensidade turbulenta do escoamento. O coeficiente kL é dado pela Equação 44, onde A é a intensidade da turbulência e Λ é a escala de comprimento integral. O k_2 (kL/H) torna-se diretamente proporcional à intensidade da turbulência e a $\sqrt{D}$, fornecendo uma validação teórica rigorosa para as equações semiempíricas de k_2 .

$$kL = \bar{K}_{RC} = \sqrt{\left(\frac{AD}{\Lambda}\right)} \quad (\text{Equação 44})$$

Lamont e Scott (1970) – Modelo da Célula de Vórtice (Eddy Cell Model)

Os pesquisadores Lamont e Scott (1970) formalizaram a ligação entre kL (e k_2) e a taxa de dissipação ε , um conceito altamente relevante em Engenharia Ambiental. Para uma superfície fluida livre, a teoria prevê que kL é proporcional à raiz quarta de ε , e à raiz quadrada da difusividade: kL é proporcional a $\varepsilon^{1/4}$ e $D^{1/2}$. O k_2 é, portanto, diretamente proporcional a $\varepsilon^{1/4}$. Esta relação fornece uma justificativa teórica para o uso de modelos de k_2 que dependem de variáveis que refletem a dissipação de energia, como declividade (S) e velocidade de cisalhamento (u^*) (Queiroz; Matos; Sperling, 2015). Em vasos agitados, por exemplo, o kL (e, por conseguinte, k_2) é proporcional a $\varepsilon^{0.238-0.280}$ (Kordač; Linek, 2006).

A robustez e a utilidade desta abordagem foram extensivamente revisadas por Kawase e Moo-Young (1990), que consolidaram modelos matemáticos fundamentados na teoria da turbulência isotrópica de Kolmogorov (1941) aplicados ao projeto de biorreatores (Kolmogorov, 1991a, b; Kawase; Moo-Young, 1990). Comprovaram a dependência de que o kL aumenta a uma taxa proporcional a $\varepsilon^{1/4}$ em conjugação com o Sc ($Sc^{1/2}$). A aplicação dessa teoria proporciona correlações analíticas mais diretas e bem-sucedidas não apenas para o kL , mas para a estimativa da área “a”, retenção fracionária de gás (*gas hold-up*) e, consequentemente, do coeficiente kLa (Kawase; Moo-Young, 1990).

2.5.4. Modelos Avançados de Turbulência e Simulação (1986–1998)

McCready, Vassiliadou e Hanratty (1986) – Divergência Superficial

O trabalho de McCready et al. (1986) revolucionou a compreensão do transporte interfacial em altos Sc , identificando a variável local que realmente controla o kL em interfaces móveis. Através de simulações, demonstraram que kL em interfaces móveis (gás-líquido limpas) é controlado pela Divergência Superficial (taxa de dilatação e compressão da interface pelos movimentos turbulentos). Surge a relação mostrada na Equação 45, onde β^2 é o valor

quadrático médio do gradiente das flutuações de velocidade normal na interface (Calmet; Magnaudet, 1998). O k_2 é determinado por uma propriedade local da turbulência (β^2). O k_2 é maior em interfaces móveis que em interfaces rígidas (superfícies sólidas ou contaminadas), pois a variação da velocidade normal (y) em interfaces móveis permite que flutuações de alta frequência contribuam para a transferência de massa.

$$\frac{kL}{u^*} = \beta^{2^{1/4}} Sc^{-1/2} \quad (\text{Equação 45})$$

Calmet e Magnaudet (1998) – LES

A validação numérica para os modelos de renovação e divergência superficial no regime de alto Sc (reaeração de O_2) foi fornecida por Calmet e Magnaudet (1998). Utilizando modelos LES, a pesquisa confirmou que o coeficiente kL segue uma dependência próxima a $Sc^{-1/2}$ (com expoentes calculados de $-0,516$ e $-0,465$ nas configurações simuladas).

O modelo LES validou a abordagem de McCready et al. (1986), mostrando que a divergência superficial (β) é o parâmetro local que governa kL . A concordância do kL/u^* obtido pela LES com dados experimentais (e.g., $kL/u^* = 0,131Sc^{-1/2}$ na interface cisalhada) sugere que a estrutura da transferência é dominada pela renovação superficial induzida por grandes vórtices. O trabalho confirmou que a modelagem precisa de k_2 em corpos d'água turbulentos requer que o kL seja proporcional à $Sc^{-1/2}$ e deve ser ligado a parâmetros da turbulência que descrevam a renovação da superfície.

2.5.5. Modelos Atuais

Nos últimos anos, as formulações clássicas e as transições nos mecanismos de transferência de massa têm sido corroboradas e expandidas por estudos recentes que empregam CFD de alta fidelidade (Kouzbour *et al.*, 2023; Ertekin *et al.*, 2021). A utilização de ferramentas numéricas avançadas, como os modelos LES a DNS, tem permitido detalhar o transporte de espécies químicas na vizinhança da interface e validar essas dinâmicas de transição mesmo sob condições hidrodinâmicas complexas ou sob o efeito de contaminantes (Lebrun *et al.*, 2025; Weiner *et al.*, 2019). Além disso, fundamentados nesses avanços fluidodinâmicos, modelos contemporâneos vêm sendo desenvolvidos para capturar as características não lineares da transferência de massa, ajustando os coeficientes preditivos (kL e k_2) à variabilidade do escoamento em tempo real (Liu *et al.*, 2025).

2.6. Contexto de Aplicação dos Coeficientes de Transferência de Massa de Oxigênio

O coeficiente k_2 é mais comumente empregado na modelagem da qualidade da água em rios e córregos (Liu *et al.*, 2025; Al-Saadi; Al-Zubaidi, 2025; Harano *et al.*, 2018; Haider; Ali; Haydar, 2013; Jha; Ojha; Bhatia, 2001), onde a área A é a superfície livre do corpo d'água e V é o volume do segmento de rio considerado. É mais prático medir ou estimar o efeito combinado k_2 que medir separadamente k_L e “ a ” na vasta e complexa superfície de um rio.

Na prática, o k_2 é a variável utilizada na Equação de OD de Streeter e Phelps (1925), que postula que a taxa de transferência é proporcional ao déficit de saturação (Equação 32 ou Equação 39) (Ferreira *et al.*, 2019; Gonçalves; Esposto, 2019). Apesar do modelo clássico de Streeter e Phelps utilizar a derivada temporal (dC/dt) típica de reatores em batelada, a modelagem de rios e canais em regime de transição exige uma abordagem espacial (Gonçalves; Esposto, 2019; Costa *et al.*, 2015). Nesses sistemas, assume-se a configuração de um reator hidráulico pistão (*plug-flow*), substituindo-se a variação no tempo pela variação no espaço acoplada à velocidade do escoamento (Equação 46) (Ferreira *et al.*, 2019; Chapra, 2008).

$$U \frac{dC}{dt} = k_2 (C_s - C) \quad (\text{Equação 46})$$

Ademais, para garantir a precisão na estimativa do coeficiente de transferência em diferentes trechos e contornar os efeitos da dispersão longitudinal, torna-se essencial a aplicação de técnicas como o Rastreamento Lagrangiano (*Time-Shift*). Essa abordagem acompanha o deslocamento cinemático da massa de fluido, permitindo parear as medições de oxigênio de uma mesma parcela de água ao longo das estações de monitoramento, conforme recomendado para sistemas de múltiplos trechos (Gonçalves; Esposto, 2019; Costa *et al.*, 2015).

O kLa é usado para enfatizar os mecanismos fundamentais de transferência de massa (k_L e “ a ”), comuns em sistemas controlados como reatores e estações de tratamento, onde a área interfacial pode ser manipulada (e.g. pelo tamanho das bolhas do aerador). Amplamente utilizado em sistemas de aeração controlados, como biorreatores e colunas de bolhas (Kouzbour *et al.*, 2023; Silva *et al.*, 2020; Averkina *et al.*, 2017; Painmanakul *et al.*, 2005; Kumar *et al.*, 2005; Linek; Kordač; Moucha, 2005), onde “ a ” é uma propriedade crucial influenciada pelo tamanho e número de bolhas, que pode ser manipulado para otimizar a transferência.

Portanto, k_2 e kLa são diferentes representações do mesmo fenômeno de transferência de massa de oxigênio. O kLa é mais detalhado, separando a contribuição da velocidade de transferência na interface (k_L) da área disponível para essa transferência (“ a ”), particularmente útil para sistemas de aeração onde a área interfacial pode ser controlada. O k_2 é uma

representação global da taxa de reaeração de um corpo d'água, normalmente ajustado à H para se tornar equivalente ao kL na unidade de área interfacial.

2.7. Hidrodinâmica em Canais Abertos, Regimes de Escoamento e Teoria da Turbulência de Grade

A compreensão detalhada da hidrodinâmica em canais abertos é imprescindível para contextualizar e interpretar de forma abrangente os modelos de transferência de massa.

2.7.1. Número de Reynolds e Regimes de Escoamento

O escoamento é fundamentalmente caracterizado pelo Re (Equação 47), um parâmetro adimensional que representa a razão entre as forças inerciais e as forças viscosas no fluido (Ferreira *et al.*, 2019; Queiroz; Matos; Sperling, 2015). Em canais abertos, o Re classifica o escoamento nos regimes laminar ($Re < 500$), de transição ($500 \leq Re \leq 2000$) e turbulento ($Re > 2000$) (Porto, 2006). Em cenários onde a turbulência não é mantida continuamente apenas pelo cisalhamento de fundo, mas é introduzida como uma perturbação inicial (por exemplo, na entrada do canal ou por anteparos), a energia cinética turbulenta decai progressivamente ao longo do escoamento, comportamento este descrito matematicamente pela Teoria da Turbulência de Grade (Al-Zubaidi *et al.*, 2024; Harano *et al.*, 2018; Gonçalves *et al.*, 2017; Janzen; Schulz; Lamon, 2008).

$$Re = \frac{U \cdot RH}{\nu} \quad (\text{Equação 47})$$

2.7.2. Número de Froude e Escoamento Gradualmente Variado

O Fr (Equação 48) relaciona as forças de inércia com a força da gravidade, sendo o parâmetro responsável por definir se o escoamento se encontra em regime subcrítico ou fluvial ($Fr < 1$), crítico ($Fr = 1$) ou supercrítico/torrencial ($Fr > 1$) (Costa *et al.*, 2015; Queiroz; Matos; Sperling, 2015; Gualtieri; Gualtieri; Doria, 2002). Em condições de escoamento gradualmente variado, características como a profundidade, a velocidade local, Re e ε variam ao longo da distância longitudinal do canal. Essa variação contínua implica a inaplicabilidade da hipótese de homogeneidade hidrodinâmica frequentemente assumida pelos modelos clássicos globais (Liu *et al.*, 2025; Gonçalves *et al.*, 2017).

$$Fr = \frac{U}{\sqrt{g \cdot H}} \quad (\text{Equação 48})$$

2.7.3. Turbulência e Teoria de Grade

A taxa ε é o parâmetro central que conecta a turbulência à transferência de massa interfacial (Calmet; Magnaudet, 1998; Lamont; Scott, 1970). A adoção de ε como variável fundamental baseia-se na teoria da turbulência isotrópica local proposta nos trabalhos clássicos de Kolmogorov (1941). O autor estabeleceu as hipóteses de similaridade, demonstrando que, para altos Re , a turbulência atinge um estado de equilíbrio estatístico universal determinado unicamente por ε e ν do fluido. Conforme revisado e aplicado por Kawase e Moo-Young (1990), a física desse fenômeno ocorre através de uma cascata de energia: a energia cinética gerada pelos movimentos globais de grande escala (grandes vórtices primários instáveis) é transferida continuamente para vórtices progressivamente menores. Esse repasse ocorre até atingir a microescala dos vórtices terminais isotrópicos, na qual a energia é finalmente dissipada em calor pela ação da ν . A intensidade turbulenta local decai com a distância x da fonte, podendo ser estimada pela Equação 49, onde $n \approx 1,1$ (Moog; Jirka, 1999).

$$I(x) = I_0 \cdot \left(1 + \frac{x}{H}\right)^{-n} \quad (\text{Equação 49})$$

A taxa ε é estimada indiretamente pela relação: $\varepsilon(x) \propto u'^3/L_{int}$ (Janzen *et al.*, 2010). Essa formulação fornece o elo fundamental entre a hidrodinâmica local e a transferência de massa expressa pelo Modelo SEM: $kL \propto D^{1/2}(\varepsilon/\nu)^{0,25}$ (Lamont; Scott, 1970; Banerjee; Scott; Rhodes, 1968). No entanto, a obtenção experimental direta das flutuações de velocidade na microescala requer instrumentação avançada de velocimetria (como ADV ou PIV) (Liu *et al.*, 2025; Silva *et al.*, 2020; Gonçalves *et al.*, 2017).

Para contornar essa limitação em aplicações de engenharia hidráulica, a taxa ε pode ser quantificada macroscopicamente a partir da perda de carga do escoamento. Nesses casos, ε é diretamente proporcional a “ g ”, “ U ” e “ Sf ”, sendo expressa analiticamente pela Equação 50 (Ferreira; Jordão; *et al.*, 2020; Cox, 2003). Essa relação estabelece o pilar matemático para mensurar a potência motriz da renovação interfacial em canais abertos a partir de parâmetros hidráulicos clássicos, conforme validado por estudos de correlação empírica (Gonçalves *et al.*, 2013).

$$\varepsilon = g \cdot U \cdot Sf \quad (\text{Equação 50})$$

2.8. Influência das Condições Hidrodinâmicas no k_2

A determinação precisa do k_2 é um desafio central na modelagem da qualidade da água, e os estudos demonstram consistentemente que as condições hidrodinâmicas do fluxo são

o fator dominante que governa a taxa de transferência de oxigênio (OD) na interface ar-água (Liu *et al.*, 2025; Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Costa *et al.*, 2015; Haider; Ali; Haydar, 2013).

A influência das condições hidrodinâmicas no k_2 tem sido avaliada através de três abordagens principais: modelos conceituais e teóricos de transferência de massa, que ligam kL ao parâmetro de velocidade de transferência de massa do filme líquido (m/s) e a profundidade H , onde $k_2 = kL/H$ (Liu *et al.*, 2025; Gualtieri; Gualtieri; Doria, 2002); à microestrutura da turbulência; equações semiempíricas e empíricas, que correlacionam k_2 com parâmetros macroscópicos do escoamento (velocidade e profundidade); e estudos laboratoriais que isolam variáveis específicas (turbulência, rugosidade e ondas).

2.8.1. Modelos Conceituais e a Estrutura da Turbulência

O desenvolvimento teórico de k_2 progrediu ao relacionar o kL diretamente à microestrutura do campo turbulento, fonte primária de aceleração da reaeração (Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020). A Tabela 1 mostra as variáveis hidrodinâmicas preconizadas nas teorias.

Tabela 1. Mecanismos hidrodinâmicos avaliados nos modelos conceituais.

Estudo (Teoria)	Mecanismo Hidrodinâmico Avaliado	Correlação Fundamental com kL
Lewis e Whitman (1924) (Teoria dos Dois Filmes).	Fluxo Laminar (Filme Estagnado).	$kL = \frac{D}{\delta_L}$ (Haider; Ali; Haydar, 2013; Jha; Ojha; Bhatia, 2001).
Higbie (1935) e Danckwerts (1951) (Penetração e Renovação Superficial)	Difusão Transiente e Renovação da Superfície por <i>Eddies</i> .	$kL = \sqrt{D \cdot s}$ (Liu <i>et al.</i> , 2025; Al-Saadi; Al-Zubaidi, 2025; Tseng; Tinoco, 2020; Silveira; Giorgetti, 2007).
Fortescue e Pearson (1967) (Grande Vórtice)	Convecção por Grandes Vórtices (Λ) do fluxo.	$\bar{K}_{RC} = \sqrt{(AD/\Lambda)}$ (Tseng; Tinoco, 2020; Wissink <i>et al.</i> , 2017; Moog; Jirka, 1999).
Lamont e Scott (1970) (Célula de Vórtice)	Ligação com ε .	$kL = (v/D)^{-1/2} \cdot (\varepsilon v)^{1/4}$ (Wissink <i>et al.</i> , 2017; Rosso; Huo; Stenstrom, 2006; Moog; Jirka, 1999).
McCready <i>et al.</i> (1986) (Divergência Superficial)	Flutuações de Velocidade Normal na Interface (β^2).	$\frac{kL}{u^*} = 0,71 \beta^{2/4} Sc^{-1/2}$ (Calmet; Magnaudet, 1998).
Calmet e Magnaudet (1998) (LES)	Estrutura Coerente da Turbulência (cisalhamento interfacial) e grandes movimentos.	Validou a dependência de kL de $Sc^{-1/2}$ e o controle pela turbulência de cisalhamento (Silva <i>et al.</i> , 2020).

Fonte: elaborado pelo autor.

Os modelos conceituais enfatizam que a estrutura do campo turbulento na vizinhança imediata da interface é o fator determinante, pois acelera a s . A turbulência gerada por tensões de cisalhamento exerce uma influência primária na interface ar-água.

2.8.2. Variáveis Hidráulicas Macroscópicas e Modelos Empíricos

Considerando a complexidade de medir kL (ou os parâmetros de turbulência ε ou s), a modelagem matemática para rios e lagos frequentemente utiliza, como método mais comum para estimar k_2 , as equações empíricas e semiempíricas que dependem de parâmetros hidráulicos macroscópicos (Al-Saadi; Al-Zubaidi, 2025; Gonçalves *et al.*, 2017; Cox, 2003; Jha; Ojha; Bhatia, 2001). O k_2 pode ser corrigido para uma temperatura padrão (e.g., 20°C) usando a equação de Arrhenius (Equação 33) com um fator θ , tipicamente 1,024 (Al-Saadi; Al-Zubaidi, 2025).

Agitação, Velocidade do Fluxo e Profundidade

Equações empíricas e semiempíricas para k_2 foram desenvolvidas em função de parâmetros hidráulicos como velocidade de escoamento e profundidade (Al-Saadi; Al-Zubaidi, 2025; Liu *et al.*, 2025; Al-Zubaidi *et al.*, 2024; Harano *et al.*, 2018; Gonçalves *et al.*, 2017; Gualtieri; Gualtieri; Doria, 2002). A profundidade é um dos parâmetros mais sensíveis e influentes no fenômeno de reaeração. Equações clássicas incluem as de O'Connor e Dobbins (1958) e Churchill *et al.* (1962) que consideram k_2 aumenta com a U , e diminui com H . Os modelos empíricos e semiempíricos desenvolvidos para a engenharia de rios assumem, em sua imensa maioria, uma forma potencial genérica, expressa matematicamente pela Equação 51.

$$k_2 = a \cdot U^b \cdot H^c \quad (\text{Equação 51})$$

Onde a , b e c são constantes ajustadas experimentalmente de acordo com as características hidrodinâmicas e a rugosidade do leito do canal (Haider; Ali; Haydar, 2013; Jha; Ojha; Bhatia, 2001). Um dos exemplos clássicos mais consagrados na literatura para escoamentos de profundidade e velocidade moderadas é o próprio modelo de O'Connor e Dobbins, cuja forma algébrica é dada pela Equação 52.

$$k_2 = 3,93 \cdot \frac{U^{0,5}}{H^{1,5}} \quad (\text{Equação 52})$$

De fato, geralmente, a taxa de reaeração diminui com o aumento da profundidade da água (Gonçalves *et al.*, 2017) e aumenta com agitação e a velocidade do fluxo (Liu *et al.*, 2025). Em rios, a velocidade do fluxo (U), geralmente se correlaciona positivamente com o k_2 ,

pois intensifica a turbulência e a renovação superficial (Liu *et al.*, 2025; Al-Zubaidi *et al.*, 2024; Tseng; Tinoco, 2020; Ferreira; Jordão; *et al.*, 2020; Harano *et al.*, 2018; Gonçalves *et al.*, 2017). Tseng e Tinoco (2020) investigaram como a taxa de transferência de gás na superfície muda com a velocidade média em fluxos vegetados.

A taxa de reaeração diminui com o aumento da profundidade da água (Nuruzzaman; Al-Mamun; Salleh, 2018) e ocorre porque, para uma mesma área de superfície, um volume maior de água requer mais tempo para atingir a saturação de oxigênio (Liu *et al.*, 2025; Al-Zubaidi *et al.*, 2024; Ferreira; Jordão; *et al.*, 2020; Haider; Ali; Haydar, 2013).

Turbulência e Dissipação de Energia

Além de Adeney e Becker (1919), Becker (1924) discutiu a dependência da taxa de absorção na turbulência. A turbulência na interface ar-água é um fator crítico para a transferência de massa (Gonçalves *et al.*, 2017; Janzen *et al.*, 2010). A agitação de um líquido aumenta enormemente a absorção de gás (Kaya; Schumpe, 2005; Becker, 1924). A intensidade da turbulência e a presença de grandes e pequenos turbilhões influenciam a S (Lamont; Scott, 1970).

Rugosidade do Leito e Ondas

Modelos semiempíricos relacionam k_2 a termos como u^* e declividade (S), que estão ligados à turbulência e dissipação de energia. Maradei *et al.* (2015) realizaram estudos sobre a transferência gás-água em canais abertos, destacando a influência da rugosidade do leito do canal e propuseram uma nova relação entre o k_2 e as características hidrodinâmicas. Costa *et al.* (2015) observaram que a rugosidade do leito do canal pode interferir significativamente na reaeração, devido à sua relação com as tensões de cisalhamento geradas no fundo, afetando a geração e dissipação de turbulência.

Além disso, a ação das ondas também promove a transferência de massa de OD na água, e a inclusão de fatores de onda em modelos de reaeração pode melhorar a precisão das previsões (Liu *et al.*, 2025). Os autores desenvolveram um modelo dinâmico multiparâmetro para simular a distribuição de OD em rios considerando a profundidade da água, velocidade do fluxo e ação das ondas. Gonçalves *et al.* (2017) sugeriram a incorporação de um novo parâmetro adimensional (número baseado na velocidade vertical da superfície livre e na velocidade de fluxo) para melhorar as equações. A Tabela 2 destaca variáveis hidrodinâmicas importantes relacionadas aos modelos empíricos e semiempíricos.

Tabela 2. Variáveis hidráulicas consideradas em modelos empíricos.

Variável Hidráulica	Influência no k_2	Estudos e Modelos Empíricos
Velocidade Média	k_2 geralmente aumenta com U , pois U intensifica a turbulência e a renovação superficial (Harano <i>et al.</i> , 2018).	O'Connor e Dobbins (1958), Churchill <i>et al.</i> (1962), Owens <i>et al.</i> (1964) (Liu <i>et al.</i> , 2025; Al-Zubaidi <i>et al.</i> , 2024; Ferreira; Jordão; <i>et al.</i> , 2020; Gonçalves <i>et al.</i> , 2017).
Profundidade Média	k_2 diminui com o aumento de H , pois a resistência à transferência de massa é diluída em um volume maior (Liu <i>et al.</i> , 2025; Al-Zubaidi <i>et al.</i> , 2024; Haider; Ali; Haydar, 2013).	É um dos parâmetros mais sensíveis e influentes (Al-Zubaidi <i>et al.</i> , 2024; Gonçalves <i>et al.</i> , 2017). Rios rasos e rápidos possuem kL elevado devido à maior turbulência na superfície livre (Liu <i>et al.</i> , 2025; Al-Zubaidi <i>et al.</i> , 2024; Ferreira <i>et al.</i> , 2019; Gonçalves <i>et al.</i> , 2017; Haider <i>et al.</i> , 2013).
Turbulência e Dissipação de Energia	A turbulência é um fator dominante que acelera a renovação superficial. k_2 aumenta com a intensidade da turbulência (Harano <i>et al.</i> , 2018).	“ u^* ”, “ Fr ”, “ Re ”, “ ε ” (Al-Zubaidi <i>et al.</i> , 2024; Harano <i>et al.</i> , 2018; Gonçalves <i>et al.</i> , 2017; Costa <i>et al.</i> , 2015; Gualtieri; Gualtieri; Doria, 2002).
Rugosidade do Leito	A rugosidade do leito interfere significativamente na reaeração, pois afeta as tensões de cisalhamento geradas e a dissipação de turbulência (Costa <i>et al.</i> , 2015).	A rugosidade deve ser considerada na determinação do k_2 (Gonçalves <i>et al.</i> , 2017; Costa <i>et al.</i> , 2015).
Ondas	A ação das ondas promove a transferência de massa de OD na água (Liu <i>et al.</i> , 2025).	Modelos dinâmicos recentes incluem o efeito das ondas (altura h e frequência f) com a finalidade de melhorar a precisão (Liu <i>et al.</i> , 2025).

Fonte: elaborado pelo autor.

O trabalho de Gameson *et al.* (1955, 1959) é seminal na modelagem empírica do k_2 em corpos d'água naturais. Os estudos realizaram investigações cruciais de reaeração em campo (em riachos e rios). Os dados experimentais de Gameson, Truesdale e Downing (1955) foram essenciais para validar e desenvolver as equações preditivas empíricas do k_2 (Ferreira; Jordão; *et al.*, 2020). Estas equações relacionam k_2 aos parâmetros hidrodinâmicos macroscópicos do escoamento, como U e H (Ferreira *et al.*, 2019; Harano *et al.*, 2018; Costa *et al.*, 2015).

Apesar da ampla utilização dessas equações, frequentemente fornecem valores de k_2 muito diferentes para as mesmas condições hidráulicas (Al-Saadi; Al-Zubaidi, 2025; Gonçalves *et al.*, 2017), sugerindo a influência de outros parâmetros (Costa *et al.*, 2015; Haider; Ali;

Haydar, 2013). De fato muitas equações consideram apenas dois parâmetros hidráulicos (velocidade e profundidade), negligenciando até 12 outros parâmetros importantes, como Fr , Re , declividade, σ e rugosidade do leito (Gonçalves *et al.*, 2017; Costa *et al.*, 2015; Gualtieri; Gualtieri; Doria, 2002). Pesquisas buscam desenvolver equações preditivas refinadas que minimizem os erros de estimativa e melhorem a correlação com os coeficientes de reaeração observados, frequentemente incorporando mais parâmetros (Gonçalves *et al.*, 2017).

Jha *et al.* (2001) refinaram e propuseram uma abordagem suplementar para estimar coeficientes de reaeração, especialmente para o Rio Kali, na Índia. Gualtieri *et al.* (2002) propuseram uma abordagem abrangente baseada em análise dimensional, que considera 14 parâmetros e, sob certas condições, resulta em uma equação adimensional do coeficiente de transferência de massa como função do Fr , declividade do canal, Re , Sh e rugosidade relativa. Cox (2003) realizou uma revisão abrangente das técnicas de modelagem de OD em rios de várzea, resumindo as equações preditivas disponíveis. Melching (1999) desenvolveram equações de reaeração a partir do banco de dados do Serviço Geológico dos EUA. Haider *et al.* (2013) avaliaram várias relações do k_2 para modelar o OD em um rio com variações extremas de fluxo no Paquistão.

Recentemente Nuruzzaman *et al.* (2018) desenvolveram uma equação de taxa de reaeração para o Rio Pusu, Malásia, usando uma abordagem laboratorial modificada em um canal. Balsam e Al-Zubaidi (2025) avaliaram modelos empíricos para o k_2 em rios urbanos tropicais, com os modelos de Broecker *et al.* (1978) e Smith (1978), além das equações de O'Connor e Dobbins (1958), sendo considerados os mais confiáveis especificamente para o Rio Hilla.

2.8.3. Estudos Experimentais e Inovação em Parâmetros

Pesquisas recentes buscam desenvolver novos parâmetros e métodos para ligar a turbulência interfacial ao k_2 .

Velocidade Vertical da Superfície (W_{RMS})

O coeficiente k_2 é fortemente relacionado à velocidade vertical da superfície livre. Estudos em canais circulares e tanques com grade oscilante mostraram uma forte correlação entre k_2 e o RMS da W_{RMS} . Gonçalves *et al.* (2017) propuseram um novo número adimensional baseado na relação entre W_{RMS} e U para melhorar as equações preditivas de k_2 .

Este novo número adimensional demonstrou maior sensibilidade e precisão que os tradicionais Re e Fr , especialmente em fluxos com turbulência intensa (ka maior que 40 dia^{-1}). Essa inovação visa capturar os efeitos dinâmicos gerados pela deformação superficial, incluindo a aeração resultante da ruptura da superfície em regimes de turbulência intensa (Gonçalves *et al.*, 2017).

Divergência Superficial

O Modelo da Divergência Superficial, originalmente proposto por McCready et al. (1986), estabelece que o kL é regido pela divergência β . Estudos posteriores, como os de Janzen et al. (2010), aplicaram este modelo usando medições de β em tanques agitados por grade e encontraram boas previsões para a velocidade de transferência de massa (k). O kL é proporcional à raiz quadrada da difusividade e à raiz quadrada da divergência da superfície: $kL = \sqrt{\beta \cdot D}$. Este modelo elimina a necessidade de estimar o tempo de renovação superficial ao introduzir uma nova quantidade física (β_{RMS}) – RMS – que pode ser medida (Tseng; Tinoco, 2020). O modelo LES de Calmet e Magnaudet (1998) confirmou o papel central da divergência superficial, ligada ao comportamento limite da velocidade vertical, como o modelo mais adequado para prever o coeficiente de transferência de massa em interfaces gás-líquido.

Influência da Rugosidade

Estudos em canais hidráulicos com rugosidade controlada confirmaram que a rugosidade do leito interfere significativamente no processo de reaeração, devido à sua relação com as tensões de cisalhamento geradas no fundo, que afetam a turbulência (Maradei *et al.*, 2015; Costa *et al.*, 2015).

Modelos Dinâmicos de Múltiplos Parâmetros

O desenvolvimento de modelos dinâmicos, como o proposto por Liu et al. (2025) demonstrou alta precisão ao integrar o efeito acoplado de profundidade, velocidade e ação de ondas. A inclusão do efeito das ondas melhorou a precisão da simulação do OD em até 8,9% em comparação com modelos que consideram apenas U e H .

Dissipação de Oxigênio

Estudos também investigaram a influência hidrodinâmica a dissipação KD em condições de supersaturação. Os resultados mostram que KD e k_2 são influenciados pela

turbulência do fluxo, e em canais hidráulicos circulares, a KD foi aproximadamente duas vezes mais rápida que a taxa de reaeração (k_2) para os níveis de turbulência aplicados (Harano *et al.*, 2018).

Modelagem de Turbulência por CFD

Ertekin *et al.* (2021) realizaram estudos de validação para auxiliar no desenvolvimento de modelos CFD independentes de escala e sistema para colunas de bolhas industriais, destacando a necessidade de maior compreensão do impacto de compostos tensoativos. O uso de ferramentas numéricas avançadas como a LES por Calmet e Magnaudet (1998) e o uso de CFD acoplado a Modelos de Balanço Populacional (PBM) por Kouzbour *et al.* (2023) em suas investigações experimentais e de simulação têm sido intensificados. Essas simulações visam prever e validar kL e kLa através da modelagem detalhada de termos de força interfacial e da distribuição de tamanho de bolhas, superando as limitações dos modelos tradicionais (Reynolds Averaged Navier-Stokes). Weiner *et al.* (2019) apresentaram técnicas experimentais e numéricas (ALE Interface-Tracking) para investigar a transferência e o transporte de espécies químicas na vizinhança de bolhas em ascensão, com validação por LIF.

2.9. Influência de Surfactantes na Transferência de Oxigênio

Os surfactantes (substâncias tensoativas) tendem a reduzir o coeficiente de transferência de massa de oxigênio (kL ou kLa) na interface gás-líquido (Lebrun *et al.*, 2025; Kouzbour *et al.*, 2023; Lebrun; Benaissa; *et al.*, 2022; Ferreira *et al.*, 2022; Silva *et al.*, 2020; Wissink *et al.*, 2017; Jimenez *et al.*, 2014; García-Abuín *et al.*, 2013; Lee; Saylor, 2010; Jamnongwong *et al.*, 2010; Hebrard; Zeng; Loubiere, 2009; Sardeing; Painmanakul; Hébrard, 2006; Mölder, E.; Tenno; Mashirin, 2002), como por exemplo, o SDS (Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Ahmia *et al.*, 2019).

Os fundamentos teóricos e hidrodinâmicos definidos em meados do século XX iniciaram evolução do conhecimento sobre a influência dos contaminantes (surfactantes) na transferência de massa de oxigênio. O foco inicial foi estabelecer o mecanismo de resistência e a diferença entre interfaces móveis e rígidas: A Teoria dos Dois Filmes de Lewis e Whitman (1924) forneceu o primeiro modelo conceitual de resistência, mostrando que, para gases pouco solúveis como o oxigênio, a resistência na fase líquida é dominante (Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Averkina *et al.*, 2017; Rosso; Stenstrom, 2006); Higbie (1935) e Danckwerts (1951) introduziram as teorias de Penetração e Renovação Superficial, enfatizando que o kL depende

da difusividade $\sqrt{D}$, amplificado pela mobilidade superficial e turbulência (Liu *et al.*, 2025; Averkina *et al.*, 2017; Kordač; Linek, 2006); Marangoni (1871) estabeleceu o mecanismo pelo qual os contaminantes criam um gradiente de σ na interface, que impede o movimento do fluido e leva à rigidez interfacial, reduzindo o kL (Zhang *et al.*, 2013; Rosso; Huo; Stenstrom, 2006). O modelo de Frössling (1938) descreve a transferência de massa em esferas sólidas (interfaces rígidas) (Kordač; Linek, 2006; Linek; Kordač; Soni, 2008).

Estudos seminais sobre a influência de contaminantes na transferência de massa de oxigênio em sistemas gás-líquido surgiram a partir dos anos 1960, motivados pela necessidade de modelar biorreatores e sistemas de tratamento de águas residuais. Eckenfelder e Barnhart (1961) quantificaram o impacto de substâncias orgânicas (que frequentemente são tensoativas) na transferência de oxigênio de bolhas de ar na água (Rosso; Stenstrom, 2006). O trabalho demonstrou que a contaminação, mesmo em concentrações baixas de SLS (15 mg L^{-1}), pode reduzir os coeficientes de transferência de massa para 0,5 vezes o valor da água limpa (Rosso; Larson; Stenstrom, 2006), estabelecendo o conceito prático de depressão da transferência de massa causada por contaminantes (Silva *et al.*, 2020). Mancy e Okun (1960) e McKeown e Okun (1961) investigaram os efeitos de agentes de superfície ativa (surfactantes) na aeração por bolhas (Rosso; Huo; Stenstrom, 2006; Rosso; Larson; Stenstrom, 2006) e relacionaram os efeitos da contaminação à diminuição da σ dinâmica (Rosso; Larson; Stenstrom, 2006).

O estudo de Aiba e Toda (1963) é crucial, pois abordou o problema relacionado à transferência de oxigênio: a deterioração da capacidade de oxigenação em plantas de tratamento de esgoto devido ao aumento do consumo doméstico de surfactantes. Os pesquisadores buscaram a determinação experimental do coeficiente kL e a discussão do mecanismo que analisa o aumento da resistência à transferência de oxigênio. Estes trabalhos lançaram as bases para a quantificação do fator alfa (α), que representa a razão entre o coeficiente de transferência de oxigênio em água contaminada e em água limpa.

Na engenharia de tratamento de águas residuais, o fator α tipicamente varia de 0,2 a 0,8, dependendo da carga de contaminação e da intensidade da aeração, impactando de forma direta os custos energéticos operacionais (Rosso, Huo, et al., 2006). Contudo, mapeamentos sistemáticos recentes da literatura indicam um profundo “déficit de biossurfactantes” no arcabouço teórico. Compostos de origem microbiana ou vegetal (como rhamnolipídeos, saponinas e lipopeptídeos) não apenas se destacam por serem biodegradáveis e ambientalmente seguros, como evidências sugerem que eles inibem a transferência de massa de maneira menos restritiva do que seus análogos sintéticos (Datta *et al.*, 2024; Jimoh; Lin, 2019). A aplicação de

biossurfactantes pode potencialmente preservar a eficiência da reaeração nas mesmas concentrações molares, que representaria uma viabilidade estratégica em sistemas submetidos a altos níveis de contaminação (Roy; Khan; Mukherjee, 2024).

Hedestrand (1924) realizou os primeiros esforços para determinar a influência de monocamadas de surfactantes na taxa de evaporação de água. O autor é citado como pioneiro nos estudos de permeação de gases através de filmes de espuma (Farajzadeh; Krastev; Zitha, 2008). Embora tenha concluído inicialmente que as monocamadas não tinham efeito mensurável, o estudo é seminal por marcar o início da investigação sobre a permeabilidade de filmes superficiais. Esse conceito é vital, pois a inibição da transferência de oxigênio é causada pela barreira criada pelos surfactantes na interface (Lebrun; El Mokdad; *et al.*, 2022; Wissink *et al.*, 2017). Diversos conceitos sobre o efeito de monocamadas na evaporação de água permanecem os mesmos para a taxa de transferência de massa de outros gases (Mölder, Erik; Mashirin; Tenno, 2005).

O trabalho de Garner e Hammerton (1954) avaliou a hidrodinâmica microscópica da transferência de massa e investigou a circulação interna dentro de bolhas de gás (Rosso; Larson; Stenstrom, 2006). Este trabalho é crucial considerando que a circulação interna é a característica hidrodinâmica que maximiza a transferência de massa em bolhas “limpas” (modelo de interface móvel). Os surfactantes suprimem essa circulação, imobilizando a superfície da bolha e reduzindo o kL (Bai *et al.*, 2024; Lebrun; Benaissa; *et al.*, 2022). O estudo é a base para o entendimento de como a contaminação superficial altera a transferência de massa, servindo de fundação para o modelo de interface rígida de Frössling (1938) (Rosso; Huo; Stenstrom, 2006; Rosso; Stenstrom, 2006).

Após o marco estabelecido por Garner e Hammerton (1954), o período compreendido entre 1955 e 1985 foi decisivo para a construção do arcabouço teórico moderno da transferência de massa, articulando-se como um elo entre os modelos clássicos e as futuras abordagens computacionais. Este período se dividiu em três segmentos interligados: a consolidação matemática dos modelos de turbulência, o desenvolvimento de equações empíricas para a engenharia de rios e a quantificação pioneira da inibição por surfactantes.

No primeiro segmento, pesquisadores buscaram correlacionar o coeficiente de transferência diretamente à estrutura da turbulência do escoamento. A evolução englobou desde a conciliação das abordagens clássicas pelo Modelo Filme-Penetração de Toor e Marchello (1958) (Averkina *et al.*, 2017; Kordač; Linek, 2006) à formalização dos EM. Trabalhos notáveis como o Modelo de Grandes Redemoinhos de Fortescue e Pearson (1967) (Tseng; Tinoco, 2020; Calmet; Magnaudet, 1998) e o Modelo da Célula de Redemoinho de Lamont e Scott (1970)

(Kouzbour *et al.*, 2023; Averkina *et al.*, 2017; Calmet; Magnaudet, 1998) estabeleceram, pela primeira vez, relações físicas rigorosas entre a taxa de transferência e parâmetros essenciais, como a escala integral e a taxa de dissipação de energia turbulenta. Essa fundamentação fluidodinâmica alcançou seu ápice analítico com a demonstração matemática de Pöpel (1979) (Ferreira *et al.*, 2019; Gonçalves; Esposto, 2019; Gonçalves *et al.*, 2017), que comprovou a transição assintótica dos regimes de transferência em função das taxas de turbulência e renovação superficial.

Paralelamente aos avanços na microescala, a engenharia obteve progressos práticos expressivos através de extensos estudos de campo em riachos e rios. O banco de dados seminal gerado por Downing e Truesdale (1955) permitiu que autores como O'Connor e Dobbins (1958) (Ferreira; Jordão; *et al.*, 2020; Cox, 2003) e Churchill *et al.* (1962) (Harano *et al.*, 2018) formassem as equações empíricas clássicas para o cálculo do k_2 . Essas formulações consolidaram o princípio macroscópico de que a taxa de transferência aumenta proporcionalmente com a velocidade média do escoamento e diminui com a profundidade da lâmina de água.

Por fim, a compreensão da contaminação interfacial evoluiu de observações qualitativas para quantificações rigorosas, indispensáveis em virtude do aumento das cargas de esgoto nos corpos hídricos. Mancy e Okun (1960) e McKeown e Okun (1961) (Eckenfelder; Barnhart, 1961) lideraram a investigação sobre como agentes de superfície ativa reduzem a tensão superficial dinâmica e alteram a aerodinâmica das bolhas. Em seguida, o trabalho definitivo de Eckenfelder e Barnhart (1961) comprovou de forma laboratorial que até mesmo concentrações diminutas de tensoativos sintéticos (como 15 mg L^{-1} de SDS) são capazes de deprimir o coeficiente de transferência à metade do valor obtido em uma interface limpa, caracterizando cientificamente o “efeito barreira”. A maturação integrada desse conhecimento estruturado forneceu as condições de contorno e os parâmetros necessários para a próxima revolução na área.

A evolução do conhecimento sobre a transferência de massa de oxigênio na interface gás-líquido (k_L e, por extensão, o k_2) desde o final do século XX ocorreu com base nas inovações em métodos experimentais, na inovação de parâmetros e na sofisticação da modelagem de CFD. As pesquisas utilizaram técnicas avançadas para isolar e quantificar os mecanismos de inibição em microescala e aprofundaram a compreensão de como os contaminantes afetam o k_L em nível molecular e hidrodinâmico, especialmente devido ao aumento do uso de surfactantes. Modelos como o da Divergência Superficial McCready *et al.* (1986) e simulações avançadas (Wissink *et al.*, 2017; Calmet; Magnaudet, 1998) confirmaram

que os contaminantes amortecem drasticamente a turbulência vertical perto da superfície, levando a uma redução de kL de até 80%.

Lebrun et al. (2025) e Lebrun, El Mokdad, et al. (2022) confirmaram que os contaminantes reduzem drasticamente o coeficiente kL . Surfactantes migram para a interface e são arrastados para a parte traseira da bolha, criando um gradiente de σ (Fluxo de Marangoni) que se opõe ao fluxo de advecção e diminui a velocidade de ascensão da bolha, resultando em substancial diminuição na renovação superficial. Estudos demonstraram que os surfactantes não apenas imobilizam a superfície, mas também causam uma redução notável no D do oxigênio no filme líquido. Jamnongwong et al. (2010) e Hebrard et al. (2009) observaram que a redução de D (acima de 50%) está diretamente ligada à presença de surfactantes na interface, diminuindo o kL .

A partir de 2010, técnicas de visualização se tornaram essenciais para desacoplar kL (velocidade de transferência) e a área “ a ”. A técnica avançada PLIF-I utiliza um fluoróforo que é inibido pelo oxigênio e permite a visualização direta do campo de concentração de oxigênio em torno de bolhas e na interface. Jimenez et al. (2014) utilizaram PLIF-I para a determinação do impacto local de surfactantes em águas residuais filtradas. Lebrun, Benaissa, et al. (2022) e Lebrun, El Mokdad, et al. (2022) utilizaram PLIF-I para estudar o impacto da estrutura dos surfactantes (comprimento da cadeia hidrofóbica e tipo de carga) em kL e na velocidade da bolha, confirmando que cadeias mais longas e cargas aniônicas podem ter um impacto mais forte na redução do kL . O PLIF-I possibilitou medições mais precisas dos coeficientes de difusão de oxigênio em soluções de surfactantes.

A pesquisa mais recente de Ertekin et al. (2021) combina modelagem experimental e numérica de alta fidelidade para criar modelos preditivos que funcionam em condições complexas. Modelos numéricos sofisticados são usados para entender o transporte em escoamentos multifásicos e permitir a validação dos conceitos por simulação numérica. Kouzbou et al. (2023) acoplaram LES com PBM para prever a distribuição de tamanho de bolhas e o kLa em sistemas contaminados com SDS. O modelo confirmou que a adição de surfactantes reduz o kL . Simulações DNS têm sido usadas para explicar fisicamente a redução de surfactantes em kL , considerando constantes de adsorção de surfactantes e regimes de capa estagnada (Lebrun et al., 2025).

Estudos recentes buscaram o desenvolvimento de modelos preditivos e dinâmicos para k_2 que se ajustem à variabilidade em tempo real. Segundo Liu et al. (2025) o desenvolvimento de modelos de k_2 que consideram o efeito acoplado de múltiplos fatores hidrodinâmicos e de

ondas tem demonstrado maior precisão que os modelos “*U*” e “*H*” tradicionais. Lebrun et al. (2025) desenvolveram uma correlação preditiva para a transferência de oxigênio em soluções de surfactantes, analisando centenas de bolhas isoladas. O modelo considera a influência hidrodinâmica e a resistência físico-química causada pela adsorção de surfactantes. O modelo demonstrou eficácia na expansão para bolhas com alto *Re* e em cenários com misturas de surfactantes (complexidade típica de efluentes).

Modelos que atualizam o *k*₂ em tempo real (*k*₂ variável) foram capazes de capturar as características não lineares do processo de transferência de massa de OD, crucial em ambientes com grandes variações hidrológicas, resultando em maior precisão e capacidade preditiva para modelos de qualidade da água (Liu et al., 2025).

2.9.1. Mecanismos que influenciam no *kL* e *kLa*

Os surfactantes complexificam a dinâmica da transferência de oxigênio ao atuar de forma simultânea e conflitante sobre o *kL* e a área “*a*” (Jamnongwong et al., 2010). A presença de moléculas anfifílicas induz gradientes de σ . Em sistemas aerados, esses gradientes suprimem a coalescência, formando bolhas menores e mais numerosas e aumenta significativamente a área “*a*” disponível e beneficia o processo (Bai et al., 2024; Lebrun; Benaissa; et al., 2022; Marangoni, 1871). Em contrapartida, o acúmulo destas moléculas imobiliza a superfície e cria uma barreira física que reduz drasticamente a velocidade de transferência, o *kL* (Lebrun et al., 2025; Kouzbou et al., 2023; Fadili; Essadki, 2021; Sardeing; Painmanakul; Hébrard, 2006; Rosso; Larson; Stenstrom, 2006).

O efeito final no coeficiente *kLa* é determinado pelo equilíbrio termodinâmico entre esses dois fenômenos conflitantes (Dai et al., 2004). Embora o ganho de área (*a*) possa dominar em alguns sistemas de bolhas e até elevar o *kLa* (Kouzbou et al., 2023), na maioria dos sistemas turbulentos o “efeito barreira” predomina, acarretando uma supressão geral da transferência de oxigênio (Sieblist; Jenzsch; Pohlscheidt, 2013; Zhang et al., 2013).

Para quantificar esse impacto, utiliza-se o fator alfa (α), razão entre o *kLa* em água de processo (ou contaminada) e o *kLa* em água pura (Silva et al., 2020; Ferreira; Soeira; et al., 2020; Rosso; Stenstrom, 2006; Rosso; Huo; Stenstrom, 2006; Rosso; Larson; Stenstrom, 2006), expresso matematicamente na Equação 53.

$$\alpha = \frac{Kla_{\text{água contaminada}}}{Kla_{\text{água pura}}} \quad (\text{Equação 53})$$

A formação de barreira interfacial consiste no acúmulo de moléculas na interface, criando uma camada que oferece resistência à passagem das moléculas de gás (Ferreira et al.,

2022; Silva *et al.*, 2020; Ferreira; Jordão; *et al.*, 2020; McClure *et al.*, 2017; Jimenez *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2013; García-Abuín *et al.*, 2013; Lee; Saylor, 2010; Farajzadeh; Krastev; Zitha, 2008; Dai *et al.*, 2004). Essa “obstrução molecular” é um fenômeno predominante para a depressão da transferência de massa (Rosso; Larson; Stenstrom, 2006).

A imobilização da interface e redução da renovação superficial ocorre quando os surfactantes acumulam-se na interface gás-líquido e aumentam a rigidez da superfície, reduzindo a circulação interna do gás nas bolhas e a taxa de renovação interfacial, aumentando o coeficiente de arraste (Bai *et al.*, 2024; Kouzbou *et al.*, 2023; Lebrun; El Mokdad; *et al.*, 2022; Lebrun; Benaissa; *et al.*, 2022; Silva *et al.*, 2020; Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Wissink *et al.*, 2017; Jamnongwong *et al.*, 2010), sugerindo que os turbilhões têm mais dificuldade em trazer fluido “fresco” para a superfície (Ablasser; Hofmann; Hinrichsen, 2014; Gómez-Díaz; Navaza; Sanjurjo, 2009). Os surfactantes podem amortecer a turbulência perto da interface, diminuindo ainda mais a renovação superficial (Bai *et al.*, 2024; Silva *et al.*, 2020; Wissink *et al.*, 2017). A hipótese do filme estagnado complementa esse fenômeno.

O modelo da Capa Estagnada (*Stagnant Cap*) descreve detalhadamente quando os surfactantes se acumulam na parte posterior de uma bolha ou em zonas de escoamento convergente da interface plana, criando um tamponamento imóvel rígido (Alves; Orvalho; Vasconcelos, 2005). A magnitude dessa imobilização é quantificada pelo ângulo da capa estagnada (θ_{cap}). À medida que a concentração do contaminante aumenta, o gradiente de σ empurra as moléculas para a base da bolha, fazendo com que o ângulo θ_{cap} aumente até que toda a interface seja recoberta e imobilizada (Lebrun *et al.*, 2025; Jimenez *et al.*, 2014).

A transição para superfície com “*Stagnant Cap*” resulta em redução de kL (Fadili; Essadki, 2021; Rosso; Huo; Stenstrom, 2006). Surfactantes podem alterar o gradiente de concentração de oxigênio perto da superfície (Jimenez *et al.*, 2014; Rosso; Larson; Stenstrom, 2006) e reduzir o Dm de oxigênio na solução líquida e contribui para a diminuição da transferência de massa (Kouzbou *et al.*, 2023; Ahmia *et al.*, 2019; Jamnongwong *et al.*, 2010; Hebrard; Zeng; Loubiere, 2009).

2.9.2. Influência dos Tipos de Surfactantes no Processo de Reaeração

Estrutura Molecular, Propriedades Físico-Químicas e Comportamento Interfacial

A característica fundamental que define um surfactante é a estrutura molecular anfífilica, composta por uma cauda hidrofóbica (ou lipofílica) e uma cabeça polar hidrofílica

(Inès *et al.*, 2023), que determina a intensidade do impedimento à transferência de oxigênio (Mölder, E.; Tenno; Mashirin, 2002). Em solução aquosa diluída (abaixo da CMC), os monômeros se dispersam na fase aquosa, migram para a interface ar-água e reduzem a σ (Mölder, E.; Tenno; Tenno, 2009; Mölder, E.; Tenno; Mashirin, 2002).

Acima de determinada concentração, a interface satura-se e os monômeros no volume do fluido se auto-organizam em estruturas coloidais chamadas micelas (Inès *et al.*, 2023). A CMC representa uma descontinuidade no comportamento físico-químico do fluido, marcando o ponto no qual a σ atinge seu valor mínimo e estabiliza (Malkapuram *et al.*, 2021; Mölder, E.; Tenno; Tenno, 2009; Rosso; Huo; Stenstrom, 2006). A morfologia das micelas depende criticamente do *CPP* (Equação 54), embasado na teoria seminal proposta por Israelachvili *et al.* (1976) e amplamente consolidada em sua obra clássica (Israelachvili, 2011).

$$CPP = \frac{v}{a_0 \cdot \ell_C} \quad (\text{Equação 54})$$

O *CPP* é um número adimensional fundamental para prever a geometria (morfologia) das estruturas que moléculas anfifílicas (como surfactantes e lipídios) adotam espontaneamente ao se auto-organizarem em soluções aquosas. A Equação 54 reflete as “propriedades de empacotamento” baseadas na geometria da molécula, definida por três grandezas fundamentais: v (volume da cadeia) que representa o volume ocupado pela cadeia de hidrocarbonetos (cauda hidrofóbica) da molécula, assumida como sendo fluida e deformável, porém incompressível; a_0 , área de superfície ideal ocupada pelo grupo principal (cabeça hidrofílica) na interface, determinada pelo balanço entre as interações que ocorrem na cabeça da molécula (como forças repulsivas laterais) e na região da cadeia de hidrocarbonetos; e ℓ_C que define o limite máximo efetivo de comprimento que a cadeia hidrofóbica pode assumir ao se estender no núcleo do agregado.

O *CPP* atua como um fator geométrico que determina a “forma limitante de empacotamento” que as moléculas podem adotar. Ao avaliar o balanço entre o volume da cauda, a área da cabeça e o comprimento da cauda, é possível classificar o formato molecular (e.g., cone, cone truncado, cilindro) e o respectivo agregado termodinamicamente favorável (Israelachvili, 2011). A evolução das estruturas preferenciais obedece aos limites matemáticos deduzidos originalmente na teoria de Israelachvili *et al.* (1976):

- $CPP < 1/3$ (Micelas Esféricas): Formadas por moléculas fortemente cônicas (cabeça grande e cauda de volume pequeno). A geometria exige que o raio do agregado não ultrapasse fisicamente o limite de extensão da cauda (ℓ_C), fornecendo a condição crítica de $1/3$ para a formação de esferas.

- $1/3 < CPP < 1/2$ (Micelas Não-esféricas a Cilíndricas): Ocorre quando a molécula adota a forma de um cone levemente truncado. A morfologia progride para micelas cilíndricas à medida que o CPP atinge a condição crítica de $1/2$.
- $1/2 < CPP < 1$ (Vesículas e Estruturas Interconectadas): As moléculas assumem formas que não podem ser empacotadas em estruturas compactas simples, resultando em arranjos cúbicos e na formação de vesículas flexíveis.
- $CPP \approx 1$ (Bicamadas Planas): A molécula tem um formato puramente cilíndrico. Essas moléculas se empacotam de forma otimizada em lâminas extensas, cuja condição crítica alcança o valor de 1 para formar bicamadas planares estáveis.
- $CPP > 1$ (Estruturas Invertidas): O volume da cauda hidrofóbica é dominante em relação à cabeça polar, conferindo à molécula um formato de “cunha invertida” (Israelachvili, 2011). O empacotamento determina a formação de micelas invertidas ou estruturas hexagonais inversas.

A Equação 54 traduz rigorosamente o princípio de que variações estruturais ou condições do ambiente (temperatura, salinidade, pH) que modifiquem as variáveis a_0 , v ou ℓ_c direcionarão o rearranjo arquetípico do surfactante em macroestruturas (Israelachvili, 2011). A adsorção dos monômeros na interface e a sua relação com a queda da σ são descritas termodinamicamente pela Equação de Gibbs (Equação 55) (Lebrun; Benaissa; *et al.*, 2022; Jajuee *et al.*, 2006; Rosso; Huo; Stenstrom, 2006; Li *et al.*, 1994; Pöpel, 1979; Rosen; Hua, 1982). Para determinar a concentração superficial de saturação e conectar as fases bulk-interface, a isoterma de Langmuir é amplamente utilizada (Sardeing; Painmanakul; Hébrard, 2006). Para surfactantes iônicos, nos quais ocorre interação repulsiva entre as cabeças carregadas, emprega-se a isoterma de Frumkin (Lebrun *et al.*, 2025; Lebrun; Benaissa; *et al.*, 2022; Lebrun; El Mokdad; *et al.*, 2022). O HLB quantifica este equilíbrio termodinâmico e a afinidade do tensoativo com as fases (Datta *et al.*, 2024).

O conceito de HLB foi originalmente introduzido de forma empírica e sistemática por Griffin (1949), que estabeleceu uma escala numérica para classificar os agentes tensoativos com base no balanço de tamanho e força de seus grupos oponentes (hidrofílicos e lipofílicos). Neste sistema, emulsificantes e surfactantes fortemente lipofílicos recebem valores numéricos baixos, enquanto os de caráter hidrofílico recebem valores elevados, permitindo prever a eficiência e o tipo de comportamento do agente na interface.

$$\Gamma = -\left(\frac{1}{RT}\right) \cdot \left(\frac{d\sigma}{d} \ln C\right) \quad (\text{Equação 55})$$

Onde Γ (S , C_i ou Γ^*) é a concentração de excesso superficial ou a densidade de adsorção do surfactante na interface (Jajuee *et al.*, 2006; Li *et al.*, 1994; Pöpel, 1979) e representa a quantidade de moléculas acumuladas por unidade de área interfacial; R (k_B) a constante universal dos gases (ou constante de Boltzmann, dependendo do referencial de unidades); T a temperatura termodinâmica (absoluta) de adsorção do sistema, σ (γ ou P) a σ ou interfacial da solução; e C (C_{Hi} ou X_1) a concentração do surfactante no corpo principal (volume) da solução.

A derivada matemática $d\sigma/d \ln C$ (ou $d\sigma/dC$) descreve a taxa de variação, ou seja, a inclinação da curva quando se plota a σ contra o logaritmo da concentração do surfactante (Lebrun *et al.*, 2025). Devido à sua natureza hidrofóbica e anfifílica, os surfactantes diminuem a σ da água à medida que sua concentração aumenta; portanto, o termo $d\sigma/dC$ é um valor inerentemente negativo ($d\sigma/dC < 0$). Ao multiplicar esse valor negativo pelo sinal negativo presente na fórmula da Equação de Gibbs, o resultado algébrico torna-se positivo ($\Gamma > 0$) (Jajuee *et al.*, 2006).

O resultado positivo possui um significado termodinâmico crucial: comprova que existe um excesso real de concentração do soluto na superfície em relação ao resto da solução, demonstrando que as moléculas tendem a migrar espontaneamente para a interface gás-líquido, diminuindo a σ até um ponto de saturação (Israelachvili, 2011; Jajuee *et al.*, 2006; Pöpel, 1979). O excesso superficial descrito por Gibbs que atua como o motor termodinâmico para a formação do “Efeito Barreira” (Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020).

Pöpel (1979) descreve que o acúmulo de substâncias hidrofóbicas, além do simples bloqueio à difusão molecular, altera fundamentalmente as propriedades hidrodinâmicas da interface. A camada superficial, que em condições de água limpa é fortemente influenciada por movimentos aleatórios, é transformada em uma fina camada viscosa. O autor classificou o fenômeno como “estagnação superficial” (*surface stagnation*) ou “quiescência”, responsável mecânico por reduzir a magnitude do kL , ao atenuar severamente a s .

À medida que as moléculas se acumulam de acordo com o gradiente previsto, a interface altera suas propriedades hidrodinâmicas, transfigurando-se de um estado naturalmente móvel (*free-slip*) para uma camada altamente viscosa ou rígida (*no-slip*) (Jimenez *et al.*, 2014; Lee; Saylor, 2010; Alves; Orvalho; Vasconcelos, 2005). Além do bloqueio físico direto à difusão do oxigênio, esse adensamento confere à superfície uma resistência contra a deformação imposta pela turbulência subjacente, propriedade mecânica quantificada pelo Módulo de Elasticidade de Gibbs (Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2020). Quanto

maior essa elasticidade, mais severamente o filme adsorvido anula os vórtices que tentam renovar o fluido na superfície, prejudicando o balanço de oxigênio do ecossistema (Hasegawa; Kasagi, 2008).

Embora a Equação de Gibbs (Equação 55) forneça a descrição termodinâmica do acúmulo das moléculas na interface, para modelar numericamente a condição de anoxia ou o bloqueio da transferência de massa de oxigênio (o chamado “efeito barreira”), a teoria termodinâmica costuma ser combinada com modelos analíticos de cinética de adsorção. A partir do gráfico da σ versus logaritmo da concentração sugerido pela equação, utiliza-se a inclinação linear da curva para deduzir a concentração superficial máxima na saturação (Γ_{∞}) antes que o sistema alcance a CMC (Lebrun *et al.*, 2025; Li *et al.*, 1994).

Pesquisadores podem adequar a Equação de Gibbs à Isoterma de Langmuir (para surfactantes sem cargas) ou à Isoterma de Frumkin (para contabilizar interações eletrostáticas entre íons) (Lebrun *et al.*, 2025; Lebrun; Benaissa; *et al.*, 2022), criando uma “equação de estado” que determina a fração da superfície que está obstruída pelas moléculas contaminantes (frequentemente denotada como taxa de cobertura superficial, θ ou S_e) (Silva *et al.*, 2020; Ahmia *et al.*, 2019).

A formulação matemática das isotermas (Equação 56 e Equação 57) permite quantificar diretamente essa cobertura com base na concentração do contaminante no corpo do fluido (C) (Lebrun *et al.*, 2025; Bai *et al.*, 2024; Lebrun; Benaissa; *et al.*, 2022; Sardeing; Painmanakul; Hébrard, 2006). Para a Isoterma de Langmuir (1917) – sistemas não-iônicos têm-se:

$$S_e = \frac{K.C}{1+K.C} \quad (\text{Equação 56})$$

Onde K é a constante de equilíbrio de adsorção. Para a Isoterma de Frumkin (1925) – sistemas iônicos têm-se:

$$K_F = \frac{K.C}{1+K.C} \quad (\text{Equação 57})$$

Onde K_F representa a intensidade das interações eletrostáticas atrativas ou repulsivas na monocamada).

A dinâmica ocorre de forma que, quando $\theta = 0$, a superfície encontra-se livre e não há efeito barreira; contudo, ao atingir o acúmulo máximo estipulado pela termodinâmica de Gibbs ($\theta = 1$), a monocamada consolida o impedimento difusional máximo (Bai *et al.*, 2024; Ahmia *et al.*, 2019), fornecendo os parâmetros vitais para o cálculo da redução no kL no volume de água (Lebrun *et al.*, 2025).

Diferenças de Carga (Aniônicos vs. Não Iônicos)

Os surfactantes são classificados com base na carga iônica de sua cabeça polar em: Aniônicos, Catiônicos, Não Iônicos e Anfotéricos (Inès *et al.*, 2023; Lebrun; Benaissa; *et al.*, 2022). Estudos recentes em sistemas de aeração, incluindo colunas de bolhas e interfaces livres, demonstraram que o tipo de surfactante (iônico vs. não iônico) tem um impacto direto no kLa e no kL (Bai *et al.*, 2024; Gómez-Díaz; Navaza; Sanjurjo, 2009; Sardeing; Painmanakul; Hébrard, 2006). Pesquisas em sistemas de MNB indicaram que a redução no valor de kL em soluções de surfactantes aniônicos (como *Sodium dodecylbenzenesulfonate* – SDBS ou RHA) foi maior que em soluções de surfactantes não iônicos (como *Triton X-100* – TX-100 ou SAP) (Bai *et al.*, 2024). A ordem de redução do kLa foi a seguinte: $kLa(\text{catiônico}) < kLa(\text{não iônico}) < kLa(\text{aniônico}) < kLa(\text{água})$.

No caso de surfactantes aniônicos, as bolhas geradas (MNB) tendem a ser menores e em maior número que em soluções não iônicas, atribuído à carga elétrica que reduz as forças de coalescência. Contudo, bolhas menores possuem uma velocidade de renovação interfacial ainda mais baixa, e o acúmulo de surfactantes é mais visível na interface de bolhas menores. Essa acumulação acentuada de contaminantes em MNBs aniônicos resulta em uma inibição maior do kL (Bai *et al.*, 2024).

Além da carga intrínseca, a CE do meio atua como um descritor termodinâmico fundamental da força iônica da solução, governando a estabilidade coloidal das micelas e a arquitetura da monocamada (Silva *et al.*, 2020). Conforme a teoria termodinâmica do autoarranjo (Israelachvili, 2011), o aumento da força iônica do meio impõe a compressão da dupla camada elétrica ao redor das cabeças polares ionizadas. Esta compressão reduz a repulsão eletrostática lateral entre os monômeros, diminuindo a área a_0 e permitindo um empacotamento interfacial mais denso e rígido. Estudos demonstram que a presença de contra-íons e eletrólitos neutraliza o potencial zeta das micelas, induzindo a sua implantação direta na camada interfacial (Zhang *et al.*, 2013). A saturação da interface pelas micelas estabilizadas suprime os movimentos convectivos superficiais e reforça o “efeito barreira” que influencia a difusão da fase gasosa. Portanto, o monitoramento contínuo da condutividade é imperativo na modelagem de sistemas de aeração, uma vez que flutuações iônicas alteram significativamente a CMC e a resistência reológica da película contaminante.

Surfactantes Químicos vs. Biosurfactantes

O estudo comparativo de Bai et al. (2023) entre surfactantes químicos aniônicos e biossurfactantes demonstrou que estes exercem uma influência maior na redução do D de oxigênio em comparação com os surfactantes químicos. Especificamente, foi observado que o biossurfactante apresentou uma maior influência sobre D que o surfactante químico. O surfactante químico aniônico e o biossurfactante apresentaram um impacto relativamente grande sobre D , sugerindo que, em concentrações idênticas, a estrutura molecular e a natureza dos biossurfactantes podem criar uma resistência adicional à difusão de oxigênio mais acentuada que a observada com surfactantes químicos.

Surfactantes comuns incluem o SDBS e o Triton X-100 (químicos), RHA e SAP (biossurfactantes). Os surfactantes químicos aniônicos (como SDBS ou SDS) podem ocasionar bolhas menores e mais numerosas e induzir uma maior redução no Dm e kL em comparação com surfactantes não iônicos (Triton X-100) (Bai et al., 2024, 2023).

Os biossurfactantes representam uma classe ecologicamente amigável e biodegradável produzida por microrganismos ou leveduras, como os Glicolipídios (ex: Ramnolipídios oriundos de *Pseudomonas aeruginosa* e Soforolipídios de *Starmerella bombicola*) (Datta et al., 2024; Gayathiri et al., 2022; Pardhi et al., 2022). A propriedade particular na anatomia dos biossurfactantes é a sua complexidade ou “porosidade estérica”. As cabeças polares complexas, ramificadas ou volumosas impedem a compactação densa, criando vacâncias entre moléculas adjacentes na monocamada interfacial, que confere maior permeabilidade residual à difusão do gás (O_2) na água.

Na termodinâmica interfacial, a área a_0 define a área exata em que as forças de atração e repulsão na monocamada entram em equilíbrio termodinâmico (Israelachvili, 2011; Israelachvili; Mitchell; Ninham, 1976). Em medições macroscópicas, esse parâmetro é frequentemente correlacionado e tratado como equivalente à “Área Mínima Interfacial por Molécula” (A_{min}), que descreve o limite de aproximação das moléculas durante o empacotamento máximo da superfície (Gómez-Díaz; Navaza; Sanjurjo, 2009). Como o limite de aproximação (A_{min}) se refere a “ a_0 ” na formulação do CPP (Equação 54), a correlação entre essas grandezas é o fator determinante da morfologia da barreira (Israelachvili, 2011; Israelachvili; Mitchell; Ninham, 1976).

Considerando que as cabeças polares ramificadas dos biossurfactantes (como os açúcares de ramnose) exigem grandes áreas ótimas, possuem CPP menor. Consequentemente, as moléculas não conseguem se aproximar demasiadamente, e o empacotamento torna-se fraco ($A_{min} \approx 80 - 120 \text{ \AA}^2$) (Pornsunthorntawee; Chavadej; Rujiravanit, 2009; Israelachvili, 2011;

Israelachvili; Mitchell; Ninham, 1976). Estes poros estéricos (ou vacâncias criadas pela grande área da cabeça polar) permitem a difusão de moléculas de gás na água com menor resistência que de um filme de SDS. Por possuir uma cabeça muito menor, o SDS apresenta áreas ótimas reduzidas ($A_{min} \approx 45 - 55 \text{ \AA}^2$), permitindo que as moléculas fiquem densamente comprimidas na interface, gerando um filme rígido e fortemente coeso que bloqueia a transferência de massa (Bai *et al.*, 2024).

Influência da Estrutura Molecular (Cadeia Hidrofóbica e Hidrofílica)

A estrutura molecular dos surfactantes tem um impacto direto na transferência de massa, pois afeta a adsorção na interface (Lebrun; Benaissa; *et al.*, 2022; Farajzadeh; Krastev; Zitha, 2008). O comprimento da cadeia hidrofóbica é um fator importante na determinação da permeabilidade de filmes de espuma (Farajzadeh; Krastev; Zitha, 2008). Estudos experimentais mostraram que, para surfactantes catiônicos, um aumento no comprimento da cadeia hidrofóbica resulta em um impacto mais forte na velocidade da bolha e no kL na mesma concentração de volume. O aumento do comprimento da cadeia favorece a adsorção do surfactante na interface, mesmo em baixas concentrações, que se traduz em um kL mais baixo (Lebrun; Benaissa; *et al.*, 2022). Para surfactantes não iônicos, o aumento do comprimento da cadeia hidrofílica não demonstrou ter um efeito significativo na velocidade da bolha ou no kL para a mesma concentração molar (Lebrun; Benaissa; *et al.*, 2022).

Além do comprimento da cadeia, a complexidade arquitetônica da porção hidrofílica é determinante na magnitude da barreira interfacial formada. Enquanto surfactantes químicos, (como o SDS e o LABSA) possuem estruturas lineares que favorecem o denso empacotamento das moléculas na formação de monocamadas rígidas, os biossurfactantes distinguem-se por suas cabeças polares volumosas e ramificadas (como os complexos anéis de açúcares presentes em soforolipídeos e rhamnolipídeos). Essa configuração espacial gera um impedimento estérico severo que previne a oclusão total da superfície livre, um fenômeno estrutural caracterizado como “porosidade estérica”.

Como resultado prático dessa assimetria arquitetônica, as películas formadas por biossurfactantes tendem a manter a interface parcialmente permeável à difusão gasosa, sendo significativamente menos inibitórias à transferência de massa de oxigênio do que as barreiras estruturadas por surfactantes químicos sintéticos (Fung *et al.*, 2023; Gaur *et al.*, 2020).

Peso Molecular

O RHA (biossurfactante aniônico de alto peso molecular) demonstrou um efeito inibitório mais notável no kLa se comparado com o SDBS, indicando que o peso molecular do surfactante pode ter um efeito direto na transferência de oxigênio (Bai *et al.*, 2024). Surfactantes de baixo peso molecular, como álcoois de cadeia curta, adsorvem rapidamente na superfície (Mölder, E.; Tenno; Tenno, 2009).

2.9.3. Influência das Concentrações de Surfactantes no Processo de Reaeração

Efeito da Concentração no kL e kLa

A concentração de surfactante no líquido é o principal fator que determina o grau de contaminação interfacial e, consequentemente, o nível de inibição do k_2 e kL (Lebrun; Benaissa; *et al.*, 2022; Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Ahmia *et al.*, 2019).

A redução na taxa de transferência de massa geralmente aumenta com o aumento da concentração de surfactante (Bai *et al.*, 2023; Lebrun; Benaissa; *et al.*, 2022; Lebrun; El Mokdad; *et al.*, 2022; Ahmia *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2013; Kotti; Ksentini; Mansour, 2011; Jamnongwong *et al.*, 2010; Hebrard; Zeng; Loubiere, 2009). Em geral, o aumento da concentração de surfactantes resulta em uma diminuição do kL e k_2 , especialmente até que a CMC seja atingida (Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020).

Regime Sub-CMC

Mesmo em concentrações muito baixas, os surfactantes podem ter um efeito significativo (Bai *et al.*, 2024; Kouzbou *et al.*, 2023, 2021; Zhang *et al.*, 2013; Mölder, E.; Tenno; Tenno, 2009). O kL e kLa tendem a diminuir com o aumento da concentração de surfactantes (Bai *et al.*, 2024; Ahmia *et al.*, 2019). Essa tendência de variação é mais evidente quando a razão CMC é menor que 1, significando que a presença de surfactantes, mesmo em pequenas quantidades, pode ter um efeito significativo no mecanismo de transferência de massa (Bai *et al.*, 2024; Sardeing; Painmanakul; Hébrard, 2006).

O aumento da concentração até a CMC leva a uma ocupação total da interface pelas moléculas de surfactante, maximizando o “efeito barreira” (resistência interfacial) e dificultando a transferência de oxigênio atmosférico para o volume líquido (Lebrun *et al.*, 2025; Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Kotti; Ksentini; Mansour, 2011; Rosso; Huo; Stenstrom, 2006). Ferreira, Soeira, *et al.* (2020) observaram uma redução do k_2 em torno de 20% em reatores cilíndricos e 15% em canais hidráulicos circulares quando a concentração de SDS atingiu a CMC. Estudos em aeração por ar difuso encontraram reduções ainda maiores, de

aproximadamente 30% a 70% do valor da água pura em soluções de surfactantes (Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Ahmia *et al.*, 2019).

Regime de CMC e Acima

Quando a concentração do surfactante atinge a CMC, o kL e D geralmente se estabilizam ou atingem um platô (Lebrun *et al.*, 2025; Ahmia *et al.*, 2019; Kotti; Ksentini; Mansour, 2011; Hebrard; Zeng; Loubiere, 2009). Neste ponto, a interface está saturada de moléculas de surfactante (Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Sardeing; Painmanakul; Hébrard, 2006). Em soluções de SDBS, RHA, TX-100 e SAP, o D de oxigênio diminuiu entre 54,47% e 60,61% quando a concentração atingiu a CMC (Bai *et al.*, 2023).

Em baixos níveis de turbulência, a influência do surfactante pode ser nula, pois dois fenômenos se combinam: o efeito barreira (que reduz k_2) e o Efeito Marangoni (que pode aumentar k_2 ao promover a renovação da superfície) (Lebrun; El Mokdad; *et al.*, 2022; Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2013). O Efeito Marangoni, que se opõe ao cisalhamento tangencial e desacelera as bolhas, pode, em concentrações muito baixas de surfactantes, causar uma instabilidade interfacial que aumenta temporariamente a transferência de massa (Lebrun; El Mokdad; *et al.*, 2022; Gómez-Díaz; Navaza; Sanjurjo, 2009). No entanto, em regimes turbulentos, a contribuição do Efeito Marangoni é ofuscada, e o efeito barreira se torna dominante (Zhang *et al.*, 2013).

A intensidade do Efeito Marangoni é caracterizada pelo Ma , representado na Equação 58 (Wissink *et al.*, 2017; Hasegawa; Kasagi, 2008). Neste cenário de dualidade, atua a variável de controle térmico: a temperatura age como variável que determina qual mecanismo interfacial domina (Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2013). A elevação da temperatura aumenta a mobilidade molecular, enfraquecendo o gradiente de σ (suprimindo a convecção de Marangoni), ao mesmo tempo em que intensifica o Efeito Barreira por permitir o rearranjo da monocamada num empacotamento mais denso (Gómez-Díaz; Navaza; Sanjurjo, 2009). A baixas temperaturas, o Efeito Marangoni supera parcialmente o Efeito Barreira, resultando em kL maiores (Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2013). A temperaturas elevadas, o Efeito Barreira domina (Harano *et al.*, 2018).

$$Ma = \left(\frac{d\sigma}{dC} \right) \cdot \Delta C \cdot \frac{L}{\mu \cdot D} \quad (\text{Equação 58})$$

Efeitos no k_2 e kLa (Dualidade de Efeitos)

A forma como a concentração afeta o coeficiente kLa depende da competição entre a redução de kL e o aumento da área “ a ” (devido à inibição da coalescência) (Jamnongwong *et al.*, 2010; Dai *et al.*, 2004). Bai *et al.* (2024) observam que o aumento da concentração de surfactante diminuiu os valores de kLa , enquanto a área “ a ” aumentou. Concluíram que embora o surfactante aumente “ a ” (inibindo a coalescência), a redução no kL é forte o suficiente para que o resultado líquido seja a diminuição do kLa . O impacto pode ser mais pronunciado. Em alguns regimes de fluxo, o kLa pode ser mínimo em baixas concentrações e se recuperar parcialmente em concentrações mais altas, devido ao efeito de uma área “ a ” maior, mesmo com a redução do kL (Kouzbourov *et al.*, 2023; Rosso; Stenstrom, 2006).

Em suma, a concentração de surfactante é um parâmetro chave, pois dita a cobertura interfacial, que por sua vez reduz a difusividade do oxigênio (Bai *et al.*, 2023; Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Ahmia *et al.*, 2019) e imobiliza a interface, causando assim a diminuição do kL e k_2 (Koide; Yamazoe; Harada, 1985; Aiba; Toda, 1963).

2.10. Influência de Outras Variáveis Físico-Químicas na Fase Líquida

Temperatura da Água

Geralmente, a solubilidade do oxigênio na água diminui com o aumento da temperatura. Além disso, a temperatura da água é um parâmetro de acionamento direto que faz com que o coeficiente de reoxigenação varie temporalmente, com taxas de reoxigenação mais altas durante condições de alta temperatura e mais baixas durante o clima frio (Al-Saadi; Al-Zubaidi, 2025).

A temperatura da água é um fator ambiental primário que afeta C_s , D e v (Ferreira *et al.*, 2022; Ferreira; Jordão; *et al.*, 2020; Ferreira *et al.*, 2019; Gonçalves *et al.*, 2017; Haider; Ali; Haydar, 2013; Mölder, E.; Tenno; Mashirin, 2002; Gualtieri; Gualtieri; Doria, 2002). A fundamentação termodinâmica para a relação é detalhada por Pöpel (1979): como o processo de dissolução de gases na água é tipicamente acompanhado pela liberação de calor (exotérmico), o Princípio de Le Chatelier (1884) determina que o aumento da temperatura do sistema resultará inevitavelmente em uma diminuição da solubilidade do gás, reduzindo a concentração de saturação. O k_2 é frequentemente corrigido para uma temperatura padrão (e.g. 20 °C) para fins de comparação (Al-Saadi; Al-Zubaidi, 2025; Nuruzzaman; Al-Mamun; Salleh, 2018).

Viscosidade e Salinidade

A salinidade pode afetar as propriedades físico-químicas, reduzindo a C_s e o D_m do oxigênio na água e, conseqüentemente, a transferência de massa de gases (Bai *et al.*, 2023; Ferreira *et al.*, 2022; Jammongwong *et al.*, 2010; Gualtieri; Gualtieri; Doria, 2002) na presença de sais dissolvidos presentes em estuários ou águas salobras, por exemplo. Como efeito principal, pode reduzir a solubilidade do oxigênio (diminui o C_s), cujo fenômeno conhecido é como “salting-out”. Pode aumentar a viscosidade e a densidade da água e dificultar ligeiramente a difusão do oxigênio (efeito secundário), levando a uma pequena redução no valor de k_2 . A ν e a densidade do líquido afetam o D_m e a hidrodinâmica geral, incluindo a formação e ascensão das bolhas, influenciando a turbulência na superfície e na fase líquida e a transferência de oxigênio (Bai *et al.*, 2023; Averkina *et al.*, 2017; Gonçalves *et al.*, 2017; Haider; Ali; Haydar, 2013; García-Abuín *et al.*, 2013; Linek; Kordač; Soni, 2008).

Sob a presença de contaminantes, no entanto, a temperatura transcende seu papel puramente cinético e atua como um modulador termodinâmico na competição interfacial entre os fenômenos de inibição e promoção da reaeração (Lee; Saylor, 2010). Em temperaturas hídricas mais brandas, o gradiente de σ local induzido pelos tensoativos pode sobrepujar a resistência da película primária, fornecendo energia para estabilizar as Células de Convecção de Marangoni. Essas microcorrentes rompem a estagnação e renovam os elementos da superfície, elevando paradoxalmente a transferência de oxigênio (Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2013). Em contrapartida, sob temperaturas mais elevadas, a diminuição da ν e o aumento da mobilidade molecular aceleram a isoterma de adsorção (Averkina *et al.*, 2017; Rosso; Huo; Stenstrom, 2006).

As moléculas anfifílicas migram e empacotam-se na interface com tamanha rapidez que formam um filme denso (*stagnant cap*) capaz de anular por completo as correntes de Marangoni. Neste limiar térmico, o efeito barreira torna-se dominante, e a intensificação da temperatura atua agravando o bloqueio interfacial e estrangulando as taxas de transferência de massa (Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2013; Lee; Saylor, 2010).

pH

O pH da solução é um parâmetro ambiental crítico que deve ser rigorosamente monitorado em ensaios de laboratório, pois influencia as características físico-químicas dos surfactantes e, conseqüentemente, a transferência de massa (Ferreira *et al.*, 2022). A variação do pH altera o estado de ionização das moléculas contaminantes, modificando as interações eletrostáticas na interface ar-água, que afeta diretamente o kL e o D (Bai *et al.*, 2023; Kouzbourov *et al.*, 2021).

A adição de agentes químicos e quelantes como Ácido Cítrico ($C_6H_8O_7$) e Etilenodiamino tetra-acético (EDTA), por exemplo, pode causar reduções severas no pH da água (p. ex. a redução de 8,33 para até 2,78), que resulta em quedas significativas, de aproximadamente 44% a 47%, no valor do kL (Bai *et al.*, 2023).

Contudo, a literatura ressalta que o decréscimo do pH não atua isoladamente na depleção de oxigênio do corpo d'água; seu efeito limitante atua em sinergia com a força iônica da solução (Bai *et al.*, 2023). Experimentos demonstram que fluidos distintos (como soluções de Ácido Clorídrico – HCl, xantana ou EDTA) submetidos ao exato mesmo valor de pH apresentam valores de kL diferentes, indicando que a complexidade do bloqueio interfacial depende tanto da acidez quanto da natureza química dos íons presentes (Bai *et al.*, 2023).

Além disso, a diferença no impacto negativo sobre a transferência de massa causado por diferentes surfactantes (como os catiônicos e aniônicos) costuma ser uma consequência direta de suas cargas elétricas em condições de pH constante (Kouzbourov *et al.*, 2021). Dessa forma, isolar a influência do pH em estudos de fluidodinâmica é um passo essencial para modelar com precisão o grau de impedimento difusional que diferentes cargas de surfactantes exercem sobre a reaeração (Ferreira *et al.*, 2022).

2.11. Influência das Variáveis Físicas na Fase Gasosa

As condições atmosféricas acima da interface gás-líquido são importantes para a força motriz da transferência de massa. A temperatura e umidade do ar e pressão atmosférica afetam diretamente a Cs na água (Al-Saadi; Al-Zubaidi, 2025; Nuruzzaman; Al-Mamun; Salleh, 2018; Anikiev *et al.*, 1988). Entretanto, para gases de baixa solubilidade, como o oxigênio, o mecanismo intrínseco de transferência de massa é predominantemente controlado pela fase líquida (Wissink *et al.*, 2017). A resistência à transferência de oxigênio na interface ar-água é maior na camada líquida do que na camada gasosa (Cox, 2003).

Temperatura do Ar

A temperatura do ar não influencia diretamente os valores dos coeficientes k_2 e kLa (Lee; Saylor, 2010). O processo de transferência de massa do oxigênio é limitado pela velocidade na qual consegue se difundir através da fina camada de líquido na interface ar-água (Nuruzzaman; Al-Mamun; Salleh, 2018; Sieblitz; Jenzsch; Pohlscheidt, 2013). A difusividade molecular do oxigênio no gás é maior que na fase líquida, indicando resistência à transferência predominantemente no lado da água (Averkina *et al.*, 2017). Contudo, a temperatura do ar tem um papel importante no balanço térmico do corpo d'água (Lee; Saylor, 2010). Dias quentes e

ensolarados, ao longo do tempo, aquecerão a água. É esse aquecimento da água que, por sua vez, influencia o valor de k_2 .

Consequentemente, a força motriz termodinâmica na interface gás-líquido é atenuada, acarretando uma diminuição da C_s de oxigênio passível de ser dissolvida na massa d'água (Ferreira *et al.*, 2022; Anikiev *et al.*, 1988; Adeney; Becker, 1919). Portanto, o monitoramento higrométrico durante ensaios de reaeração é mandatório para a correta isolação dos coeficientes cinéticos.

Umidade do Ar

A umidade do ar é um fator relevante na taxa de solução de gases (Ferreira *et al.*, 2022; Gonçalves *et al.*, 2013), contudo, não influencia diretamente os valores dos coeficientes k_2 e kLa , primariamente determinados por fatores hidrodinâmicos e propriedades físicas e químicas da fase líquida (Averkina *et al.*, 2017; Lee; Saylor, 2010). No entanto, tem um efeito baixo, mas real, sobre a C_s , componente crucial da equação de reaeração.

De modo indissociável às condições térmicas, a UR opera como variável da fase gasosa com influência direta na termodinâmica de saturação, mecanismo estruturado pela integração entre a Lei das Pressões Parciais de Dalton (1802) e a Lei de Henry (1803) (Chapra, 2008). A elevação da umidade intensifica a $P_{\text{vapor } H_2O}$ confinada na camada limite atmosférica sobre o escoamento (Pöpel, 1979), reduzindo proporcionalmente a pressão parcial dos gases secos constituintes, notadamente o oxigênio (Ferreira *et al.*, 2022; Gonçalves *et al.*, 2013; Benson; Krause, 1980). Dado que a C_s subordina-se de forma diretamente proporcional a essa pressão parcial gasosa (Cox, 2003; Gualtieri; Gualtieri; Doria, 2002), o acréscimo da UR restringe a disponibilidade de oxigênio no ar, culminando na retração estrita da C_s (Al-Zubaidi *et al.*, 2024).

Pressão atmosférica

A pressão atmosférica (ou altitude) não influencia diretamente o coeficiente k_2 , determinado por características hidráulicas e físicas do canal, como velocidade, profundidade, rugosidade do leito, Fr e turbulência (Liu *et al.*, 2025; Haider; Ali; Haydar, 2013). A altitude não é tipicamente listada como um fator direto que altera o valor intrínseco de k_2 .

Por definição da Lei de Dalton, a P_{atm} é a soma das pressões parciais de todos os gases no ar (N_2 , O_2 , Argônio, vapor d'água, etc.). Quando a umidade do ar aumenta, a P_{H_2O} aumenta. Para uma pressão atmosférica total constante, o aumento da pressão parcial da água

significa que a soma das pressões parciais dos outros gases (o “ar seco”) deve diminuir (Equação 59):

$$Par\ seco = Patm - PH_2O \quad (\text{Equação 59})$$

A concentração de oxigênio no ar seco é constante (aprox. 20,95%). Portanto, a pressão parcial do oxigênio (PO_2) é calculada como (Equação 60):

$$PO_2 = 0,2095 \cdot Par\ seco \quad (\text{Equação 60})$$

A Equação 60 mostra que à medida que a umidade aumenta, a pressão parcial do oxigênio no ar diminui ligeiramente. De acordo com a Lei de Henry, a C_s é diretamente proporcional à pressão parcial do oxigênio no ar (Equação 12). Uma maior umidade do ar leva a uma menor pressão parcial de oxigênio, que resulta em uma menor C_s .

Em maiores altitudes, a pressão atmosférica é menor, a pressão parcial do oxigênio é menor e, portanto, a C_s é menor. Pöpel (1979) enfatiza que, embora a pressão não altere significativamente o kL em si, influencia de forma direta a capacidade global de oxigenação do sistema. O decréscimo da pressão reduz o valor de saturação máximo atingível, diminuindo consequentemente o gradiente de concentração (a força motriz) disponível para a transferência de massa. Embora não altere o valor de k_2 em si, altera o “alvo” que a reaeração tenta atingir, afetando drasticamente a taxa de reaeração total (Equação 32). A inclusão da altitude como um fator de correção para C em modelos de qualidade da água é uma prática estabelecida (Al-Saadi; Al-Zubaidi, 2025).

2.12. Técnicas Experimentais para Medição de OD

O Balanço de OD envolve a medição de todas as fontes e sumidouros de OD em um trecho de rio, exceto a reaeração, que é determinada por diferença. É considerada simples, precisa e baixo custo efetivo para pequenos rios em comparação com as técnicas de equilíbrio distribuído e traçadores radioativos (Cox, 2003; Jha; Ojha; Bhatia, 2001).

A Perturbação do Equilíbrio (Stripping/Deoxigenação-Reoxigenação) consiste em remover o oxigênio da fase líquida (geralmente com N_2 ou sulfito de sódio e um catalisador como cloreto de cobalto) e então medir o aumento da concentração de OD à medida que o oxigênio atmosférico se dissolve na água. O k_2 é determinado ajustando um modelo matemático à curva de reoxigenação, considerando a variação da concentração de OD ao longo do tempo (Liu *et al.*, 2025; Monteiro; Penner; Costa, 2022; Fadili; Essadki, 2021; Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020).

As técnicas de traçadores gasosos utilizam gases com propriedades de solubilidade e difusividade semelhantes às do oxigênio, como hexafluoreto de enxofre (SF_6), em conjunto com um traçador conservativo (como cloreto de sódio – NaCl), para quantificar a transferência de gás. Este método é considerado um dos mais precisos, mas exige equipes especializadas e custos significativos de aquisição de materiais e análises (Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Costa *et al.*, 2015).

Novas técnicas e abordagens experimentais estão sendo utilizadas para medir k_2 e k_L em condições controladas e para integrar a influência hidrodinâmica. Ferreira, Jordão, *et al.* (2020) e Ferreira *et al.*, 2019 (2019) abordaram a técnica da SSF é um método de baixo custo e alternativo para estimar k_2 ou k_L . O conceito baseia-se na estimativa indireta de k_2 através da taxa VS que flutua logo abaixo da superfície da água. O VS mostrou correlações significativas com diversas variáveis hidrológicas e hidráulicas em riachos (como largura, vazão e Re) e pode melhorar a estimativa de k_2 em comparação com modelos empíricos comuns. A maioria dos estudos anteriores sobre VS foi realizada em condições controladas de laboratório. Mais estudos em campo são necessários para melhorar o método e ampliar sua aplicabilidade a uma variedade de condições fluviais.

A técnica avançada PLIF-I permite visualizar diretamente a concentração de oxigênio transferido na esteira de bolhas em soluções surfactantes possibilitando quantificar k_L para análise de fenômenos hidrodinâmicos e físico-químicos em escala micro. Esta técnica permite investigar os mecanismos locais de transferência de massa (Lebrun *et al.*, 2025; Weiner *et al.*, 2019; Jimenez *et al.*, 2014).

2.13. Desafios Experimentais e de Medição

Métodos precisos como os de traçadores gasosos são caros e exigem equipes especializadas (Ferreira *et al.*, 2019). A medição de parâmetros como a espessura do filme líquido, difusividade e os efeitos de compostos superficiais na transferência de momento interfacial ainda são desafios (Ertekin *et al.*, 2021; Nuruzzaman; Al-Mamun; Salleh, 2018). Apesar do desenvolvimento de metodologias visuais de alta resolução para a microescala (Jimenez *et al.*, 2014), o estado da arte da transferência de gases reflete um viés metodológico profundo: a maioria das investigações encontra-se confinada a experimentos laboratoriais estritamente controlados utilizando matrizes hídricas simplificadas, tais como água destilada (Costa *et al.*, 2015), deionizada ou de torneira (Ferreira *et al.*, 2019). Existe uma carência crítica

de validação de campo e de medições do k_2 em águas ambientais em sistemas reais (Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Melching; Flores, 1999).

Os efeitos sinérgicos e antagonistas resultantes da interação entre os surfactantes e os constituintes naturais de matrizes complexas, como o severo amortecimento adicional causado por substâncias húmicas presentes em rios, permanecem amplamente não documentados. Esta desconexão entre a pesquisa laboratorial idealizada e a intrincada complexidade química dos ecossistemas reais restringe a confiabilidade das equações de predição atualmente empregadas na engenharia ambiental (Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2020; Ferreira *et al.*, 2019).

Experimentos laboratoriais, especialmente em tanques agitados, podem introduzir sumidouros físicos de oxigênio não previstos nos modelos clássico, como a migração de gases dissolvidos para a fase gasosa em zonas de baixa pressão, levando a subestimações da C_s e superestimações do k_2 (Ferreira *et al.*, 2022; Gonçalves *et al.*, 2013). Para corrigir essa distorção e evitar erros de até 19% na estimativa do k_2 , a literatura propõe a substituição do modelo clássico de primeira ordem por um modelo acoplado com sumidouro, governado pela seguinte equação diferencial (Equação 61).

$$\frac{dC}{dt} = k_2(C_s - C) - k_3.C \quad (\text{Equação 61})$$

Onde k_3 atua simultaneamente e em oposição à reaeração no sistema de laboratório (Gonçalves *et al.*, 2013).

A presença de traçadores fluorescentes depende do equilíbrio entre esses dois fenômenos, mas a redução dos entes usados em algumas técnicas pode ser superficialmente ativa, reduzindo a velocidade de subida das bolhas e formando zonas de recirculação, devendo ser considerado nas simulações numéricas (Weiner *et al.*, 2019).

2.14. Desafios na Modelagem e Previsão

A modelagem e previsão da transferência de oxigênio na interface gás-líquido, particularmente em ambientes aquáticos complexos, enfrentam desafios significativos que direcionam as futuras pesquisas neste campo. Muitos modelos empíricos consideram apenas dois parâmetros hidráulicos (como velocidade e profundidade), enquanto estudos indicam que até 14 parâmetros podem influenciar o processo de transferência de oxigênio na interface ar-água (Queiroz; Matos; Sperling, 2015; Costa *et al.*, 2015). A falta de inclusão de variáveis importantes (como rugosidade do leito, turbulência superficial, ou efeitos de ondas) leva a imprecisões (Gonçalves *et al.*, 2017). A aplicabilidade pode ser restrita a faixas específicas de velocidade ou profundidade (Liu *et al.*, 2025).

Para superar essas limitações, as direções recentes da modelagem apontam para a necessidade de abandonar as matrizes baseadas unicamente em médias globais macroscópicas (U e H) (Ferreira *et al.*, 2019; Haider; Ali; Haydar, 2013). A evolução dos modelos preditivos modernos exige a integração de formas exponenciais de decaimento espacial ($e^{-\lambda x}$) para descrever a inércia e a relaminarização da turbulência em canais rasos (Costa *et al.*, 2015; Janzen; Schulz; Lamon, 2008). Em paralelo, para ambientes contaminados, torna-se indispensável a incorporação de fatores adimensionais de correção reológica (ψ_{surf}), parametrizados pelas isotermas de adsorção (como as de Langmuir ou Frumkin) (Lebrun; El Mokdad; *et al.*, 2022). Essa abordagem acoplada permite contabilizar diretamente no cálculo do k_2 tanto a heterogeneidade espacial do escoamento quanto o grau de bloqueio físico-químico (efeito barreira) imposto pelos surfactantes na interface, evitando sub ou superestimativas severas do modelo (Bai *et al.*, 2024; Ahmia *et al.*, 2019; Jimenez *et al.*, 2014).

Para que essa integração analítica seja bem-sucedida, é imperativo que a pesquisa rompa com a avaliação isolada das variáveis de contaminação. O arcabouço bibliográfico evidencia que o entendimento mecanicista tem sido fragmentado pela omissão sistemática de parâmetros multifatoriais operando de forma simultânea (Costa *et al.*, 2015; Gualtieri; Gualtieri; Doria, 2002). A vasta maioria dos modelos reporta apenas a relação entre a concentração do surfactante e a hidrodinâmica básica, negligenciando a medição em conjunto com variáveis críticas como o pH, que rege o estado de ionização e o potencial de repulsão das moléculas na dupla camada (Bai *et al.*, 2023; Israelachvili, 2011), a viscosidade dinâmica, a pressão atmosférica (Ferreira *et al.*, 2019; Benson; Krause, 1980) e, principalmente, o Re .

A inclusão rigorosa do fator adimensional Re é vital não apenas para delimitar a transição dos regimes laminar e turbulento nas camadas-limite, mas para validar o escalonamento (*scale-up*) matemático dos processos, desde reatores piloto até as frentes de escoamento de cursos d'água turbulentos (Ertekin *et al.*, 2021). Integrar esses fatores é o desafio remanescente para a consolidação de correlações empíricas verdadeiramente universais (Harano *et al.*, 2018; Gonçalves *et al.*, 2017; Maradei *et al.*, 2015).

Inúmeras equações empíricas relacionam k_2 a parâmetros hidráulicos como velocidade média do fluxo, profundidade do fluxo, declividade do leito, velocidade de cisalhamento, Fr e vazão podendo, frequentemente, produzirem resultados inconsistentes quando aplicadas a condições diferentes daquelas para as quais foram desenvolvidas, podendo subestimar ou superestimar o k_2 (Queiroz; Matos; Sperling, 2015; Costa *et al.*, 2015; Haider; Ali; Haydar, 2013). Gualtieri *et al.* (2002) salientaram que nenhuma das equações disponíveis

é aplicável a todas as condições hidrodinâmicas, permanecendo específicas e simplistas. A maioria dos modelos de reaeração negligencia as variações espaço-temporais e os efeitos de onda do k_2 (Liu *et al.*, 2025), considerando que a reoxigenação é um processo dinâmico que varia com o tempo e o espaço em um curso d'água (Al-Saadi; Al-Zubaidi, 2025).

A calibração e validação de OD em rios urbanos que recebem altas cargas contaminantes requerem atenção especial na seleção das equações (Haider; Ali; Haydar, 2013). A estimativa do k_2 pode ser dificultada pela presença de contaminantes como surfactantes (Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020). A variedade de tipos e concentrações de surfactantes comumente encontrados em águas residuais pode complicar ainda mais a modelagem (Lebrun *et al.*, 2025). Antiespumantes (McClure *et al.*, 2017), filmes de óleo (Anikiev *et al.*, 1988) e substâncias húmicas (Silva *et al.*, 2020) também reduzem a transferência de massa.

A literatura sugere que, embora a adsorção de gases em partículas suspensas possa ter um efeito mínimo em baixas concentrações de sólidos (Kaya; Schumpe, 2005), a presença de partículas pode influenciar o coeficiente de transferência de massa. (Linek; Kordač; Soni, 2008) observaram que a adição de partículas (como carvão ativado) pode aumentar o k_L para a dessorção física em água e soluções de sulfato. Os fenômenos hidrodinâmicos e de transferência de massa podem ser afetados pela presença de compostos na fase líquida, mesmo em pequenas quantidades, influenciando o tamanho das bolhas, a área interfacial e os coeficientes de transferência de massa (Ertekin *et al.*, 2021; García-Abuín *et al.*, 2013). A variação de propriedades como densidade e viscosidade da fase líquida (potencialmente alteradas pela presença de sólidos em suspensão) pode impactar a transferência de oxigênio (Averkina *et al.*, 2017). Portanto, a presença de sólidos em suspensão é um fator que pode complexificar o entendimento e a predição da transferência de massa.

De maneira geral, em rios poluídos, o balanço de oxigênio é influenciado por múltiplos fatores, como oxidação da DBO, da DOS, fotossíntese e respiração de plantas aquáticas, e nitrificação. A interação e quantificação desses processos adicionais são cruciais para modelos precisos (Cox, 2003). A influência do fenômeno dos sumidouros físicos de OD em equipamentos de laboratório também merece mais investigação (Ferreira *et al.*, 2022).

Características locais dos corpos d'água, como a presença de cobertura de gelo, podem reduzir significativamente as taxas de reoxigenação, e a não consideração desses fatores pode levar a previsões superestimadas (Nuruzzaman; Al-Mamun; Salleh, 2018). Ambientes com vegetação emergente ou submersa também alteram os padrões de fluxo e, consequentemente, a transferência de gases na superfície (Tseng; Tinoco, 2020).

Embora a simulação por CFD seja útil, ainda enfrenta desafios na modelagem de sistemas de duas fases, especialmente devido à complexidade da quebra e coalescência de bolhas e à falta de um entendimento detalhado da turbulência em fluxos borbulhantes. A validação desses modelos requer dados experimentais precisos de taxas de quebra e coalescência de bolhas (Ertekin *et al.*, 2021).

A Teoria da Renovação Superficial e os EM precisam ser complementados com abordagens que considerem explicitamente a dinâmica dos surfactantes, como a hipótese da “Camada Estagnada”, para uma modelagem precisa em sistemas contaminados. A presença de surfactantes na interface gás-líquido é um fator de profunda influência, capaz de reduzir drasticamente a taxa de transferência de oxigênio (Bai *et al.*, 2024; Kouzbourov *et al.*, 2023; Bai *et al.*, 2023; Kouzbourov *et al.*, 2021; Fadili; Essadki, 2021; Ertekin *et al.*, 2021; Silva *et al.*, 2020; Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Wissink *et al.*, 2017).

Previsões imprecisas podem gerar implicações ambientais e econômicas. Estimativas imprecisas de k_2 podem levar a decisões inadequadas sobre alocação de carga de resíduos, investimentos excessivos ou insuficientes em tecnologias de tratamento e poluição inesperada (Costa *et al.*, 2015). Baixas concentrações de OD resultam em ecossistemas desequilibrados, mortalidade de peixes e problemas estéticos. Modelos desenvolvidos para sistemas aquáticos temperados podem subestimar o k_2 em rios tropicais, introduzindo incertezas na modelagem (Ferreira; Jordão; *et al.*, 2020). A aplicabilidade de determinados modelos pode ser restrita a faixas específicas de velocidade ou profundidade (Liu *et al.*, 2025).

2.15. Direções Futuras de Pesquisa

As direções futuras de pesquisa indicadas nas fontes podem ser categorizadas em quatro áreas principais: Modelagem Computacional e Teórica, Estudos Experimentais e Metodológicos, Aplicações de Surfactantes e Contaminantes e Expansão de Modelos de k_2 .

Modelagem Computacional e Teórica

O futuro da modelagem de transferência de massa depende da capacidade de simular o comportamento do fluxo turbulento e dos fenômenos interfaciais com alta fidelidade. Ertekin *et al.* (2021) propuseram a necessidade de: (i) maior entendimento de como a adição de compostos de superfície ativa modula o comportamento interfacial e, consequentemente, afeta a transferência de momento interfacial. Idealmente, seria possível prever o comportamento de um sistema baseado apenas no conhecimento da composição das fases líquida e gasosa; (ii) focar na compreensão de como a composição da fase líquida afeta a transferência de massa e

momento, com o objetivo de desenvolver abordagens preditivas aprimoradas para o arraste de bolhas e para o coeficiente kL ; (iii) esclarecer o papel da força de *lift* (sustentação) ainda não está totalmente compreendido, através de futura pesquisa experimental nessa área, particularmente para fluxos turbulentos em altas frações de volume de gás. A inclusão da força de *lift* pode ser justificada em modelos que utilizam múltiplas classes de tamanho de bolhas; e (iv) a necessidade de medição experimental precisa das taxas de quebra e coalescência de bolhas em diversas condições. O desenvolvimento de modelos precisos para quebra de bolhas depende de um entendimento detalhado da turbulência em fluxos com bolhas.

Segundo Weiner et al. (2019) os modelos DNS devem passar por desenvolvimentos adicionais para lidar com reações acopladas de ordem superior. Hasegawa e Kasagi (2008) entenderam a importância de estudos para previsão do espectro de frequência da divergência superficial em uma interface contaminada permanece uma questão em aberto, e a análise dos efeitos da deformação superficial no espectro de frequência da divergência superficial é um trabalho futuro necessário.

Estudos Experimentais e Metodológicos

O desenvolvimento de métodos de medição mais precisos e abrangentes é crucial para validar os modelos teóricos. Programas experimentais futuros devem visar a medição simultânea de múltiplos parâmetros de interesse (como tamanhos de bolhas e taxas de transferência de oxigênio), garantindo conjuntos de dados completos. Esses conjuntos de dados devem incluir informações detalhadas sobre a incerteza das medições (Ertekin *et al.*, 2021).

A técnica da SSF requer mais estudos em campo para expandir sua aplicabilidade a uma variedade de condições fluviais (Ferreira; Jordão; *et al.*, 2020). Estudos futuros devem investigar a viabilidade de novos compostos químicos solúveis, diferentes tamanhos e formatos geométricos, e buscar o aprimoramento no processo de confecção das sondas e deve ser testado em escalas experimentais ampliadas e em condições com estruturas de turbulência diferentes das utilizadas nos estudos iniciais (Ferreira *et al.*, 2019). A calibração do método deve ser feita com medições diretas de gás (Ferreira, Jordão, *et al.*, 2020).

Estudos são necessários para avaliar os sumidouros físicos de OD em outros tipos de sistemas de simulação aquática, especialmente aqueles que utilizam um sistema de bombeamento (Ferreira *et al.*, 2022). Investigações futuras são necessárias para elucidar o mecanismo pelo qual as nanopartículas aumentam a área interfacial gás-líquido e o coeficiente de transferência de massa. É preciso determinar separadamente o impacto da temperatura em kL e na área “ a ” para clarificar a analogia com a transferência de calor (Olle *et al.*, 2006).

Aplicações de Surfactantes e Contaminantes

O k_2 em ambientes reais é dominado pela presença de contaminantes, exigindo modelos que integrem a físico-química interfacial. O trabalho futuro deve focar no desenvolvimento de um entendimento aprimorado de como a adição de surfactantes afeta a interface gás-líquido e, conseqüentemente, desenvolver modelos preditivos aprimorados para k_L (Lebrun; El Mokdad; *et al.*, 2022; Ertekin *et al.*, 2021). É interessante investigar a expansão da aplicação de correlações preditivas de transferência de oxigênio para bolhas com números de Reynolds mais altos e para meios complexos, incluindo misturas de surfactantes e fluidos não-Newtonianos, representativo de ETARs (Lebrun *et al.*, 2025). Conhecer o D , adsorção e dessorção de surfactantes é importante para verificar se o conhecimento desses parâmetros leva a uma estimativa mais precisa do estado de contaminação da bolha e, conseqüentemente, a uma previsão mais precisa de k_L (Lebrun; El Mokdad; *et al.*, 2022).

Expansão dos Modelos de k_2

Os modelos empíricos e semiempíricos devem ser universalizados para serem aplicáveis a uma gama maior de ambientes. Os modelos de k_2 devem ser expandidos para incluir condições de escoamento supercrítico e testar o efeito da temperatura sobre novos números adimensionais (Gonçalves *et al.*, 2017; Queiroz; Matos; Sperling, 2015). Mais estudos são necessários para avaliar a aplicação de métodos como o SSF em rios maiores e para explorar a possibilidade de desenvolver modelos universais que possam prever o k_2 independentemente do tamanho de sistemas lóticos tropicais/subtropicais (Ferreira; Jordão; *et al.*, 2020).

Modelos dinâmicos de k_2 devem ser expandidos para incluir fatores externos, como velocidade do vento e mudanças climáticas, para melhorar a universalidade e a precisão da previsão, especialmente em corpos d'água complexos ou condições climáticas extremas (Liu *et al.*, 2025). São necessários mais estudos experimentais para quantificar os efeitos de sedimentos orgânicos na transferência de gás, pois eles interagem com a vegetação e o OD em sistemas naturais (Tseng; Tinoco, 2020).

REFERÊNCIAS

ABLASSER, C.; HOFMANN, S.; HINRICHSSEN, O. The Influence of Interfacial Areas for Gas Absorption in the Presence of Solid Particles. **Chemical Engineering & Technology**, [S.l.], v. 37, n. 9, p. 1468–1474, set. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ceat.201400052>.

ADENEY; BECKER. spheric Nitrogen and Oxygen by Water. Part 1. By. **Roy. Dubl. Soc.**, [S.l.], v. 38, n. 225, p. 317–337, set. 1919.

AHMIA; IDOUHAR, M.; WONGWAILKIT, K.; DIETRICH, N.; HÉBRARD, G. Impact of Cellulose and Surfactants on Mass Transfer of Bubble Columns. **Chemical Engineering & Technology**, [S.l.], v. 42, n. 11, p. 2465–2475, nov. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ceat.201800620>.

AIBA, S.; TODA, K. EFFECT OF SURFACE ACTIVE AGENT ON OXYGEN ABSORPTION IN BUBBLE AERATION I. **The Journal of General and Applied Microbiology**, [S.l.], v. 9, n. 4, p. 443–453, 1963. Disponível em: <https://doi.org/10.2323/jgam.9.443>.

AL-SAADI, B. J. M.; AL-ZUBAIDI, H. A. M. Reaeration Coefficient Empirical Equation Selection for Water Quality Modeling in Surface Waterbodies: An Integrated Numerical-Modeling-Based Technique with Field Case Study. **Limnological Review**, [S.l.], v. 25, n. 2, p. 15, 25 abr. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/limnolrev25020015>.

ALVES, S. S.; ORVALHO, S. P.; VASCONCELOS, J. M. T. Effect of bubble contamination on rise velocity and mass transfer. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 60, n. 1, p. 1–9, jan. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.07.053>.

AL-ZUBAIDI, H. A. M.; NAJE, A. S.; AL-RIDAH, Z. A.; CHELLIAPAN, S.; SOPIAN, K. Numerical Modeling of Reaeration Coefficient for Lakes: A Case Study of Sawa Lake, Iraq. **Ecological Engineering & Environmental Technology**, [S.l.], v. 25, n. 5, p. 145–153, 1 maio 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.12912/27197050/185312>.

ANIKIEV, V. V.; MISHUKOV, V. F.; MOISEEVSKY, G. N.; TKALIN, A. V. The effect of oil films on water evaporation and oxygen content in sea water. **GeoJournal**, [S.l.], v. 16, n. 1, p. 19–24, jan. 1988. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02626367>.

AVERKINA, A. S.; KAZAKOV, D. A.; ASNIN, L. D.; KACZMARSKI, K.; KROL, G.; VOL'KHIN, V. V. New insights on oxygen absorption in unsparged stirred vessels. **Heat and Mass Transfer**, [S.l.], v. 53, n. 6, p. 1971–1982, jun. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00231-016-1959-2>.

BAI; LIU, Z.; LIU, Z.; HE, C.; FAN, Z.; YUAN, M. Effect of surfactant frequently used in soil flushing on oxygen mass transfer in micro-nano-bubble aeration system. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [S.l.], v. 67, p. 174–181, mar. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2023.11.009>.

BAI, M.; LIU, Z.; ZHAN, L.; FAN, Z.; YUAN, M.; LIU, Z. Effect of Chemical Agents on the Diffusion Behavior of Oxygen in Groundwater Under Combined Remediation Technique of Air Sparging and Soil Flushing. **Water, Air, & Soil Pollution**, [S.l.], v. 234, n. 11, p. 680, nov. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06707-9>.

BANERJEE, S.; SCOTT, D. S.; RHODES, E. Mass Transfer to Falling Wavy Liquid Films in Turbulent Flow. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, [S.l.], v. 7, n. 1, p. 22–27, fev. 1968. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/i160025a004>.

BECKER, H. G. Mechanism of Absorption of Moderately Soluble Gases in Water. **Industrial & Engineering Chemistry**, [S.l.], v. 16, n. 12, p. 1220–1224, dez. 1924. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie50180a003>.

BENSON, B. B.; KRAUSE, D. The concentration and isotopic fractionation of gases dissolved in freshwater in equilibrium with the atmosphere. 1. Oxygen. **Limnology and Oceanography**, [S.l.], v. 25, n. 4, p. 662–671, jul. 1980. Disponível em: <https://doi.org/10.4319/lo.1980.25.4.0662>.

BENSON, B. B.; KRAUSE, D. The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater and seawater in equilibrium with the atmosphere'. **Limnology and Oceanography**, [S.l.], v. 29, n. 3, p. 620–632, 1984. Disponível em: <https://doi.org/10.4319/lo.1984.29.3.0620>Digital%20Object%20Identifier%20(DOI).

BOHR, C. Definition und Methode zur Bestimmung der Invasions- und Evasionscoefficienten bei der Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten. Werthe der genannten Constanten sowie der Absorptionscoefficienten der Kohlensäure bei Auflösung in Wasser und in Chlornatriumlösungen. **Annalen der Physik**, [S.l.], v. 304, n. 7, p. 500–525, 1899. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/andp.18993040707>.

BULL, D. N.; KEMPE, L. L. Influence of surface active agents on oxygen absorption to the free interface in a stirred fermentor. **Biotechnology and Bioengineering**, [S.l.], v. 13, n. 4, p. 529–547, jul. 1971. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/bit.260130407>.

CALMET, I.; MAGNAUDET, J. High-Schmidt number mass transfer through turbulent gas–liquid interfaces. **International Journal of Heat and Fluid Flow**, [S.l.], v. 19, n. 5, p. 522–532, out. 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0142-727X\(98\)10017-6](https://doi.org/10.1016/S0142-727X(98)10017-6).

CHAPRA, S. C. **Surface water-quality modeling**. Reissued. Long Grove, Ill: Waveland Press, 2008. 844 p.

CHUKWUMA, A. N.; UGBEBOR, J.; UGWOKA, E. Modeling of re-aeration coefficient For Nkisa River, Egbema, Rivers State, Nigeria. **Water Practice & Technology**, [S.l.], p. wpt2023229, 22 dez. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/wpt.2023.229>.

COSTA, D.; GONÇALVES, J.; PORTO, R.; GIORGETTI, M. Modelo semi-empírico para obtenção do coeficiente de reoxigenação superficial em canais hidráulicos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, [S.l.], v. 20, n. 1, p. 16–23, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.21168/rbrh.v20n1.p16-23>.

COX, B. A review of dissolved oxygen modelling techniques for lowland rivers. **The Science of The Total Environment**, [S.l.], v. 314–316, p. 303–334, 1 out. 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00062-7](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00062-7).

DAI, Y.; DENG, T.; WANG, J.; XU, K. Enhancement of oxygen gas–liquid mass transfer with colloidal gas aphron dispersions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.l.], v. 240, n. 1–3, p. 165–171, jun. 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.03.018>.

DANCKWERTS, P. V. Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption. **INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY**, [S.l.], v. 43, n. 6, p. 1460–1467, 1951.

DATTA, D.; GHOSH, S.; KUMAR, S.; GANGOLA, S.; MAJUMDAR, B.; SAHA, R.; MAZUMDAR, S. P.; SINGH, S. V.; KAR, G. Microbial biosurfactants: Multifarious applications in sustainable agriculture. **Microbiological Research**, [S.l.], v. 279, p. 127551, fev. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micres.2023.127551>.

DAVIES, J. T.; LOZANO, F. J. Turbulence and surface renewal at the clean surface of a stirred vessel. **AIChE Journal**, [S.l.], v. 30, n. 3, p. 502–504, maio 1984. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic.690300327>.

DOWNING, A. L.; TRUESDALE, G. A. Some factors affecting the rate of solution of oxygen in water. **Journal of Applied Chemistry**, [S.l.], v. 5, n. 10, p. 570–581, out. 1955. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jctb.5010051008>.

ECKENFELDER, W. W.; BARNHART, E. L. The effect of organic substances on the transfer of oxygen from air bubbles in water. **AIChE Journal**, [S.l.], v. 7, n. 4, p. 631–634, dez. 1961. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic.690070420>.

ERTEKIN, E.; KAVANAGH, J. M.; FLETCHER, D. F.; MCCLURE, D. D. Validation studies to assist in the development of scale and system independent CFD models for industrial bubble columns. **Chemical Engineering Research and Design**, [S.l.], v. 171, p. 1–12, jul. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.04.023>.

FADILI, A.; ESSADKI, A. H. Flow pattern study, gas hold-up and gas liquid mass transfer correlations in a bubble column: Effect of non — coalescing water — organic mixtures. **Korean Journal of Chemical Engineering**, [S.l.], v. 38, n. 5, p. 924–937, maio 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11814-021-0743-2>.

FARAJZADEH, R.; KRASTEV, R.; ZITHA, P. L. J. Foam film permeability: Theory and experiment. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S.l.], v. 137, n. 1, p. 27–44, fev. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.08.002>.

FERREIRA, M. S.; DA LUZ, M. S.; SILVEIRA, A.; PINHEIRO, H. D.; GONÇALVES, J. C. D. S. I. Evaluation of dissolved oxygen sinks in water-stirring setups used in reaeration experiments. **Water Science and Technology**, [S.l.], v. 85, n. 7, p. 2265–2276, 1 abr. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/wst.2022.081>.

FERREIRA, M. S.; JORDÃO, C. E. K. M. A.; GONÇALVES, J. C. D. S. I.; DODDS, W. K.; CUNHA, D. G. F. Surface Reaeration in Tropical Headwater Streams: the Dissolution Rate of a Soluble Floating Probe as a New Variable for Reaeration Coefficient Prediction. **Water, Air, & Soil Pollution**, [S.l.], v. 231, n. 2, p. 58, fev. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4391-7>.

FERREIRA; OLIVEIRA, R. V. D.; URZÊDO, L. E. D. S.; LOPES JÚNIOR, G. B.; GONÇALVES, J. C. D. S. I. Estimativa do coeficiente de transferência de massa de oxigênio com o uso da técnica das sondas solúveis flutuantes: um estudo de laboratório. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [S.l.], v. 24, n. 2, p. 391–402, abr. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1413-41522019173205>.

FERREIRA; SOEIRA, T. V. R.; FERREIRA, D. C.; LUZ, M. S. D.; POLETO, C.; GONÇALVES, J. C. D. S. I. The effect of SDS surfactant on surface reaeration coefficient: a laboratory scale approach. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied**

Science, [S.l.], v. 15, n. 4, p. 1, 23 jul. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2536>.

FICK, A. Ueber Diffusion. **Annalen der Physik**, [S.l.], v. 170, n. 1, p. 59–86, jan. 1855. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/andp.18551700105>.

FORTESCUE, G. E.; PEARSON, J. R. A. On gas absorption into a turbulent liquid. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 22, n. 9, p. 1163–1176, set. 1967. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(67\)80183-0](https://doi.org/10.1016/0009-2509(67)80183-0).

FRUMKIN, A. Die Kapillarkurve der höheren Fettsäuren und die Zustandsgleichung der Oberflächenschicht. [S.l.], 1925.

FUNG, K. C. L.; DORNELLES, H. S.; VARESCHE, M. B. A.; GUTIERREZ, T. From Wastewater Treatment Plants to the Oceans: A Review on Synthetic Chemical Surfactants (SCSs) and Perspectives on Marine-Safe Biosurfactants. **Sustainability**, [S.l.], v. 15, n. 14, p. 11436, 24 jul. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/su151411436>.

GARCÍA-ABUÍN, A.; GÓMEZ-DÍAZ, D.; LOSADA, M.; NAVAZA, J. M. Oxygen absorption in polymer+surfactant aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 225, p. 76–83, jun. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.067>.

GARNER, F. H.; HAMMERTON, D. Circulation inside gas bubbles. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 3, n. 1, p. 1–11, fev. 1954. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(54\)80001-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(54)80001-7).

GAUR, V.; TRIPATHI, V.; GUPTA, P.; DHIMAN, N.; REGAR, R.; GAUTAM, K.; SRIVASTAVA, J.; PATNAIK, S.; PATEL, D.; MANICKAM, N. Rhamnolipids from *Planococcus* spp. and their mechanism of action against pathogenic bacteria. **BIORESOURCE TECHNOLOGY**, [S.l.], v. 307, jul. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123206>.

GAYATHIRI, E.; PRAKASH, P.; KARMEGAM, N.; VARJANI, S.; AWASTHI, M. K.; RAVINDRAN, B. Biosurfactants: Potential and Eco-Friendly Material for Sustainable Agriculture and Environmental Safety—A Review. **Agronomy**, [S.l.], v. 12, n. 3, p. 662, 9 mar. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/agronomy12030662>.

GÓMEZ-DÍAZ, D.; NAVAZA, J. M.; SANJURJO, B. Gas–Liquid Interfacial Area in the Presence of Different Chain Length Surfactants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.l.], v. 48, n. 12, p. 5894–5900, 17 jun. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie900205q>.

GONÇALVES; ESPOSTO, M. S. Water quality modeling of the São Joaquim stream, Brazil. **Ciência e Natura**, [S.l.], p. e14, 16 jul. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.5902/2179460X35540>.

GONÇALVES, J.; COSTA, D.; SILVEIRA, A.; GIORGETTI, M. Reoxigenação Superficial e Sumidouro Físico de Oxigênio Dissolvido em um Tanque Agitado por Jatos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, [S.l.], v. 18, n. 3, p. 231–240, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.21168/rbrh.v18n3.p231-240>.

GONÇALVES; SILVEIRA; LOPES, G. B. L.; LUZ, M. S. D.; SIMÕES, A. L. A. Reaeration Coefficient Estimate: New Parameter for Predictive Equations. **Water, Air, & Soil Pollution**, [S.l.], v. 228, n. 8, p. 307, ago. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3491-5>.

GRIFFIN, W. C. Classification Of Surface-Active Agents by “HLB”. **Journal of The Society of Cosmetic Chemists**, [S.l.], p. 311–326, 1949.

GUALTIERI, C. Verification of Wind-Driven Volatilization Models. **Environmental Fluid Mechanics**, [S.l.], v. 6, n. 1, p. 1–24, fev. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10652-005-2933-6>.

GUALTIERI, C.; GUALTIERI, P.; DORIA, G. P. Dimensional Analysis of Reaeration Rate in Streams. **Journal of Environmental Engineering**, [S.l.], v. 128, n. 1, p. 12–18, jan. 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2002\)128:1\(12\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:1(12)).

HAIDER, H.; ALI, W.; HAYDAR, S. Evaluation of various relationships of reaeration rate coefficient for modeling dissolved oxygen in a river with extreme flow variations in Pakistan. **Hydrological Processes**, [S.l.], v. 27, n. 26, p. 3949–3963, 30 dez. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/hyp.9528>.

HARANO, F. K. F.; FERREIRA, M. D. S.; MATEUS, M. V.; FERREIRA, D. C.; GONÇALVES, J. C. D. S. I. Reaeration and oxygen dissipation into a circular hydraulic channel: experimental and dimensionless approach. **RBRH**, [S.l.], v. 23, n. 0, 16 abr. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1590/2318-0331.231820170138>. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2318-03312018000100208&lng=en&tlng=en. Acesso em: 7 set. 2025.

HASEGAWA, Y.; KASAGI, N. Systematic analysis of high Schmidt number turbulent mass transfer across clean, contaminated and solid interfaces. **International Journal of Heat and Fluid Flow**, [S.l.], v. 29, p. 765–773, 2008. Disponível em: <https://doi.org/0.1016/j.ijheatfluidflow.2008.03.002>.

HEBRARD, G.; ZENG, J.; LOUBIERE, K. Effect of surfactants on liquid side mass transfer coefficients: A new insight. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 148, n. 1, p. 132–138, maio 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.08.027>.

HEDESTRAND, G. On the Influence of Thin Surface Films on the Evaporation of Water. **The Journal of Physical Chemistry**, [S.l.], v. 28, n. 12, dez. 1924.

HENRY, W. Experiments on the Quantity of Gases Absorbed by Water, at Different Temperatures, and under Different Pressures. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, [S.l.], v. 93, p. 29–274, 1 jan. 1803. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rstl.1803.0004>.

HIGBIE, R. The Rate of Absorption of a Pure Gas into Still Liquid during Short Periods of Exposure,. **American Institute of Chemical Engineers**, [S.l.], 1935.

HWANG, H. J.; STENSTROM, M. K. Evaluation of fine-bubble alpha factors in near full-scale equipment. [S.l.], 1985.

INÈS, M.; MOUNA, B.; MARWA, E.; DHOUHA, G. Biosurfactants as Emerging Substitutes of Their Synthetic Counterpart in Detergent Formula: Efficiency and Environmental Friendly. **Journal of Polymers and the Environment**, [S.l.], v. 31, n. 7, p. 2779–2791, jul. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10924-023-02778-1>.

ISRAELACHVILI. **Intermolecular and Surface Forces**. [S.l.]: Academic Press is an imprint of Elsevier, 2011.

ISRAELACHVILI, L. N.; MITCHELL, D. J.; NINHAM, B. W. Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers. **Journal of the Chemical Society**, [S.l.], v. 72, p. 1525–1568, 1976.

JAJUEE, B.; MARGARITIS, A.; KARAMANEV, D.; BERGOUGNOU, M. A. Influence of dissolved hydrocarbons on volumetric oxygen mass transfer coefficient in a novel airlift contactor. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 61, n. 12, p. 4111–4119, jun. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.01.044>.

JAMNONGWONG, M.; LOUBIERE, K.; DIETRICH, N.; HÉBRARD, G. Experimental study of oxygen diffusion coefficients in clean water containing salt, glucose or surfactant: Consequences on the liquid-side mass transfer coefficients. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 165, n. 3, p. 758–768, dez. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.09.040>.

JANZEN; HERLINA, H.; JIRKA, G. H.; SCHULZ, H. E.; GULLIVER, J. S. Estimation of mass transfer velocity based on measured turbulence parameters. **AIChE Journal**, [S.l.], v. 56, n. 8, p. 2005–2017, ago. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic.12123>.

JANZEN, J. G.; SCHULZ, H. E.; LAMON, A. W. Medidas da concentração de oxigênio dissolvido na superfície da água. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S.l.], v. 13, n. 3, p. 278–283, set. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522008000300006>.

JHA, R.; OJHA, C. S. P.; BHATIA, K. K. S. Refinement of predictive reaeration equations for a typical Indian river. **Hydrological Processes**, [S.l.], v. 15, n. 6, p. 1047–1060, 30 abr. 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/hyp.177>.

JIMENEZ, M.; DIETRICH, N.; GRACE, J. R.; HÉBRARD, G. Oxygen mass transfer and hydrodynamic behaviour in wastewater: Determination of local impact of surfactants by visualization techniques. **Water Research**, [S.l.], v. 58, p. 111–121, jul. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.03.065>.

JIMOH, A. A. I.; LIN, J. Biosurfactant: A new frontier for greener technology and environmental sustainability. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.l.], v. 184, p. 109607, nov. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109607>.

KAWASE, Y.; MOO-YOUNG, M. Mathematical Models for Design of Bioreactors: Applications of Kolmogoroff's Theory of Isotropic Turbulence. **The Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 43, p. B19–B41, 1990.

KAYA, A.; SCHUMPE, A. Surfactant adsorption rather than “shuttle effect”? **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 60, n. 22, p. 6504–6510, nov. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.03.002>.

KOIDE, K.; YAMAZOE, S.; HARADA, S. Effects of surface-active substances on gas holdup and gas-liquid mass transfer in bubble column. **JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN**, [S.l.], v. 18, n. 4, p. 287–292, 1985. Disponível em: <https://doi.org/10.1252/jcej.18.287>.

KOLMOGOROV. Dissipation of energy in the locally isotropic turbulence. Tradutor: V. Levin. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences**, [S.l.], v. 434, n. 1890, p. 15–17, 8 jul. 1991a. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rspa.1991.0076>.

KOLMOGOROV. The local structure of turbulence in incompressible viscous fluid for very large Reynolds numbers. Tradutor: V. Levin. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences**, [S.l.], v. 434, n. 1890, p. 9–13, 8 jul. 1991b. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rspa.1991.0075>.

KORDAČ, M.; LINEK, V. Mechanism of enhanced gas absorption in presence of fine solid particles. Effect of molecular diffusivity on mass transfer coefficient in stirred cell. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 61, n. 21, p. 7125–7132, nov. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.06.025>.

KOTTI, M.; KSENTINI, I.; MANSOUR, L. B. Impact of anionic surfactants on oxygen transfer rate in the electroflotation process. **Desalination and Water Treatment**, [S.l.], v. 36, n. 1–3, p. 34–40, dez. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.1427>.

KOUZBOUR, S.; GOURICH, B.; STIRIBA, Y.; VIAL, C.; GROS, F.; SOTUDEH-GHAREBAGH, R. Experimental analysis of the effects of liquid phase surface tension on the hydrodynamics and mass transfer in a square bubble column. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, [S.l.], v. 170, p. 121009, maio 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121009>.

KOUZBOUR, S.; MANISCALCO, F.; BUFFO, A.; VANNI, M.; GRAU, F. X.; GOURICH, B.; STIRIBA, Y. Effects of SDS surface-active agents on hydrodynamics and oxygen mass transfer in a square bubble column reactor: Experimental and CFD modeling study. **International Journal of Multiphase Flow**, [S.l.], v. 165, p. 104486, ago. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2023.104486>.

KUMAR, A.; GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B.; WILHELM, A. M.; DELMAS, H. Investigation of induction of air due to ultrasound source in the sonochemical reactors. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S.l.], v. 12, n. 6, p. 453–460, ago. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2004.05.016>.

LAMONT, J. C.; SCOTT, D. S. An eddy cell model of mass transfer into the surface of a turbulent liquid. **AIChE Journal**, [S.l.], v. 16, n. 4, p. 513–519, jul. 1970. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic.690160403>.

LANGMUIR, I. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. II. LIQUIDS.1. [S.l.], 1917.

LANGMUIR, Irving. Convection and Conduction of Heat in Gases. **Physical Review (Series I)**, [S.l.], v. 34, n. 6, p. 401–422, jun. 1912. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevSeriesI.34.401>.

LEBRUN, G.; BENAÏSSA, S.; LE MEN, C.; PIMIENTA, V.; HÉBRARD, G.; DIETRICH, N. Effect of surfactant lengths on gas-liquid oxygen mass transfer from a single rising bubble. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 247, p. 117102, jan. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.117102>.

LEBRUN, G.; CLERGERIE, N.; HÉBRARD, G.; DIETRICH, N. Modeling oxygen mass transfer in surfactant solutions considering hydrodynamics and physico-chemical phenomena. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 304, p. 121076, fev. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.121076>.

LEBRUN, G.; EL MOKDAD, B.; LE MEN, C.; PIMIENTA, V.; COUDRET, C.; ROUX, C.; HÉBRARD, G.; DIETRICH, N. Luminescent probe synthesis for oxygen visualization technique: Application to the effect of surfactant structure on oxygen mass transfer. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 260, p. 117921, out. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117921>.

LEE, R. J.; SAYLOR, J. R. The effect of a surfactant monolayer on oxygen transfer across an air/water interface during mixed convection. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, [S.l.], v. 53, n. 17–18, p. 3405–3413, ago. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.03.037>.

LEWIS, W. K. THE EVAPORATION OF A LIQUID INTO A GAS. **The American Society of Mechanical Engineers**, [S.l.], 1922.

LEWIS, W. K.; WHITMAN, W. G. LABORATORY AND PLANT: THE PRINCIPLES OF COUNTER-CURRENT EXTRACTION. **Journal of Industrial & Engineering Chemistry**, [S.l.], v. 8, n. 9, p. 825–833, 1 set. 1916. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/i500009a020>.

LEWIS, W. K.; WHITMAN, W. G. Principles of Gas Absorption. **Principles of Gas Absorption**, [S.l.], v. 16, n. 12, p. 1215–1220, 1924.

LI, T.-H.; SU, Y.-F.; HONG, C.-H.; CHEN, T.-L. A STUDY OF OXYGEN-VECTORS WITH A MODEL OF OXIDATION OF GLUCOSE IN THE PRESENCE OF GLUCOSE OXIDASE AND CATALASE. **JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN**, [S.l.], v. 27, n. 2, 1994.

LINEK, V.; KORDAČ, M.; MOUCHA, T. Mechanism of mass transfer from bubbles in dispersions. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [S.l.], v. 44, n. 1, p. 121–130, jan. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2004.05.009>.

LINEK, V.; KORDAČ, M.; SONI, M. Mechanism of gas absorption enhancement in presence of fine solid particles in mechanically agitated gas-liquid dispersion. Effect of molecular diffusivity. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 63, n. 21, p. 5120–5128, nov. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.06.023>.

LIU, X.; FU, X.; HU, X.; ZHANG, B.; LIU, Y.; FENG, D. Impact of hydrodynamic factors on atmospheric reaeration based on dynamic reaeration coefficient model. **Physics of Fluids**, [S.l.], v. 37, n. 3, p. 036629, 1 mar. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/5.0263332>.

MALKAPURAM, S. T.; SHARMA, V.; GUMFEKAR, S. P.; SONAWANE, S.; SONAWANE, S.; BOCZKAJ, G.; SEEPANA, M. M. A review on recent advances in the application of

biosurfactants in wastewater treatment. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, [S.l.], v. 48, p. 101576, dez. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101576>.

MARADEI, G.; VELTRI, P.; MOROSINI, A. F.; VERBENI, B. Laboratory study on the open channel flow reaeration: a dimensional approach. **Urban Water Journal**, [S.l.], v. 12, n. 4, p. 295–304, 19 maio 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/1573062X.2014.896930>.

MARANGONI, C. Ueber die Ausbreitung der Tropfen einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer anderen. **Annalen der Physik**, [S.l.], v. 219, n. 7, p. 337–354, jan. 1871. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/andp.18712190702>.

MCCLURE, D. D.; LAMY, M.; BLACK, L.; KAVANAGH, J. M.; BARTON, G. W. An experimental investigation into the behaviour of antifoaming agents. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 160, p. 269–274, mar. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.11.033>.

MCCREADY, M. J.; VASSILIADOU, E.; HANRATTY, T. J. Computer simulation of turbulent mass transfer at a mobile interface. **AIChE Journal**, [S.l.], v. 32, n. 7, p. 1108–1115, jul. 1986. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic.690320707>.

MELCHING, C. S.; FLORES, H. E. Reaeration Equations Derived from U.S. Geological Survey Database. **Journal of Environmental Engineering**, [S.l.], v. 125, n. 5, p. 407–414, maio 1999.

MÖLDER, E.; TENNO, T.; MASHIRIN, A. The effect of surfactants on oxygen mass-transfer through the air-water interface. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.l.], v. 9, n. S1, p. 39–42, jan. 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02987424>.

MÖLDER, E.; TENNO, T.; TENNO, T. Research of oxygen mass transfer through the air–water surface at low bulk concentrations of surfactants. **Proceedings of the Estonian Academy of Sciences**, [S.l.], v. 58, n. 2, p. 132, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.3176/proc.2009.2.05>.

MÖLDER, Erik; MASHIRIN, A.; TENNO, T. Measurement of the Oxygen Mass Transfer Through the Air-Water Interface. **ESPR – Environ Sci & Pollut Res**, [S.l.], v. 12, n. 2, p. 66–70, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1065/lca2004.11.223>.

MONTEIRO, M. J. G.; PENNER, G. C.; COSTA, A. L. Ensaios laboratoriais para futura determinação do coeficiente de reoxigenação (k_2) no igarapé sapucajuba em belém/pa: Laboratory tests for future determination of the reoxygenation coefficient (k_2) in the sapucajuba creek in belém/pa. **STUDIES IN ENVIRONMENTAL AND ANIMAL SCIENCES**, [S.l.], v. 3, n. 1, p. 16–36, 10 jan. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.54020/seasv3n1-002>.

MOOG, D. B.; JIRKA, G. H. Air-Water Gas Transfer in Uniform Channel Flow. **Journal of Hydraulic Engineering**, [S.l.], v. 125, n. 1, p. 3–10, jan. 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9429\(1999\)125:1\(3\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9429(1999)125:1(3)).

NURUZZAMAN, M.; AL-MAMUN, A.; SALLEH, M. N. B. A Modified Laboratory Approach to Determine Reaeration Rate for River Water. **Arabian Journal for Science and Engineering**, [S.l.], v. 43, n. 4, p. 2037–2051, abr. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13369-017-2897-0>.

OLLE, B.; BUCAK, S.; HOLMES, T. C.; BROMBERG, L.; HATTON, T. A.; WANG, D. I. C. Enhancement of Oxygen Mass Transfer Using Functionalized Magnetic Nanoparticles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.l.], v. 45, n. 12, p. 4355–4363, 1 jun. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie051348b>.

PAINMANAKUL, P.; LOUBIÈRE, K.; HÉBRARD, G.; MIETTON-PEUCHOT, M.; ROUSTAN, M. Effect of surfactants on liquid-side mass transfer coefficients. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 60, n. 22, p. 6480–6491, nov. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.04.053>.

PARDHI, D. S.; PANCHAL, R. R.; RAVAL, V. H.; JOSHI, R. G.; POCZAI, P.; ALMALKI, W. H.; RAJPUT, K. N. Microbial surfactants: A journey from fundamentals to recent advances. **Frontiers in Microbiology**, [S.l.], v. 13, p. 982603, 4 ago. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.982603>.

PEDERSEN, T. Oxygen absorption into moving water and tenside solutions. **Water Research**, [S.l.], v. 34, n. 9, p. 2569–2581, 15 jun. 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00417-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00417-0).

PERMAN, E. P. Rate of escape of certain gases from solutions of varying concentration. Addendum. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, [S.l.], v. 67, p. 868–880, 1895. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/CT8956700983>.

PÖPEL, I. H. J. **AERATION AND GAS TRANSFER**. [S.l.]: Delft University of Technology. Departament of Civil Engineering; Division of Sanitary Engineering, Delft, 1979.

PORNSUNTHORNTAWEE, O.; CHAVADEJ, S.; RUJIRAVANIT, R. Solution properties and vesicle formation of rhamnolipid biosurfactants produced by *Pseudomonas aeruginosa* SP4. **COLLOIDS AND SURFACES B-BIOINTERFACES**, [S.l.], v. 72, n. 1, p. 6–15, 1 ago. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.03.006>.

PORTO, R. de M. **Hidráulica Básica**. 4^a. [S.l.]: Rima Editora, 2006.

QUEIROZ, F. M. D.; MATOS, A. T. D.; SPERLING, M. V. Estimativa do coeficiente de reaeração da água em canal raso de fundo deslizante. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S.l.], v. 20, n. 1, p. 79–88, mar. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522015020000113819>.

ROSEN, MJ; HUA, X. SURFACE CONCENTRATIONS AND MOLECULAR-INTERACTIONS IN BINARY-MIXTURES OF SURFACTANTS. **JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE**, [S.l.], v. 86, n. 1, p. 164–172, 1982. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(82\)90052-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90052-2).

ROSSO, D.; HUO, D. L.; STENSTROM, M. K. Effects of interfacial surfactant contamination on bubble gas transfer. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 61, n. 16, p. 5500–5514, ago. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.04.018>.

ROSSO, D.; LARSON, L. E.; STENSTROM, M. K. Surfactant effects on alpha factors in full-scale wastewater aeration systems. **Water Science and Technology**, [S.l.], v. 54, n. 10, p. 143–153, 1 nov. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/wst.2006.768>.

ROSSO, D.; STENSTROM, M. K. Surfactant effects on α -factors in aeration systems. **Water Research**, [S.l.], v. 40, n. 7, p. 1397–1404, abr. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.01.044>.

ROY, A.; KHAN, M. R.; MUKHERJEE, A. K. Recent advances in the application of microbial biosurfactants in food industries: Opportunities and challenges. **Food Control**, [S.l.], v. 163, p. 110465, set. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2024.110465>.

SARDEING, R.; PAINMANAKUL, P.; HÉBRARD, G. Effect of surfactants on liquid-side mass transfer coefficients in gas–liquid systems: A first step to modeling. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 61, n. 19, p. 6249–6260, out. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.05.051>.

SETSCHENOW, J. Über die Konstitution der Salzlösungen auf Grund ihres Verhaltens zu Kohlensäure. [S.l.], 1889.

SIEBLIST, C.; JENZSCH, M.; POHLSCHEIDT, M. Influence of pluronic F68 on oxygen mass transfer. **Biotechnology Progress**, [S.l.], v. 29, n. 5, p. 1278–1288, set. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/btpr.1770>.

SILVA, P. D. S. L.; MATEUS, M. V.; FERREIRA, D. C.; DA LUZ, M. S.; ARAÚJO NAVES, E. A.; MARTINS, M. M.; GOULART, L. R.; CUNHA, L. C. S.; DE SOUZA INÁCIO GONÇALVES, J. C. Humic substances reduce the oxygen mass transfer in the air–water interface. **AIChE Journal**, [S.l.], v. 66, n. 6, p. e16971, jun. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic.16971>.

SILVEIRA, A.; GIORGETTI, M. F. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE ENSAIO PARA DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE REOXIGENAÇÃO SUPERFICIAL EM LABORATÓRIO UTILIZANDO TANQUES COM AGITAÇÃO MECÂNICA. In: XVII SBRH - SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS. 2007. **8º Simpósio de Hidráulica e Recursos Hídricos dos Países de Língua Oficial Portuguesa**. São Paulo: [S.n.], 2007. p. 17.

STANDARD METHODS. **Standard Methods**. 2023. Disponível em: <https://www.standardmethods.org/action/doSearch?AllField=2540&ConceptID=>.

STREETER, H. W.; PHELPS, E. B. ID. FACTORS CONCERNED IN THE PHENOMENA OF OXIDATION AND REAERATION. **PUBLIC HEALTH BULLETIN**, [S.l.], n. 146, p. 1–75, fev. 1925.

TOOR, H. L.; MARCHELLO, J. M. Film-penetration model for mass and heat transfer. **AIChE Journal**, [S.l.], v. 4, n. 1, p. 97–101, mar. 1958. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic.690040118>.

TSAO, G. T.; LEE, D. D. Oxygen transfer in fermentation. **AIChE Journal**, [S.l.], v. 21, n. 5, p. 979–985, set. 1975. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic.690210521>.

TSENG, C.-Y.; TINOCO, R. O. A model to predict surface gas transfer rate in streams based on turbulence production by aquatic vegetation. **Advances in Water Resources**, [S.l.], v. 143, p. 103666, set. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2020.103666>.

WEINER; TIMMERMAN, J.; PESCI, C.; GREWE, J.; HOFFMANN, M.; SCHLÜTER, M.; BOTHE, D. Experimental and numerical investigation of reactive species transport around a small rising bubble. **Chemical Engineering Science**: X, [S.l.], v. 1, p. 100007, fev. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cesx.2019.100007>.

WHITMAN; KEATS, J. L. Rates of Absorption and Heat Transfer between Gases and Liquids. **Journal of Industrial & Engineering Chemistry**, [S.l.], v. 14, n. 3, p. 186–191, 1 mar. 1922. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie50147a004>.

WHITMAN, W. G. The two film theory of gas absorption. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, [S.l.], v. 5, n. 5, p. 146–148, 1923. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(62\)90032-7](https://doi.org/10.1016/0017-9310(62)90032-7).

WHITMAN, W. G. The two film theory of gas absorption. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, [S.l.], v. 5, n. 5, p. 429–433, maio 1962. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(62\)90032-7](https://doi.org/10.1016/0017-9310(62)90032-7).

WISSINK, J. G.; HERLINA, H.; AKAR, Y.; UHLMANN, M. Effect of surface contamination on interfacial mass transfer rate. **Journal of Fluid Mechanics**, [S.l.], v. 830, p. 5–34, 10 nov. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/jfm.2017.566>.

WORDEN, R. M.; BREDWELL, M. D. Mass-Transfer Properties of Microbubbles. 2. Analysis Using a Dynamic Model. **Biotechnology Progress**, [S.l.], v. 14, n. 1, p. 39–46, 6 fev. 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/bp970131c>.

ZHANG, S.; WANG, D.; BU, F.; ZHANG, X.; FAN, P. Gas–liquid mass transfer in the presence of ionic surfactant: effect of counter-ions and interfacial turbulence. **Surface and Interface Analysis**, [S.l.], v. 45, n. 7, p. 1152–1157, jul. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/sia.5242>.

CAPÍTULO 3 – MAPA SISTEMÁTICO DOS EFEITOS QUÍMICOS E BIOLÓGICOS DOS SURFACTANTES NA TRANSFERÊNCIA DE MASSA DE OXIGÊNIO NA INTERFACE AR-ÁGUA¹

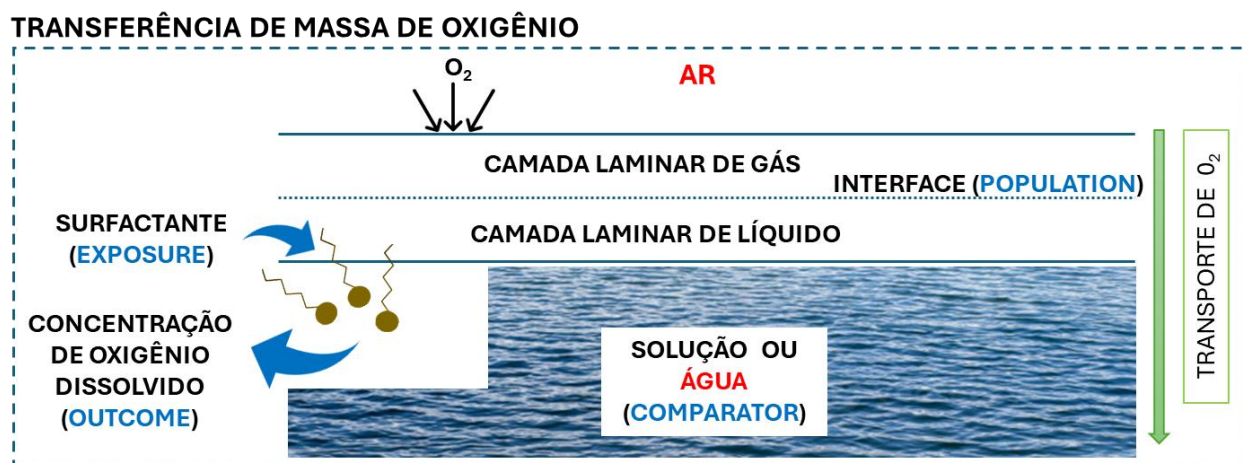
RESUMO

O estudo investiga os impactos de surfactantes químicos e biosurfactantes na transferência de massa de oxigênio na interface ar-água por meio de uma abordagem de mapeamento sistemático que avaliou estudos primários recuperados de plataformas digitais de indexação (Web of Science e Scopus) e fontes complementares. Identifica as principais variáveis que afetam a transferência de oxigênio e destaca a diversidade limitada nos tipos de surfactantes e nas condições da água testadas na literatura existente. A revisão literária destaca conhecimentos bem estabelecidos, como a associação entre a concentração de surfactantes, condições hidrodinâmicas e parâmetros-chave, como o k_L e o kLa . Surfactantes comumente estudados, como o SDS e o SLS, foram frequentemente avaliados, com seus efeitos na transferência de oxigênio amplamente documentados. No entanto, foram identificadas lacunas significativas, incluindo a sub-representação de tipos de água complexos e a diversidade limitada de tipos de surfactantes. Além disso, variáveis críticas como pressão e umidade do ar, pH e v foram frequentemente negligenciadas, e a maioria dos estudos foi conduzida em ambientes controlados de laboratório, limitando sua aplicabilidade em contextos reais. Os resultados sugerem que pesquisas futuras devem priorizar a exploração de diversos tipos de água e surfactantes com implicações para o aprimoramento de processos industriais, tratamento de águas residuais e práticas de gestão ambiental relacionadas à transferência de massa de oxigênio. Colaborações interdisciplinares e metodologias padronizadas são recomendadas para aumentar a confiabilidade e a relevância dos achados.

Palavras-chave: Interface gás-líquido; surfactante microbiano; taxa de transferência; tensão superficial; bolha.

¹ Artigo publicado em *Water Environment Research*, 2026; 98:e70271 – <https://doi.org/10.1002/wer.70271>

RESUMO GRÁFICO



SÍNTESE

- Surfactantes químicos (por exemplo, derivados do petróleo) reduzem a transferência de oxigênio na interface água–ar por meio de barreiras isolantes, danificando ecossistemas.
- Biossurfactantes biodegradáveis e menos tóxicos podem melhorar a reoxigenação em comparação com produtos químicos, tornando-os uma alternativa viável em ambientes contaminados.
- Falta uma avaliação comparativa robusta entre surfactantes e transferência de oxigênio.
- A pesquisa em ambientes diversos é essencial para as diretrizes ambientais.

3.1. INTRODUÇÃO

Surfactantes são fundamentais na produção industrial de detergentes, têxteis, tintas, polímeros, fármacos, pesticidas, papel e produtos de higiene pessoal. Sua capacidade de reduzir a tensão interfacial e estabilizar espumas e emulsões é crítica em processos como recuperação de petróleo e mineração (Moura *et al.*, 2019; Srinet *et al.*, 2017).

Os surfactantes químicos representam 65% do mercado global, categorizados em cinco grupos conforme a carga hidrofílica: aniônicos (carga negativa), catiônicos (carga positiva), não iônicos (grupos não ionizados), semipolares e anfotéricos (carga variável com pH) (Collivignarelli *et al.*, 2019; Zhu *et al.*, 2018); O Sulfonato Linear de Alquilbenzeno, por exemplo, é utilizado em detergentes, cuidados pessoais e amaciantes têxteis (Moura *et al.*, 2019), considerado como possuidor de excelentes propriedades de limpeza e baixo custo (Badmus *et al.*, 2021). Além destes, os mais utilizados incluem o Alquil Etoxi Sulfato, Alquil Sulfato, Alquilfenol Etoxilato, Alquil Etoxilatos e compostos quaternários de amônio (Borghi *et al.*, 2011; Kruszelnicka *et al.*, 2019).

Altas concentrações destes compostos em águas residuais domésticas, urbanas, agrícolas ou industriais podem ser direcionadas às estações de tratamento de águas residuárias e, em seguida, para corpos hídricos receptores. A degradação da qualidade da água em rios e córregos, associada à presença de compostos orgânicos de origem antrópica lançados em corpos hídricos, compromete ecossistemas aquáticos e a saúde humana (Arora; Keshari, 2021). Essa redução é intensificada durante períodos de baixo fluxo hídrico, quando a capacidade de autopurificação do ambiente é limitada, principalmente devido à redução dos níveis de *OD* e seus impactos (Lakshmi; Madhu, 2020).

Técnicas convencionais, como processos físico-químicos, filtração por membrana, eletrocoagulação e oxidação química/eletroquímica, são utilizadas para remover surfactantes de águas residuais. No entanto, em altas concentrações, esses métodos tradicionais demonstram eficiência limitada, falhando na remoção integral dos contaminantes (Badmus *et al.*, 2021; Palmer; Hatley, 2018).

Essas substâncias ativas na superfície se acumulam preferencialmente nas interfaces ar-água, onde modificam propriedades interfaciais, especialmente ao reduzir a σ que representa a tendência elástica da interface e permite que esta adquira a menor área superficial possível e, conseqüentemente, altere a dinâmica da transferência de gás. Considerando que a dissolução de oxigênio representa um processo crítico que sustenta tanto ecossistemas aquáticos quanto sistemas de engenharia, a compreensão de como os surfactantes influenciam os coeficientes de transferência de massa de oxigênio kL e kLa é um ponto a ser considerado para gestão ambiental, modelagem da qualidade da água e otimização do tratamento de águas residuais.

Embora fatores como hidrodinâmica, temperatura e, notadamente e a presença de contaminantes sejam reconhecidos como influentes na dinâmica do *OD* (Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020), os mecanismos específicos que regulam a transferência de oxigênio na interface ar-água na presença de contaminantes permanecem pouco explorados, inclusive os efeitos de diversos tipos de surfactantes (Bai *et al.*, 2024). A capacidade destes compostos de reduzir a σ da água forma barreiras físicas que limitam a reaeração superficial, processo crítico para a recuperação do *OD* em corpos hídricos (Banat *et al.*, 2010), cuja toxicidade e persistência no solo e na água amplificam danos ecológicos (Datta *et al.*, 2024; Fung *et al.*, 2023).

Trabalhos iniciais mostraram que os surfactantes reduzem as taxas de transferência de oxigênio ao amortecer a turbulência interfacial (reduzindo o movimento na fronteira ar-água) e criar barreiras (dificultando o movimento das moléculas de gás) em interfaces contaminadas (Eckenfelder, 1970; Downing; Truesdale, 1955). Estudos seminais demonstraram que contaminantes orgânicos diminuem substancialmente a eficiência de aeração (taxa de

transferência de oxigênio do ar para a água) em sistemas de lodo ativado (Rosso; Huo; Stenstrom, 2006; Hwang; Stenstrom, 1985). Pesquisas subsequentes quantificaram esse efeito usando o fator alfa (α), definido como a razão kLa em água contaminada e água limpa ($\alpha = kLa_{\text{contaminada}}/kLa_{\text{limpa}}$), com α tipicamente variando de 0,2 a 0,8 em estações de tratamento de esgoto, dependendo da carga de surfactante e das condições operacionais (Rosso; Huo; Stenstrom, 2006).

Apesar dessa base de conhecimento estabelecida para surfactantes químicos, particularmente compostos aniônicos como o SDS, permanece uma lacuna crítica: biossurfactantes, que são metabólitos microbianos estruturalmente distintos com menor toxicidade e persistência ambiental, são pouco estudados quanto aos seus efeitos na transferência de oxigênio nas interfaces ar-água (Bai *et al.*, 2024; van der Meer, 1992).

Os biossurfactantes têm ganhado atenção por sua biodegradabilidade, baixa toxicidade e compatibilidade ambiental (Fung *et al.*, 2023). As vantagens promissoras destes sobre surfactantes químicos os tornaram alternativa universal e de grande interesse na atualidade, considerando a preparação a partir de recursos renováveis e eficiência na redução da tensão superficial e interfacial (Datta *et al.*, 2024; Roy; Khan; Mukherjee, 2024; Eldin; Hossam, 2023; Inès *et al.*, 2023; Pardhi *et al.*, 2022; Gayathiri *et al.*, 2022; Malkapuram *et al.*, 2021; Jimoh; Lin, 2019). No entanto, embora suas vantagens operacionais sejam conhecidas, seu impacto na eficiência da transferência de massa de oxigênio na interface ar-água ainda não foi sistematicamente comparado ao de surfactantes químicos.

Em cursos d'água a interface ar-água é um ponto crítico para a reoxigenação de ecossistemas aquáticos, especialmente em regiões impactadas por descargas orgânicas (Arora; Keshari, 2021; Gonçalves *et al.*, 2017; Queiroz; Matos; Sperling, 2015). Entretanto, a influência de surfactantes nesse processo permanece controversa. Estudos sugerem que estes contaminantes podem inibir a transferência de OD devido à formação de camadas isolantes (Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020), enquanto biossurfactantes, por suas propriedades físico-químicas distintas, poderiam modular esse efeito.

Apesar disso, não há consenso sobre como diferentes classes de surfactantes (químicos vs. biossurfactantes) interferem na cinética de reaeração, limitando a formulação de estratégias baseadas em evidências para mitigação de impactos. Os pesquisadores explicaram apenas parcialmente os mecanismos pelos quais os biossurfactantes, com suas diversas estruturas moleculares (p. ex. glicolipídios, lipopeptídios e fosfolipídios), influenciam o transporte de oxigênio interfacial. Essa lacuna de conhecimento é particularmente problemática devido à crescente relevância ambiental dos biossurfactantes. Estes compostos microbianos ativos estão

sendo explorados como alternativas “verdes” aos surfactantes químicos em aplicações industriais (Datta *et al.*, 2024; Banat *et al.*, 2010).

Além disso, revisões existentes examinaram principalmente surfactantes químicos em ambientes laboratoriais controlados usando água da torneira ou purificada e deram atenção limitada a matrizes ambientalmente relevantes (água doce e salgada natural) ou a observações em escala de campo (Jamnongwong *et al.*, 2010).

O mapeamento sistemático da literatura científica é uma alternativa viável para lidar com pesquisas dispersas. Difere das revisões narrativas tradicionais por usar passos claros e repetíveis para pesquisar e analisar o estado da arte, permitindo catalogar pesquisas minuciosamente, identificar agrupamentos de conhecimento e identificar tópicos desconhecidos sem combinar tamanhos de efeito (Collaboration for Environmental Evidence, 2022; James; Randall; Haddaway, 2016). A abordagem pode ser adequada para entender os efeitos de surfactantes na transferência de oxigênio, onde os estudos diferem em metodologia e resultados relatados.

Este estudo tem como objetivo realizar um mapa sistemático respondendo à questão principal: Que evidências existem sobre o impacto dos surfactantes sintetizados quimicamente e biologicamente na transferência de massa de oxigênio na interface ambiental ar-água? Especificamente, (1) caracterizar a distribuição da pesquisa entre tipos de surfactantes (químicos vs. biológicos), populações experimentais (matrizes de água) e variáveis de desfecho (kL , kLa , α -fatores); (2) identificar abordagens metodológicas e clusters de pesquisa geográfica e institucional; e (3) evidenciar lacunas críticas de conhecimento, especialmente sobre biosurfactantes, águas ambientais complexas e estudos em escala de campo, para orientar futuras prioridades de pesquisa.

Ao mapear sistematicamente esse cenário de evidências que abrange seis décadas (1963-2024), fornecendo uma base para meta-análises direcionadas, modelos preditivos aprimorados para a dinâmica ambiental do oxigênio e otimização baseada em evidências das tecnologias de aeração em sistemas de tratamento de água. Essa síntese, atende à necessidade de conectar fenômenos mecanicistas em escala laboratorial com conhecimentos aplicáveis em campo, especialmente à medida que as políticas de “química verde” promovem cada vez mais alternativas a biosurfactantes sem compreensão adequada de seus impactos em processos críticos do ecossistêmicos, como a reaeração de oxigênio.

3.2. ENVOLVIMENTO DAS PARTES INTERESSADAS

A síntese das evidências por meio do mapeamento sistemático foi motivada pela necessidade de compreender o conhecimento atual sobre o impacto dos surfactantes químicos e biosurfactantes na transferência de massa de oxigênio na interface ambiental ar-água. Os membros da equipe de revisão, composta por dois estudantes pesquisadores acadêmicos e dois pesquisadores acadêmicos do corpo docente, com experiência no processo de transferência de massa de oxigênio, colaboraram na formulação e no refinamento da questão principal da pesquisa e das questões secundárias, estratégia de busca e critérios de inclusão/exclusão dos estudos. Pesquisadores especialistas afiliados a instituições acadêmicas foram consultados para sugerir literatura cinzenta relevante e artigos de referência (Apêndice A1).

3.3. PERGUNTAS DA SÍNTESE DE EVIDÊNCIAS

A principal questão de pesquisa para este mapa sistemático é: Que evidências existem sobre o impacto dos surfactantes sintetizados quimicamente e biologicamente na transferência de massa de oxigênio na interface ambiental ar-água? O acrônimo PECO foi considerado para organizar a questão. População referiu-se às interfaces ambientais ar-água. A exposição considerou as concentrações de surfactantes químicos e biosurfactantes na fase líquida. O comparador são água limpa ou condições de base sem surfactantes. O resultado inclui respostas associadas à transferência de massa de oxigênio entre a fase gasosa e a fase líquida, incluindo o kL , uma medida de quão facilmente o oxigênio se move através da fronteira da água), o kLa (produto de kL e área “ a ”), e fatores alfa (α), razões comparando transferência de massa com e sem surfactantes) (Apêndice A2).

3.4. MÉTODOS

As etapas metodológicas estão aderidas às diretrizes e padrões da comunidade aberta Collaboration for Environmental Evidence – CEE (Collaboration for Environmental Evidence, 2022) para planejamento e condução de sínteses de evidências com aplicação específica na área ambiental, em conformidade com as listas de verificação ROSES (Haddaway *et al.*, 2018) (Apêndice A3).

3.4.1. Fontes de pesquisa de literatura

A busca por publicações revisadas por pares ocorreu em plataformas digitais de indexação e na literatura cinza por meio de mecanismos de busca na web e sites organizacionais, considerados recursos adequados para cobertura de evidências e confiabilidade da síntese, utilizando termos de busca no idioma inglês. Apenas textos completos acessíveis escritos em

inglês e português foram incluídos durante a etapa de triagem, considerando que esses idiomas são dominados pela equipe de pesquisa. As fontes de pesquisa utilizadas estão descritas no Apêndice A4, aba “fontes_de_pesquisa”.

As buscas pelas publicações indexadas aconteceram utilizando a string final de busca adaptada às plataformas digitais de indexação *Web de Science* e *Scopus*. As metodologias de estudos secundários consideram a literatura cinzenta como fonte de pesquisa para investigar estudos não publicados e periódicos acadêmicos tradicionais, pois podem melhorar os resultados das revisões e reduzir o risco de viés de publicação (Paez, 2017; Haddaway; Bayliss, 2015). A busca realizada no Semantic Scholar é baseada em recursos de inteligência artificial, considerada uma opção promissora como estratégia utilizada em conjunto com técnicas consagradas para aumentar a confiança nos resultados (Dardas *et al.*, 2023; Hannousse, 2021). Os termos de busca foram adotados de acordo com os elementos-chave da questão principal de pesquisa do mapeamento sistemático e critérios de elegibilidade (Apêndice 2). Pesquisadores especialistas afiliados a instituições acadêmicas (Apêndice A1) foram consultados para indicar literatura cinzenta relevante e referenciar artigos científicos sobre o tema.

3.4.2. Desenvolvimento dos termos de pesquisa e strings de busca e estimativa do escopo da pesquisa

A equipe definiu os termos de busca de forma iterativa, baseando-se nos elementos-chave da questão de pesquisa (população, exposição e resultados) e nos critérios de elegibilidade (Apêndice A2). O software “R” possui o pacote “litsearchr” que permite a identificação dos termos de busca por meio de análise de texto e coocorrências de palavras-chave (Fennell *et al.*, 2021; Grames *et al.*, 2019). Esse recurso foi utilizado para identificar palavras-chave nos artigos científicos da lista de teste (Apêndice A4, aba “lista_teste”).

Os trabalhos selecionados compuseram uma lista definitiva (Apêndice A4, aba “lista_definitiva”), submetidos ao mesmo método de construção iterativa da string de busca utilizado para a lista de teste. Esta fase de busca dos termos de pesquisa utilizou o software VOSviewer para ampliar o alcance da procura por palavras-chave nos textos científicos que permite a análise de dados bibliográficos e identificação dos grupos de termos (clusters) com palavras-chave inter-relacionadas a um determinado tema (Huang *et al.*, 2022; Nadi-Ravandi; Batooli, 2022; Gorzeń-Mitka *et al.*, 2020). Especificamente para esta etapa foram incluídos 10 artigos arquivados pela equipe de projeto que avaliaram temas relacionados aos surfactantes sintetizados biologicamente, considerando que não se identificou pesquisas que avaliassem especificamente a transferência de massa de oxigênio influenciada por águas contaminadas por

biossurfactantes (Apêndice A4, aba “lista_de_biossurfactantes”). Apesar de não atenderem os critérios de elegibilidade os 10 artigos permitiram a identificação mais abrangente dos termos de busca relacionados, principalmente, à exposição para comporem a string de pesquisa.

Os termos de busca resultantes da lista definitiva de estudos e lista de artigos sobre biossurfactantes foram segregados para a construção da string de busca final e pesquisa nas plataformas de indexação digital *Web of Science* (Clarivate) e *Scopus* (Elsevier) (Apêndice A4, abas “strings_de_busca_wos” e “strings_de_busca_scopus”). Os termos de busca no mecanismo de busca na web não possuem a opção de utilizar operadores booleanos, e houve um esforço para simplificar e abordar diretamente os elementos-chave do tópico: “surfactante interface ar-água transferência de oxigênio”. A definição das palavras-chave nos websites das instituições organizacionais ocorreu de forma iterativa, de acordo com os resultados retornados dos termos de busca “transferência de massa de oxigênio surfactante”.

O escopo da estratégia de busca foi avaliado através da identificação dos 32 artigos da lista teste na lista de estudos desduplicados retornados em buscas realizadas nas plataformas de indexação digital.

3.4.3. Gerenciamento de referência e desduplicação

O software Zotero facilitou o gerenciamento de referências e a organização dos estudos primários. Os estudos retornados automaticamente pelas plataformas de indexação digital *Web of Science* e *Scopus* a partir das strings de busca final e definitiva elaboradas, respectivamente, para a lista de teste e lista definitiva foram baixados no formato de arquivo “RIS – Research Information Systems”, importados e organizados em coleções no Zotero para desduplicação dos estudos.

3.4.4. Triagem de documentos e critérios de elegibilidade

Processo de triagem de título, resumo e texto completo

Os estudos desduplicados da lista de teste baixados do software Zotero foram transferidos para triagem de títulos e resumos dos estudos no software CADIMA (Kohl *et al.*, 2018). Os estudos selecionados e pré-selecionados na fase de triagem de título e resumo, escolhidos para leitura dos textos completos, constam no Apêndice A5. A codificação e extração dos metadados dos estudos efetivamente selecionados ocorreu simultaneamente à triagem do texto completo (Apêndice A6, aba “extracao_lista_teste”). As etapas de triagem para os estudos da lista definitiva foram realizadas somente em planilhas eletrônicas (Apêndice A6, aba “lista

definitiva”). Os motivos de exclusão de estudos durante os processos de triagem de título e resumo e triagem de texto completo foram registrados. A triagem dos trabalhos retornados pelo buscador web restringiu-se aos títulos e resumos dos documentos (Apêndice A5, aba “semantic_scholar”).

Tipos de estudo e dados

Na etapa de triagem de texto completo, foram selecionadas pesquisas quantitativas com associação e interferência entre variáveis com dados qualitativos e/ou quantitativos provenientes de experimentos de laboratório, estudos de campo, estudos de caso e estudos de modelagem matemática. Foram incluídas pesquisas quantitativas com avaliação qualitativa. Foram excluídos estudos qualitativos, estudos de revisão e meta-análise e resumos. Os registros estão disponíveis no Apêndice A6.

Teste de consistência na triagem

A triagem dos estudos da lista teste para avaliar a relevância para a síntese de evidências por meio da leitura de títulos e resumos, desde a fase de desenvolvimento da sequência de busca, foram conduzidas de forma independente por 2 membros da equipe de revisão (LO e DR) para todos os estudos retornados em plataformas de indexação digital. As inclusões dependeram de concordância com os critérios de elegibilidade (Os termos de busca foram adotados de acordo com os elementos-chave da questão principal de pesquisa do mapeamento sistemático e critérios de elegibilidade (Apêndice 2). O valor estatístico Kappa calculado automaticamente pelo CADIMA permitiu avaliar a concordância entre os revisores após a fase de triagem de títulos e resumos (Kohl *et al.*, 2018) (Apêndice A7). A verificação de consistência dos textos completos selecionados ocorreu por amostragem da lista de teste, conduzida de forma independente por LO e DR (Apêndice A8).

3.4.5. Estratégia de codificação e extração de metadados

A codificação dos estudos e a extração dos metadados foram realizadas de forma dependente LO. O Apêndice A6 inclui uma lista de dados gerais, como identificador (ID), disponibilidade de texto completo e idioma; dados bibliográficos (tipo de publicação, autores, ano de publicação, título, nome do periódico, DOI (Digital Object Identifier) e URL (Uniform Resource Locator); dados sobre população (tipo de interface ambiental, tipo de gás e tipo de líquido), exposição (tipo de surfactante químico ou biológico e tipo de contaminante com impacto semelhante ao dos surfactantes e comparador; dados da pesquisa (tipo, objetivos,

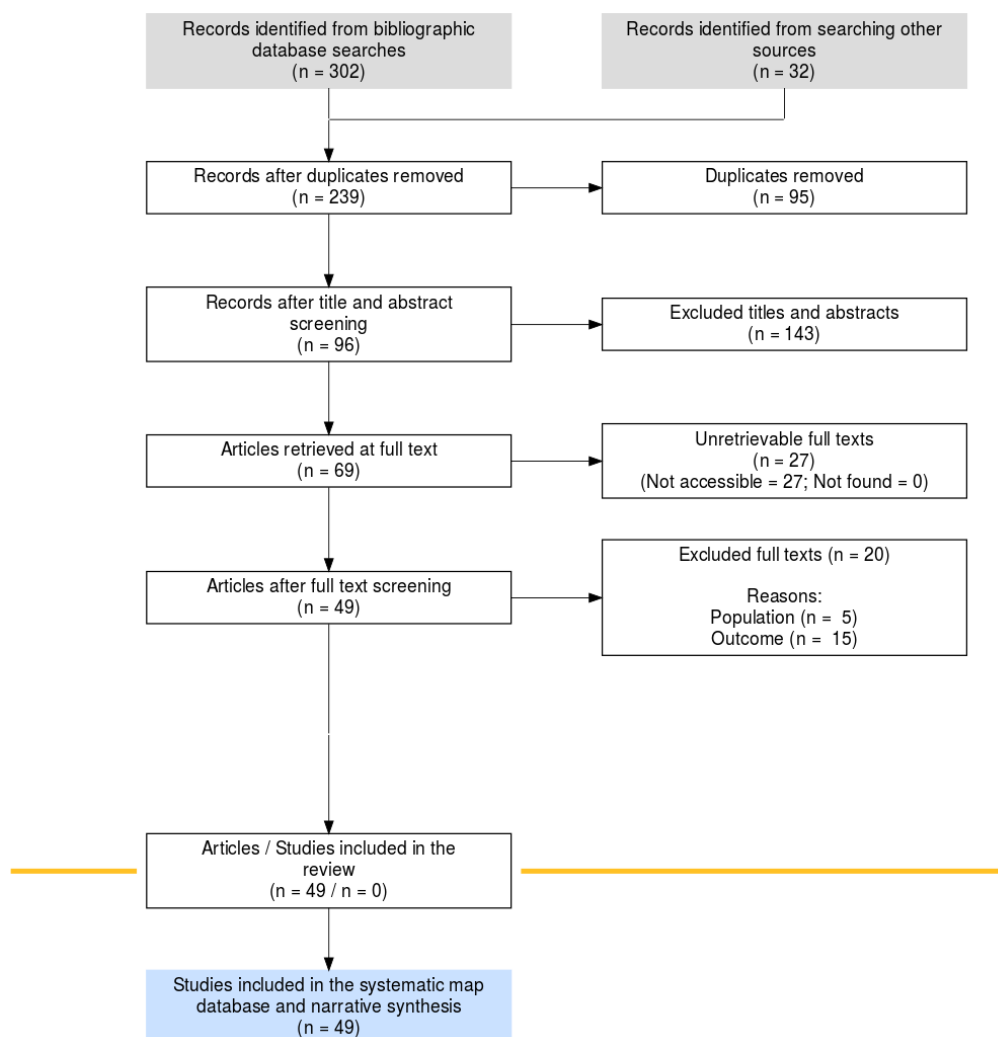
desenho, aparato experimental e local do estudo); e dados de resultados, contendo as variáveis resposta e explicativas identificadas nos trabalhos. As informações relevantes identificadas na leitura dos textos completos foram claramente relacionadas no Apêndice A6, permitindo avaliar se os elementos-chave do acrônimo PECO e as variáveis do estudo foram evidenciados.

Foram produzidos mapas de calor e dendrogramas no software “R” que mostram a distribuição das observações por população, exposição e desfechos, de acordo com as principais variáveis de resposta e variáveis explicativas analisadas, visando identificar os principais grupos de conhecimento e lacunas que justificam futuras pesquisas primárias. As observações foram utilizadas para identificar os principais clusters de conhecimento, considerados suficientemente representados para que uma revisão sistemática seja considerada.

3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A busca sistemática identificou 403 registros. Após a remoção de duplicados, permaneceram 328 estudos únicos (81,39% de retenção). No total, foram incluídos 54 estudos publicados entre 1963 e 2024. Esse processo mostra que a revisão foi completa e consistente, e o conjunto final de dados representa uma ampla gama de pesquisas publicadas desse período. A Figura 2 apresenta o fluxograma ROSES que auxilia os revisores no registro dos resultados das buscas de estudos científicos (Haddaway, 2020) e detalha o fluxo de análise dos resultados do mapeamento sistemático para as buscas nas plataformas de indexação digital que utilizaram a string final elaborada a partir dos estudos da lista de teste.

Figura 2. Fluxograma ROSES. Resultados da busca em plataformas digitais de indexação usando a string de busca definida com base nos estudos da lista de teste.



Fonte: *RepOrting standards for Systematic Evidence Syntheses*

Os dados mostrados na Figura 2 constam no Apêndice A5, aba “lista_teste_desduplicados”. Os 32 artigos sugeridos pela equipe de projeto foram recuperados na busca nas plataformas de indexação digital, indicando que a estratégia de busca foi satisfatória. O teste estatístico realizado automaticamente no CADIMA, baseado no “Cochrane Handbook for Systematic Reviews of Interventions”, versão 5.1.0 (Higgins; Green, 2011), calculou um valor Kappa de 0,9284 para a etapa de triagem de títulos e resumos dos artigos científicos (Apêndice A7). Este valor reflete um excelente nível de concordância entre os revisores LO e DR (Landis; Koch, 1977).

Considerando os critérios de inclusão e exclusão estabelecidos no Apêndice A2, aba “4A”, do total de 96 estudos, 72 necessitaram de análise do texto completo para confirmar a elegibilidade (75,00%) e 24 foram elegíveis para extração de dados sem necessidade de leitura

do texto completo (25,00%) para confirmar a elegibilidade. Constatou-se a disponibilidade de 69 textos completos (71,88% dos 96 estudos elegíveis), sendo 50 do conjunto de artigos científicos primários pré-selecionados (72,46%) e 19 selecionados do conjunto que não necessitou de triagem de texto completo (27,54%).

Os trabalhos selecionados com IDs 211 e 212 referem-se ao mesmo estudo, mas com DOI diferentes (Mölder; Tenno; Mashirin, 2002). Após triagem do texto completo, foram retidos 30 artigos científicos primários pré-selecionados (60,00% do total de 50). Portanto, 49 estudos foram selecionados (19 artigos científicos primários selecionados sem necessidade de triagem de texto completo e 30 artigos científicos primários com triagem de texto completo) e submetidos à etapa de extração de dados. O Apêndice A5 (aba “lista_teste_desduplicados”) e o Apêndice A6 (aba “extracao_lista_teste”) detalham os processos de triagem dos trabalhos através da análise do título e do resumo e do texto completo, respectivamente.

As buscas nas plataformas de indexação digital, utilizando a string final elaborada a partir da lista definitiva de 49 artigos científicos selecionados (Apêndice A4, aba “lista_definitiva”), retornaram 126 estudos para a Web of Science e 277 para a Scopus, totalizando 403 trabalhos. Deste total, 328 (81,39%) foram retidos após a remoção de duplicatas. Este conjunto foi então submetido a um processo de desduplicação em comparação com 239 trabalhos selecionados anteriormente numa triagem com lista de teste, identificando-se 86 trabalhos duplicados. A triagem de títulos e resumos ocorreu em 56 dos 242 trabalhos restantes e não repetidos (datados entre 2019 e 2024), dos quais 04 estudos (7,14%) foram selecionados, mostrados no Apêndice A5, aba “lista_definitiva_desduplicados”.

Considerando os critérios de inclusão e exclusão (Apêndice A2, aba “4B”), destes 56, 2 necessitaram de análise do texto completo e 2 foram elegíveis para extração de dados diretamente. Após a triagem do texto completo, nenhum dos estudos primários pré-selecionados que passaram por essa análise foi retido, resultando na submissão de 2 artigos científicos primários (aqueles que não precisaram de leitura completa) à etapa de extração de dados. Adicionalmente, o software CADIMA identificou 5 trabalhos antes indisponíveis, dos quais 3 foram considerados elegíveis para a fase de extração (Apêndice A6) (Ahmia *et al.*, 2019; Tsao; Lee, 1975; Bull; Kempe, 1971). Portanto, 54 estudos foram selecionados (49 artigos primários da fase da lista de teste, 2 estudos primários da triagem de texto completo na fase da lista definitiva e 3 retornados pelo software CADIMA) e submetidos posteriormente à etapa de extração de dados.

Uma tese específica (ID 26), retornada das buscas em plataformas de indexação digital, destacou-se por avaliar tanto uma emulsão água-óleo estabilizada por surfactante quanto água

pura como comparador. Adicionalmente, o buscador web Semantic Scholar retornou 36 documentos, dos quais dois (ID 5 da lista teste e ID 12 da lista definitiva) constavam nos resultados das plataformas de indexação. Dentre os resultados do Semantic Scholar, oito artigos foram elegíveis para a triagem de título e resumo (Apêndice A5, aba “semantic_scholar”). Este buscador é uma opção para literatura cinzenta, mas sua impossibilidade de usar operadores booleanos pode excluir estudos relevantes, e suas capacidades de filtragem e seleção necessitam de melhorias, conforme Hannousse (2021), além de apresentar limitações na mensuração do impacto da pesquisa devido à dependência de IA, como apontado por Dardas et al. (2023).

A pesquisa no site da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) com os termos “surfactante transferência de massa de oxigênio” para “Inventário Científico” resultou em 58 publicações. Um estudo identificado com “ID 104” na lista teste (Liu *et al.*, 2015) surgiu novamente, e outros dois trabalhos, Guo e Roache (2003) e Borneman (1988) foram considerados elegíveis para leitura na íntegra.

No Plymouth Marine Laboratory, os termos “surfactante transferência de massa de oxigênio” e “transferência de massa de oxigênio” no campo “Abstract/Summary” não retornaram estudos. Contudo, a palavra-chave “surfactante” isoladamente gerou seis resultados, incluindo dois estudos sobre CO₂ (Holding *et al.*, 2019; Sabbaghzadeh *et al.*, 2017) e um documento de simpósio (Vários autores, 2023) que revelou um estudo relevante com texto completo disponível (Czerski *et al.*, 2022) sobre os elementos-chave da transferência de massa de oxigênio. Pesquisas em outras instituições listadas no Apêndice A4 não identificaram publicações específicas.

Os especialistas indicaram artigos científicos relevantes não recuperados nas buscas anteriores (Ferreira *et al.*, 2022; Ferreira; Jordão; *et al.*, 2020; Ferreira *et al.*, 2019), que podem aprimorar o conhecimento teórico e metodológico, embora não atendessem aos critérios de elegibilidade relacionados à exposição. Um artigo cedido por especialistas (Silva *et al.*, 2020) havia sido recuperado e considerado elegível nas buscas em plataformas de indexação. O Apêndice A9 mostra as informações sobre a população, exposição e resultados dos 54 artigos selecionados, relacionadas à questões secundárias propostas pelo mapeamento sistemático da literatura.

3.5.1. Populações

A análise dos 54 estudos selecionados, retornados nas plataformas digitais de indexação e submetidos à etapa de extração de dados, permitiu identificar que o termo “gás-líquido” para interface ambiental foi utilizado em 40 estudos (74,07%); “ar-água” em 10

estudos (18,52%); e “superfície da água”, “líquido-gás”, “ar-líquido” e “atmosfera marítima” em 4 estudos (7,41%) (Apêndice A6). A descoberta sobre a nomenclatura usualmente utilizada para identificar a interface ambiental pode ser valiosa para definir termos de busca para a população em revisões da literatura sobre o tema.

Os resultados mostrados no Apêndice A9 indicam uma ampla variedade de tipos de água utilizados em estudos experimentais e de modelagem, refletindo a diversidade de contextos e objetivos das pesquisas. A água, em sua forma mais genérica, foi o tipo mais frequentemente mencionado, aparecendo em 13 estudos, sugerindo que, em muitos casos, a especificação do tipo de água não foi considerada crítica para os resultados ou que a água utilizada era de origem comum, sem tratamentos específicos. No entanto, a falta de detalhamento sobre a composição e características da água pode limitar a reprodutibilidade dos estudos, uma vez que propriedades como pH, condutividade e presença de impurezas podem influenciar significativamente os resultados experimentais.

A água de torneira foi o segundo tipo mais utilizado, presente em 12 estudos. Esse tipo de água é amplamente acessível e representa uma fonte realista para estudos que buscam simular condições práticas ou ambientais. A utilização de água da torneira pode ser viável, apesar das potenciais alterações diárias na pureza da água num local específico e certamente entre diferentes sistemas públicos de abastecimento (Weiner *et al.*, 2019) que pode introduzir variabilidade nos resultados. A utilização de água de torneira em estudos comparativos pode ser vantajosa para avaliar o desempenho de tecnologias ou processos em condições reais, mas pode também exigir a caracterização detalhada da água para garantir a comparabilidade entre estudos.

A água destilada e a água deionizada, utilizadas em 7 e 5 estudos, respectivamente, são comumente empregadas em experimentos que exigem controle rigoroso das propriedades da água, como em estudos de cinética química ou processos de purificação. Esses tipos de água são preferidos quando a presença de íons ou impurezas pode interferir nos resultados. A água destilada, em particular, é frequentemente utilizada como padrão de referência em estudos laboratoriais devido à sua pureza e consistência.

A água purificada, mencionada em 4 estudos, e a água bidestilada, em 3 estudos, refletem a necessidade de controle de qualidade em experimentos sensíveis. A água ultrapura, utilizada em 2 estudos, é especialmente relevante em pesquisas que demandam níveis extremamente baixos de contaminantes.

Outros tipos de água, como água salgada limpa, água desmineralizada, água do mar e soluções aquosas de NaCl, foram utilizados em contextos mais específicos, como estudos de

corrosão, processos de dessalinização ou simulações de ambientes marinhos. A presença desses tipos de água em número menor de estudos reflete a natureza especializada dessas pesquisas, que exigem condições experimentais específicas.

A diversidade de tipos de água utilizados nos estudos analisados destaca a importância de considerar as características da água como uma variável crítica no planejamento e interpretação de experimentos. A falta de padronização na descrição do tipo de água pode dificultar a comparação entre estudos e a generalização dos resultados. Portanto, recomenda-se que futuras pesquisas incluam informações detalhadas sobre a origem, tratamento e propriedades da água utilizada, garantindo maior transparência e reprodutibilidade.

Além disso, a escolha do tipo de água deve ser cuidadosamente considerada em relação aos objetivos do estudo. Enquanto, por exemplo, a água de torneira pode ser mais apropriada para estudos aplicados, a água destilada ou deionizada pode ser necessária para investigações fundamentais que exigem controle rigoroso das variáveis experimentais. Em estudos que envolvem modelagem matemática, como o de Ertekin et al. (2021), a especificação das propriedades da água é igualmente importante para garantir a validade dos modelos e suas previsões.

3.5.2. Exposições

A etapa de extração de dados dos 54 artigos científicos permitiu identificar os tipos de contaminantes da fase líquida testados pelos pesquisadores (Apêndice A9). A avaliação de surfactantes ocorreu em 36 experimentos (66,67%) (Apêndice A6). Considerando o total de estudos (54), 14 (25,93%) avaliaram a influência de surfactantes e outros contaminantes. Estudos com foco específico na influência de outros contaminantes, que não utilizam surfactantes como exposição, representaram 17 experimentos (31,48%). O uso de biossurfactante ocorreu em 3 estudos (5,56%): Bai et al., (2024); Bai et al., (2023); van der Meer et al., (1992).

Os estudos científicos revisados evidenciam uma significativa diversidade nas abordagens experimentais relacionadas ao uso de surfactantes e outros contaminantes. A predominância de surfactantes comerciais, como o SDS e o SLS, em 30,78% dos experimentos, sugere uma preferência por compostos amplamente disponíveis e com propriedades bem estabelecidas. Esses surfactantes são frequentemente empregados devido à sua eficácia na redução da σ .

Contudo, o uso de biossurfactantes, observado em 2 estudos recentes, aponta para uma tendência emergente em direção a soluções mais sustentáveis e ambientalmente amigáveis.

Derivados de fontes naturais, os biossurfactantes oferecem vantagens como biodegradabilidade e baixa toxicidade, tornando-os particularmente atrativos para aplicações em biotecnologia e remediação ambiental. Apesar desses benefícios, sua adoção ainda é limitada, possivelmente devido a desafios associados à produção em larga escala e a custos mais elevados em comparação com surfactantes sintéticos.

A presença de outros contaminantes, como agentes quelantes (EDTA e ácido cítrico), álcoois, substâncias húmicas e compostos de hidrocarbonetos, foi investigada em diversos estudos. Esses contaminantes podem influenciar a transferência de massa de oxigênio, um parâmetro crítico em processos de fermentação e tratamento de efluentes. Agentes quelantes podem complexar íons metálicos, alterando a dinâmica da interface gás-líquido, enquanto álcoois e hidrocarbonetos podem modificar a viscosidade e a σ do meio líquido.

A variedade de compostos testados reflete a complexidade dos sistemas estudados e a necessidade de compreender como diferentes contaminantes afetam os processos de transferência de massa. Além disso, a inclusão de agentes antiespumantes e corantes fluorescentes em alguns estudos destaca a importância de controlar fenômenos como a formação de espuma e a monitorização de fluxos em sistemas industriais.

A literatura revisada demonstra uma abordagem multifacetada para o estudo de surfactantes e contaminantes, com uma clara predominância de surfactantes sintéticos devido à sua eficácia e disponibilidade. No entanto, o interesse crescente em biossurfactantes indica uma evolução na pesquisa, com foco em soluções mais sustentáveis e na compreensão dos efeitos complexos de diferentes compostos em sistemas biológicos e industriais. Futuros estudos poderiam explorar mais a fundo a aplicação de biossurfactantes e a interação sinérgica entre diferentes tipos de contaminantes, visando otimizar processos e minimizar impactos ambientais. Silva et al. (2020) destacaram alguns compostos surfactantes utilizados em pesquisas de transferência de massa de oxigênio (Tabela 3).

Tabela 3. Tipos de compostos surfactantes utilizados por pesquisadores

Composto surfactante	Referências
Laurilsulfato de Sódio	Enckenfelder e Barnhart et al., (1961)
Ácido N-heptanoípo	Enckenfelder e Barnhart et al., (1961)
Peptona (Peptona)	Enckenfelder e Barnhart et al., (1961)
Laurilsulfato de Sódio	Painmanakul et al., (2005)
Laurilsulfato de Sódio	Sardeing et al., (2006)
Sulfato de Sódio N-dodecil	Rosso et al., (2006)
Álcool Iso-amílico	Rosso et al., (2006)

Composto surfactante	Referências
Brometo de Cetitrimetilamônio	Zhang et al., (2013)
Cloreto de Cetitrimetilamônio	Zhang et al., (2013)
Sulfato de Sódio Dodecil	Chen et al., (2013)
Sulfonato de Dodecil Bezeno de Sódio	Chen et al., (2013)
Brometo de Dodeciltrimetilamônio	Chen et al., (2013)
Polioxietileno (20) (Tween-20)	Chen et al., (2013)
Laurilsulfato de Sódio	Matheus et al., (2019)

Fonte: Adaptado de (Silva *et al.*, 2020)

3.5.3. Resultados

O mapeamento sistemático objetivou identificar as variáveis respostas e explicativas presentes nos estudos selecionados para a fase de extração de dados (Apêndice A6). O Apêndice A9 mostra as variáveis resposta comumente avaliadas nos estudos primários.

A transferência de massa de oxigênio na interface gás-líquido é um fenômeno complexo, influenciado por variáveis hidrodinâmicas, físico-químicas e morfológicas. Os estudos revisados destacam que os coeficientes kL e kLa são parâmetros críticos para quantificar a eficiência do processo. A relação matemática entre esses coeficientes, expressa por $kL = (kLa) / a$ (Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020), evidencia que a otimização da transferência de massa depende não apenas da eficiência do filme líquido (kL), mas também da área “ a ”. Trabalhos como os de Sieblis et al. (2013) e Linek et al. (2008) corroboram essa interdependência, demonstrando que alterações em kL , como reduções induzidas por surfactantes, impactam diretamente kLa , conforme observado por Fadili e Essadki (2021). Além disso, Ertekin et al. (2021) reforçam a importância de caracterizar previamente “ a ” e kL para prever a taxa de transferência de oxigênio, especialmente em sistemas contaminados, onde a dinâmica interfacial é comprometida. Apesar dos avanços, lacunas persistem. A Tabela 4 mostra os resultados mais relevantes observados para os coeficientes kLa e kL , variáveis comumente analisadas nos estudos primários publicados no período de 2014 a 2024.

Tabela 4. Resultados observados para variáveis resposta kLa e kL .

Referência	Resultados
Bai et al., (2024)	O aumento da concentração de surfactantes, há uma redução nos valores do kLa e do kL .

Referência	Resultados
Bai et al., (2023)	Ocorreu variação de kL , que diminui na presença de surfactantes e agentes quelantes, indicando uma redução na eficiência de transferência de oxigênio na fase líquida à medida que a concentração dessas substâncias aumenta. O dodecilbenzenossulfonato de sódio e o ramnolípídeo apresentaram baixos coeficientes de transferência de massa em comparação com a água deionizada.
Kouzbour et al., (2023)	O KLa foi aumentado no regime de fluxo heterogêneo, apesar de uma diminuição no kL devido à menor difusividade de oxigênio.
Lebrun et al., (2022)	O kL diminui significativamente com o aumento da concentração de surfactante, com o surfactante de cadeia mais longa (STS) mostrando uma queda acentuada em concentrações mais baixas em comparação com o surfactante de cadeia mais curta (SDS).
Fadili e Essadki, (2021)	A presença de álcoois e surfactantes diminuiu o KLa .
Kouzbour et al., (2021)	O coeficiente de kL para água da torneira é $0,063 \text{ s}^{-1}$, enquanto a adição de 5 ppm e 50 ppm de amina o reduz para $0,027 \text{ s}^{-1}$ e $0,024 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Em contraste, a presença de éster em concentrações semelhantes resulta em valores de kL de $0,046 \text{ s}^{-1}$ e $0,037 \text{ s}^{-1}$, mostrando uma diminuição menos pronunciada em comparação com as aminas.
Silva et al., (2020)	As substâncias húmicas reduziram consistentemente o kLa em todos os níveis de turbulência, com uma redução máxima de 17% ocorrendo em concentrações abaixo da CMC de 100 mg/L.
Ahmia et al., (2019)	Os valores do kL para soluções contendo surfactantes, variam de $1,60 \times 10^{-4}$ a $3,52 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, indicando que kL é significativamente menor nessas soluções em comparação com água. O kLa para soluções com SDS varia entre $1,20 \times 10^{-3}$ e $1,36 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, enquanto para soluções Microcrystalline Cellulose (MCC), varia de $1,70 \times 10^{-3}$ a $1,92 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. As soluções SDSMCC mostram valores de kLa entre $1,20 \times 10^{-3}$ e $1,50 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.
Averkina et al., (2017)	Os valores numéricos específicos para o coeficiente kLa não são explicitamente mencionados nos contextos fornecidos. Os valores de kLa foram determinados por meio de curvas de saturação experimentais, onde kLa foi o único parâmetro ajustável na análise de regressão não linear realizada com o software Origin 8.1. Esse método permitiu o ajuste preciso dos dados experimentais para derivar os valores de kLa .

Referência	Resultados
Ablasser et al., (2014)	O aumento nos valores de kLa é atribuído ao fluxo de fluido em circuito mais pronunciado em velocidades mais altas, o que aumenta a tensão de cisalhamento na interface, aumentando assim o transporte de massa. À medida que a área interfacial aumenta, os valores de kLa também aumentam. A presença de partículas sólidas, como esferas de vidro, tende a reduzir os valores de kLa . Essa redução está ligada às diferentes tensões superficiais dos surfactantes tensoativos em comparação às interfaces puras, o que pode impedir a renovação da interface gás-líquido. Em contraste, o carvão ativado, que tem uma alta capacidade de adsorção de surfactantes, pode aumentar o coeficiente kLa limpando a área interfacial gás-líquido, melhorando assim a transferência de massa.
Jimenez et al., (2014)	Os valores de kL não são influenciados apenas pela concentração de surfactante, mas também pela velocidade de aumento da bolha e pelo Re . Conforme a concentração de surfactante aumenta, os valores de kL diminuem significativamente, indicando um forte fenômeno interfacial que impede a transferência de massa de oxigênio.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O estudo do coeficiente k_2 (Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020) foi pouco explorado, indicando a necessidade de estudos que integrem múltiplas variáveis em condições realistas. A presença de surfactantes e contaminantes emergiu como um fator crítico na literatura (Apêndice A9). Esses compostos reduzem a σ na interface gás-líquido, criando uma barreira à transferência de massa. Mölder et al. (2009) associaram a diminuição da permeabilidade ao oxigênio à formação de camadas estáticas de surfactantes, que limitam a renovação do filme líquido. Jajuee et al. (2006) complementam essa análise, demonstrando que contaminantes orgânicos alteram a σ e, conseqüentemente, reduzem kL .

O tipo de surfactante também é determinante: surfactantes iônicos e não iônicos apresentam comportamentos distintos, como observado por Bai et al. (2024) e Koide et al. (1985), com implicações na CE e D . Estudos de Bai et al. (2023) e Lebrun et al. (2022) revelaram que a difusividade e kL respondem de forma semelhante a surfactantes, sugerindo que modelos integrados dessas variáveis podem aprimorar a precisão em sistemas contaminados. Estudos de Weiner et al. (2019), Kordac e Linek (2006) e Rosso, Larson e Stenstrom (2006) avaliaram o D como variável explicativa do fenômeno de transferência de massa de oxigênio.

Parâmetros hidrodinâmicos, representados por números adimensionais, foram amplamente utilizados para descrever a influência da turbulência e do fluxo. O Re , associado à intensidade da agitação, mostrou-se relevante para mitigar efeitos negativos de surfactantes ao promover a renovação interfacial (Lebrun; El Mokdad; *et al.*, 2022; Ferreira; Soeira; *et al.*,

2020; Lee; Saylor, 2010). A pesquisa de Lebrun et al. (2022) comparou os resultados dos números de Schmidt e Reynolds em água pura e na presença de surfactante e o impacto desses parâmetros no Sh . Lee e Saylor (2010) propuseram uma parametrização inovadora vinculando Sh a Re e ao Ra , útil para prever kL em superfícies contaminadas. O cálculo desses números adimensionais abrangeu diversas variáveis explicativas implícitas em suas fórmulas: velocidade característica, comprimento característico a jusante, viscosidade cinemática do fluido, aceleração gravitacional, temperatura volumétrica, temperatura superficial da água, profundidade característica, difusividade térmica do fluido, coeficiente D e o kL .

Alguns estudos avaliaram a dinâmica das bolhas para entender como o seu comportamento dentro dos fluidos influencia a transferência de massa de oxigênio ou como o seu comportamento pode ser afetado por outras variáveis. Dentre as variáveis da bolha destacaram-se população, tamanho, diâmetro, velocidade de ascensão, coeficiente de arrasto, coalescência e formato (Bai *et al.*, 2024; Kouzbou *et al.*, 2023; Lebrun; El Mokdad; *et al.*, 2022; Ertekin *et al.*, 2021; Fadili; Essadki, 2021; Kouzbou *et al.*, 2021; Ahmia *et al.*, 2019; Weiner *et al.*, 2019; Jimenez *et al.*, 2014; Sieblis; Jenzsch; Pohlscheidt, 2013; Rosso; Stenstrom, 2006; Rosso; Huo; Stenstrom, 2006; Rosso; Larson; Stenstrom, 2006; Linek; Kordač; Moucha, 2005; Painmanakul *et al.*, 2005; Pedersen, 2000; Bredwell; Worden, 1998; Worden; Bredwell, 1998; Asher; Karle; Higgins, 1997; Koide; Yamazoe; Harada, 1985). Jimenez et al. (2014) estudaram o efeito de compostos surfactantes presentes na fase líquida na hidrodinâmica das bolhas. Obtiveram medições de diâmetro, velocidade de elevação e ângulo de contaminação de bolhas e correlacionaram esses parâmetros com campos de concentração de oxigênio. Os autores concluíram que, conseqüentemente, as variações na concentração do gás afetaram os parâmetros que caracterizam a transferência de massa de oxigênio, como o fluxo de transferência de oxigênio (F) e a densidade de fluxo (J).

A maioria das pesquisas foi conduzida em escala laboratorial, limitando a aplicabilidade em sistemas industriais complexos. Além disso, interações entre parâmetros físico-químicos (pH, condutividade), hidrodinâmicos (Re , Sc) e morfológicos (diâmetro de bolhas) carecem de modelos abrangentes.

3.5.4. Tipos de pesquisa

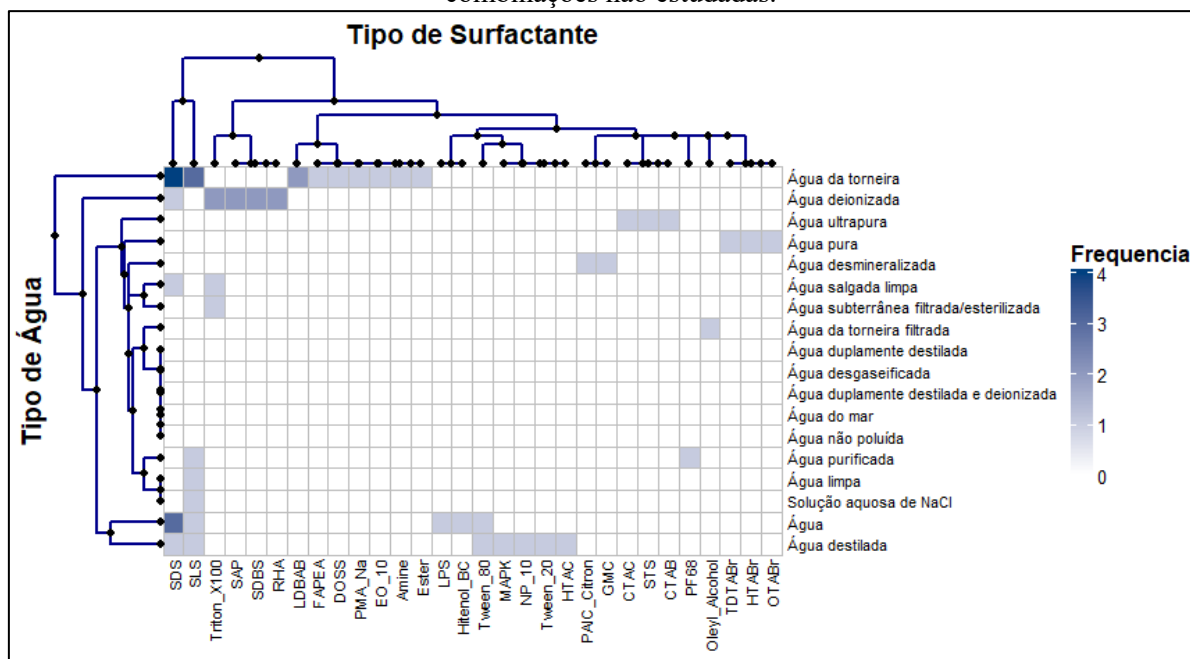
O mapeamento sistemático revelou que 96,30% dos artigos científicos utilizaram experimentos de laboratório na metodologia de estudo. Além dos experimentos de laboratório, alguns grupos de pesquisa adotaram modelagem matemática nos estudos (Kouzbou *et al.*, 2021; Weiner *et al.*, 2019; Averkina *et al.*, 2017; Kotti; Ksentini; Mansour, 2011; Janzen *et al.*, 2010;

Hasegawa; Kasagi, 2008; Jajuee *et al.*, 2006; Mölder; Tenno; Mashirin, 2002; Hwang; Stenstrom, 1985). Ertekin et al. (2021) e Worden e Bredwell (1998) realizaram estudos unicamente através de modelagem matemática. Além de experimento em laboratório Anikiev et al. (1988) realizaram experimento em campo (Apêndice A6). Ferreira et al. (2020) observaram que experimentos para testar os processos de transferência de massa de oxigênio deveriam inicialmente ocorrer de forma sistemática em escala laboratorial para controlar a influência de fatores que podem interferir nos resultados, como temperatura, salinidade da água, pH, concentrações de surfactantes e condições hidrodinâmicas.

3.5.5. Tipos de Água e Surfactantes

A Figura 3 ilustra a relação entre os tipos de água e tipos de surfactante identificados nos estudos primários (Apêndice A6).

Figura 3. Mapa de calor com dendrogramas em linha e coluna ilustrando a frequência dos estudos que combinam 18 tipos de água com 30 tipos de surfactantes. A intensidade da cor representa a frequência do estudo (0–4 ocorrências). Dendrogramas indicam padrões de agrupamento e combinações não estudadas.



Fonte: elaborado pelo autor no software “R”.

Analisando os padrões do mapa de calor, uma análise hierárquica da matriz de dados 18 por 30 para tipos de água e surfactante (Figura 3) identificou cinco agrupamentos do tipo água. Encontrar esses aglomerados é importante porque mostra onde a pesquisa está concentrada e quais tipos de água são frequentemente estudados, ajudando a definir prioridades

futuras de pesquisa. Esta análise continua os métodos de agrupamento usados anteriormente, mantendo a consistência ao longo de todo o estudo.

Agrupamentos do Conhecimento

O Cluster 1 (água da torneira, genérica, destilada) apresentou diversidade de surfactantes, incluindo SDS (8), SLS (5), LDBAB (2), Tween 80 (2) e 13 surfactantes adicionais testados uma vez. Esse agrupamento reflete a ênfase predominante em pesquisas sobre tipos de água acessíveis e padronizados. O Cluster 1, portanto, agrupa vários rótulos de autor que correspondem efetivamente a água limpa ou da torneira, como usada em testes padrão de aeração, em vez de matrizes ambientais distintas.

O Cluster 2 (água desionizada) incluiu tanto surfactantes químicos, como Triton X-100 e SDBS, quanto surfactantes biológicos, incluindo SAP e RHA, cada um testado em dois estudos. Esse agrupamento representa condições experimentais controladas e de alta pureza, adequadas para investigações mecanicistas. O Cluster 3 (ultrapuro, puro, desmineralizado, purificado, água salgada limpa) utilizou surfactantes especializados com aplicações limitadas, como PAIC Citron, GMC, CTAC, STS, CTAB, TDTABr, HTABr, OTABr e PF68), cada um examinado em um único estudo. Esse cluster representa aplicações industriais ou de nanotecnologia de nicho.

Nenhum surfactante diretamente associado foi identificado para alguns tipos de água, indicando pesquisas focadas em contaminantes não surfactantes ou medições de base. O Cluster 5 (torneira filtrada, solução limpa, cloreto de sódio, água subterrânea filtrada) incluía tipos de água testados com apenas um ou dois surfactantes, como Álcool Oleil, SLS e Triton X-100, mostrando que essas áreas não são bem estudadas. Seis grupos usaram principalmente SDS e SLS, ambos surfactantes aniônicos, em seis tipos de água cada. Biossurfactantes como RHA, SAP e LPS foram testados apenas em água deionizada ou genérica, representando apenas 5,56% dos estudos. O mapa de calor mostra que 92,22% das possíveis combinações de água e surfactante não foram estudadas.

Embora muitos corpos d'água sejam essenciais para o meio ambiente e a indústria, estudos com surfactantes em água do mar, água não poluída, água duplamente destilada, água filtrada da torneira, água limpa, água subterrânea filtrada e solução de cloreto de sódio são poucos, e limita sua aplicabilidade. Os estudos sobre biossurfactantes são limitados, embora sejam essenciais para o meio ambiente. RHA e SAP têm mostrado resultados promissores, mas testes insuficientes em diferentes tipos de água impedem conclusões firmes sobre seu desempenho em condições reais. No geral, os estudos raramente incluem variáveis como pH,

Re, umidade do ar, pressão atmosférica e viscosidade. Incluir esses parâmetros tornará os modelos mais precisos e valiosos no mundo real. O uso frequente de rótulos sinônimos para condições de água limpa (“torneira”, “limpa”, “genérica”, “não poluída”) também introduz variabilidade terminológica que pode dificultar a comparação direta entre estudos.

Kouzbou et al. (2023) identificaram a necessidade de investigar os efeitos do diâmetro das bolhas em altas taxas de fluxo de gás. Lebrun et al. (2022) propuseram uma compreensão aprimorada da cinética de adsorção/dessorção de surfactantes para prever o status de contaminação por bolhas. Ertekin et al. (2021) destacaram lacunas nos efeitos da distribuição do tamanho das bolhas sobre correções volume-fração, forças de sustentação em fluxos turbulentos e interações de bolhas mediadas por contaminantes. Weiner et al. (2019) observaram compreensão insuficiente dos efeitos do rastro de bolhas nos campos de concentração de oxigênio. A maioria dos estudos examinou relações simples e raramente fatores combinados como pH, fluxo, viscosidade e tipo de surfactante e dificulta prever como sistemas complexos se comportam e compreender plenamente a transferência de oxigênio.

Lacunas do conhecimento

A revisão da literatura revelou lacunas no conhecimento relacionadas à associação de diferentes tipos de água e surfactantes em experimentos que avaliam a transferência de massa de oxigênio na interface gás-líquido e podem ser categorizadas em três dimensões principais: (1) a subutilização de certos tipos de água, (2) quantidade limitada de tipos de surfactantes nos estudos e (3) ausência de diversidade metodológica na associação entre tipos de água e surfactantes. A análise detalhada das lacunas pode orientar pesquisas para preencher essas deficiências e ampliar o entendimento do fenômeno estudado.

(1) Subutilização de tipos de água: certos tipos de água foram pouco explorados ou completamente negligenciados nas pesquisas primárias. “Água do mar”, “Águas não poluídas (comparador)”, “Água bidestilada”, “Água desgaseificada” e “Água bidestilada e desionizada” não apresentaram nenhum surfactante associado (Figura 3). Esta lacuna é significativa, especialmente considerando a relevância desses tipos de água em contextos ambientais e industriais. A “Água do mar”, por exemplo, é um sistema complexo e de grande importância ecológica, mas sua interação com surfactantes não foi explorada. Da mesma forma, “Águas não poluídas (comparador)” poderiam servir como um controle valioso para estudos comparativos em águas naturais. Além disso, tipos de água como “Água de torneira filtrada”, “Água limpa”, “Água subterrânea filtrada” e “Solução aquosa de NaCl” foram testados com apenas um surfactante cada e pode limitar a compreensão de como esses tipos de água interagem com

diferentes tipos de surfactantes. “Água limpa” e “Água subterrânea filtrada”, por exemplo, foram testadas apenas com SLS e Triton X-100, respectivamente, sugerindo uma oportunidade para investigar como esses tipos de água respondem a outros surfactantes, especialmente aqueles com propriedades químicas distintas.

(2) Quantidade limitada de tipos de surfactantes: o mapeamento da literatura revela que a maioria dos estudos testaram um número limitado de surfactantes, com destaque para SDS e SLS como sendo os mais utilizados, ambos testados em 6 tipos de água (Figura 3). Essa predominância pode ser atribuída à disponibilidade e ao custo desses surfactantes, mas também reflete uma tendência de repetição metodológica que pode limitar a descoberta de novos entendimentos. Por outro lado, diversos surfactantes foram testados apenas uma vez. A falta de replicação e diversidade na aplicação desses surfactantes impede uma compreensão mais ampla de suas propriedades e eficácia em diferentes contextos.

(3) Falta de diversidade metodológica na combinação de água e surfactantes: a matriz de dados mostra que a maioria das células tem valor nulo, indicando que a maioria das combinações possíveis entre tipos de água e surfactantes não foi explorada. O surfactante Triton X-100, por exemplo, foi testado em apenas três tipos de água (“Água deionizada”, “Água limpa salgada” e “Água subterrânea filtrada”). Além disso, surfactantes biológicos, como RHA e SAP, foram testados apenas em “Água deionizada”. Em análise geral, observou-se que 98,15 % das pesquisas avaliaram surfactantes sintetizados quimicamente. Os surfactantes biológicos foram representados somente por LPS, RHA e SAP, avaliados em 5,56 % dos estudos. Da mesma forma, surfactantes especiais, como PAIC Citron e Glycerol Monocaprylate (GMC), foram testados apenas em “Água desmineralizada”, limitando a compreensão de seu desempenho em outros sistemas aquosos.

Oportunidades para pesquisas futuras

Pesquisadores sugeriram o estudo da influência de outros tipos de surfactantes no processo de transferência de massa de oxigênio (Bai *et al.*, 2024; Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020). Ertekin *et al.* (2021) identificaram a necessidade de pesquisas nesta área com a finalidade de compreender como a composição da fase líquida afeta a transferência de massa de oxigênio, com o objetivo de desenvolver abordagens preditivas aprimoradas para o arrasto de bolhas e o coeficiente de transferência de massa do filme líquido. Ferreira *et al.* (2020) perceberam carência de estudos de reaeração em ambientes reais, corpos hídricos naturais, principalmente aqueles que são receptores de águas residuais.

Os dendrogramas de agrupamento (Figura 3) sugerem que alguns tipos de água e surfactantes têm padrões de uso semelhantes, mas também destacam oportunidades para novas pesquisas. O agrupamento que inclui “Água de torneira”, “Água” e “Água destilada” poderia, por exemplo, ser expandido para incluir outros tipos de água, como “Água do mar” ou “Água bidestilada”, testando surfactantes que ainda não foram aplicados nesses contextos.

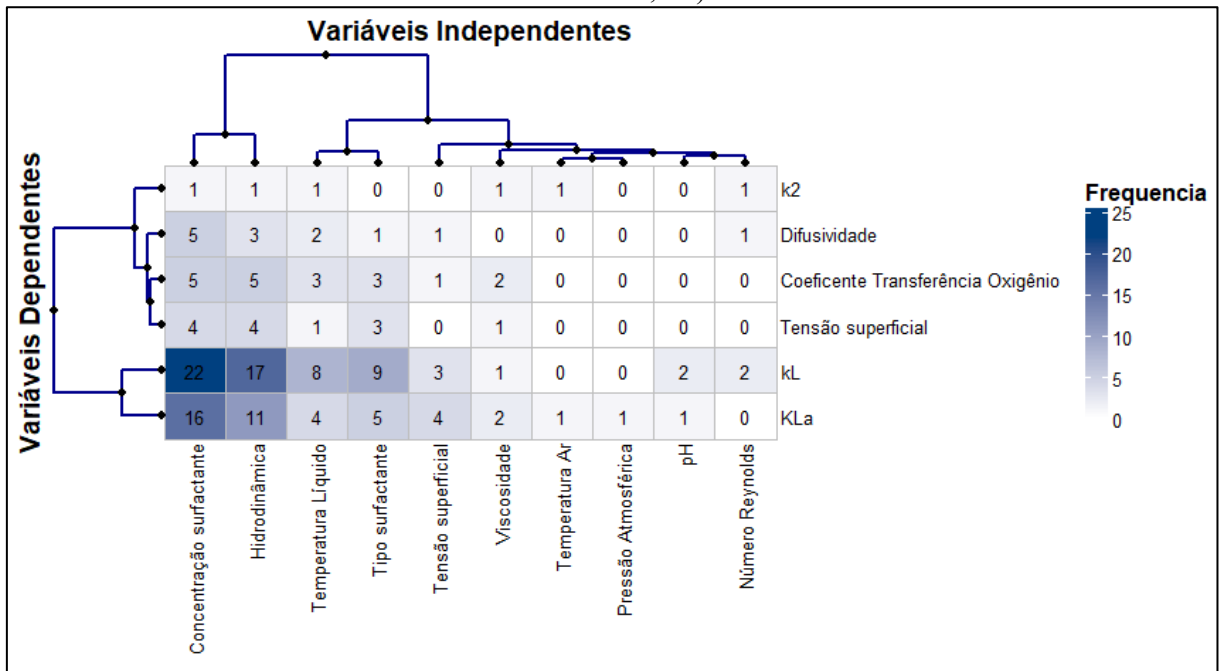
Da mesma forma, o agrupamento dos surfactantes SDS, SLS, LDBAB, Triton X-100 e Tween 80 poderia ser ampliado para incluir surfactantes pouco utilizados em diferentes tipos de água que permitiria uma comparação mais abrangente das propriedades desses surfactantes e sua influência em diferentes condições.

O estudo de van der Meer et al. (1992) abordou a influência dos biossurfactantes na transferência de massa gás-líquido, destacando que a influência destes compostos na transferência de massa necessitava de mais investigação. Recentemente Bai et al. (2024, 2023) examinaram os efeitos dos biossurfactantes do tipo rhamnolipídios e saponina no coeficiente kLa e no kL . Os autores observaram que permanece a lacuna de pesquisa sobre os impactos dos surfactantes biológicos na transferência de oxigênio.

3.5.6. Variáveis dos Estudos

Na Figura 4, os agrupamentos de variáveis identificados nesta análise merecem atenção adicional.

Figura 4. Mapa de calor e dendrogramas hierárquicos de agrupamento mostrando relações entre variáveis independentes (concentração de surfactante, hidrodinâmica, temperatura, tipo de surfactante etc.) e variáveis dependentes (kL , kLa , taxa de transferência de oxigênio, tensão superficial, difusividade, $k2$).



Fonte: elaborado pelo autor no software “R”.

Agrupamentos do conhecimento

O Cluster 1 (Figura 4), que inclui kL e kLa , tinha mais variáveis, mostrando sua importância na medição da eficiência da transferência de oxigênio. Ambos os coeficientes apresentaram padrões semelhantes e estavam intimamente ligados à concentração de surfactantes (38 estudos) e às condições hidrodinâmicas (28 estudos), que são os principais fatores que afetam a transferência de oxigênio na água. O tipo de surfactante (14 estudos) e a T (12 estudos) apresentaram associações moderadas, enquanto σ foi relatada em 7 estudos.

Variáveis como viscosidade, pH, temperatura do ar, pressão do ar e Re raramente foram estudadas, indicando lacunas claras na pesquisa. No Cluster 2, a taxa de transferência de oxigênio e a σ estavam ligadas à concentração de surfactante (9 estudos), hidrodinâmica (9), tipo de surfactante (6) e temperatura do líquido (4). O Cluster 3 focou na difusividade, com a maioria dos estudos analisando concentração de surfactante (5), hidrodinâmica (3) e temperatura do líquido (2). Esse aglomerado se destaca por seu foco nos processos físicos fundamentais que sustentam o transporte de oxigênio em fluidos.

Efeitos da ν na transferência de oxigênio foram relatados em 7 estudos de difusividade, com mais frequência do que para outras variáveis. O Cluster 4, que cobre $k2$, foi estudado apenas uma vez (Ferreira; Jordão; *et al.*, 2020), focando na concentração de surfactante,

hidrodinâmica, T , temperatura do ar e ν , mas não no tipo de surfactante, σ , pH, pressão do ar ou Re . Esse foco restrito mostra uma lacuna em pesquisa e sugere que estudos sobre reaeração tendem a ser muito especializados.

Agrupamentos mostram associações de variáveis dominantes e lacunas de pesquisa. Expandindo a influência da hidrodinâmica, os pesquisadores usaram números adimensionais para descrever o fluxo hidrodinâmico. O Re , um parâmetro importante para entender a turbulência, foi incluído em apenas quatro estudos, que limita o quão bem os achados se aplicam a sistemas com diferentes propriedades de fluxo. Lee e Saylor (2010) ligaram Sh a Re e Ra para prever kL em superfícies contaminadas. O estudo destes autores não aborda a depleção de oxigênio do lado do gás ou o consumo microbiano de oxigênio. De forma semelhante, Lebrun et al. (2022) compararam os efeitos do Sc em água pura e contaminada com surfactante.

Além das medições hidrodinâmicas, variáveis de dinâmica das bolhas, incluindo população, tamanho, diâmetro, velocidade de ascensão, coeficiente de arrasto, coalescência e forma foram examinadas em 21 estudos. Por exemplo, Jimenez et al. (2014) estabeleceram relações entre o ângulo de contaminação por bolhas, a velocidade de subida e os campos de concentração de oxigênio, demonstrando sua influência no fluxo de transferência (F) e na densidade de fluxo (J).

Lacunas do conhecimento

A análise dos agrupamentos entre variáveis dependentes e independentes (Figura 4) revela avanços no estudo da transferência de oxigênio, mas também expõe lacunas críticas que podem ser organizadas em três dimensões principais: (1) sub-representação de variáveis independentes críticas, (2) isolamento de variáveis dependentes com mecanismos pouco explorados e (3) ausência de abordagens multivariadas. Cada uma dessas dimensões limita a compreensão integral do fenômeno e sua aplicação em cenários complexos.

(1) Sub-representação de variáveis independentes críticas: a primeira dimensão refere-se à negligência de fatores-chave que influenciam a transferência de oxigênio. A concentração de surfactante e a hidrodinâmica dominam os estudos (53 e 41 ocorrências, respectivamente), enquanto variáveis como pH, Re , ν , temperatura do ar e pressão do ar foram marginalizadas. O pH, por exemplo, foi analisado em apenas três estudos, apesar de seu impacto na ionização de surfactantes e na estabilidade de micelas, fatores críticos em sistemas sujeitos a flutuações de acidez. Da mesma forma, o Re , presente em quatro estudos, é essencial para caracterizar regimes de fluxo (laminar e turbulento) e otimizar processos de reaeração. Sua subutilização

impede a modelagem de sistemas em escala real, onde a turbulência e a reologia do fluido são dinâmicas. No contexto da sustentabilidade, a quase ausência de estudos com surfactantes biológicos (apenas duas menções em trabalhos recentes) é preocupante, dado o interesse global em substituir compostos sintéticos por alternativas biodegradáveis. Essa desconexão entre pesquisa básica e aplicações práticas limita o desenvolvimento de soluções inovadoras para desafios ambientais e industriais. Essas omissões comprometem a generalização dos resultados para contextos práticos, como operações em condições não ideais ou sistemas heterogêneos.

(2) Isolamento de variáveis dependentes com mecanismos pouco explorados: a segunda dimensão destaca o isolamento de variáveis dependentes como k_2 e a difusividade, que aparecem distantes dos demais agrupamentos. Enquanto k_L e kLa estão vinculados à processos industriais (p. ex., aeração em estações de tratamento de efluentes), onde otimizar kLa aumenta a eficiência de oxigenação, k_2 é usado em modelos ambientais (p. ex., equação de Streeter-Phelps) para prever níveis de OD em sistemas aquáticos, ainda pouco explorados. O estudo de Ferreira et al. (2020), único a analisar k_2 , limitou-se a cinco variáveis independentes, ignorando fatores como matéria orgânica ou metabólitos microbianos. Essa carência impede compreender como surfactantes biodegradáveis ou condições ambientais específicas influenciam processos de reaeração. A taxa de transferência de oxigênio, embora seja um indicador global de eficiência, foi estudada predominantemente em relação à concentração de surfactante e hidrodinâmica, mas sem explorar efeitos de escala ou geometria de reatores. Essa lacuna sugere dinâmicas cinéticas não mapeadas, como o impacto da distribuição de tamanho de bolhas ou da tensão superficial dinâmica em sistemas turbulentos. O isolamento dessas variáveis dependentes reflete uma visão reducionista, que desconsidera mecanismos multifatoriais e contextos operacionais diversificados.

(3) Ausência de abordagens multivariadas: a terceira dimensão evidencia a predominância de estudos que analisam relações binárias (p. ex., surfactante e k_L), negligenciando interações sinérgicas ou antagônicas entre múltiplas variáveis. A combinação temperatura da fase líquida e surfactante poderia elucidar como gradientes térmicos afetam a cinética de adsorção molecular na interface, e pode ser explorada. Da mesma forma, a investigação a integração entre viscosidade e hidrodinâmica em fluidos não newtonianos — onde o aumento da agitação reduz a viscosidade aparente — é relevante para sistemas coloidais.

As três dimensões interligadas (sub-representação, isolamento e abordagens fragmentadas) revelam uma lacuna estrutural na pesquisa. Para superá-las, é necessário adotar estratégias como: utilizar planejamentos fatoriais para explorar interações entre pH, Reynolds, viscosidade e surfactantes (estudos multivariados); aplicar sensores ópticos e inteligência

artificial para mapear dinâmicas complexas (tecnologias emergentes). Essa reorientação metodológica poderá preencher lacunas e permitir avanços em direção a soluções sustentáveis e aplicáveis em cenários reais, como sistemas contaminados ou operações em condições ambientais extremas. Finalmente, é urgente ampliar o foco para surfactantes verdes e condições operacionais realistas, como variações sazonais de temperatura do ar ou pressão atmosférica, assegurando que os avanços científicos se traduzam em benefícios tangíveis para a sociedade e o meio ambiente.

Oportunidades para pesquisas futuras

As lacunas identificadas não são meras falhas pontuais, mas reflexos de uma visão fragmentada que domina o campo. Romper com essa perspectiva requer não apenas a ampliação do escopo investigativo, mas também a adoção de métodos inovadores e interdisciplinares. Dessa forma será possível transformar desafios em oportunidades, avançando além do estado da arte rumo a uma compreensão holística e aplicável dos processos de transferência de oxigênio.

Segundo Averkina et al. (2017) é preciso analisar o impacto de várias propriedades do líquido na transferência de oxigênio. Embora os efeitos das características da água como pH, viscosidade dinâmica e temperatura da fase líquida na transferência de massa de oxigênio tenham sido avaliados, outras características mencionadas nos estudos primários não foram examinadas minuciosamente: densidade, dureza, viscosidade aparente, viscosidade cinemática e presença de sólidos dissolvidos. Kouzbou et al. (2023) e Ferreira et al. (2020) enfatizaram a necessidade de compreender as variações de temperatura na fase líquida para avaliar o comportamento da transferência de massa de oxigênio.

Os estudos das variáveis interferentes na fase gasosa limitaram-se à temperatura do ar e à pressão atmosférica. A umidade do ar não foi efetivamente considerada. É necessário analisar o efeito das características da água (temperatura, salinidade, ν e pH) e do ar (temperatura, UR e P_{atm}) no processo de transferência de massa de oxigênio (McClure et al., 2017).

Dentre as variáveis hidrodinâmicas, os estudos destacaram a velocidade superficial do gás, velocidade de agitação para simular níveis de turbulência, vazão de gás, vazão de líquido e Re . Lebrun et al. (2022) sugeriram a adoção de uma gama mais ampla de números de Reynolds para aplicação no modelo proposto com uma mistura de contaminantes para atender aplicações industriais. Alguns parâmetros têm potencial para novos estudos: velocidade do fluxo de líquido, Sh , Sc e Ra . Silva et al. (2020) identificaram a necessidade de explorar os

processos hidrodinâmicos, notadamente a análise de diferentes níveis de turbulência na transferência de massa de oxigênio ar-água.

Especificamente em relação ao estudo de bolhas no processo de transferência de massa de oxigênio, Kouzbou et al. (2023) propuseram a avaliação do impacto do diâmetro da bolha na transferência de massa em altas taxas de fluxo de gás em novas pesquisas. Lebrun et al. (2022) perceberam a necessidade de novas pesquisas para entender o D , constante de adsorção e dessorção de surfactantes para verificar se o conhecimento desses parâmetros leva a uma melhor estimativa do estado de contaminação da bolha e, portanto, a uma previsão mais precisa do coeficiente de transferência de massa.

Ertekin et al. (2021) relacionaram diversos parâmetros e fenômenos abertos a novas investigações: entender como a distribuição do tamanho das bolhas afeta o termo de correção da fração volumétrica, visando desenvolver modelos com aplicação geral; a influência da força de sustentação, especialmente para escoamentos turbulentos em frações volumétricas elevadas de gás; uma compreensão mais detalhada do efeito da adição de compostos contaminantes à fase líquida para modular as interações de arrasto e as interações bolha-bolha. Weiner et al. (2019) identificaram as seguintes lacunas de conhecimento: compreender a influência de parâmetros como diâmetro, velocidade de subida e concentração de oxigênio na esteira da bolha em cálculos envolvendo coeficientes de transferência de massa; uma topologia de malha com volumes de controle maiores na esteira da bolha pode permitir campos de concentração de oxigênio mais nítidos a distâncias maiores da interface. Cabe aos pesquisadores avaliarem o impacto das variáveis explicativas nos resultados de futuros experimentos, de acordo com os objetivos a serem alcançados.

3.5.7. Grupos de Pesquisa

As figuras mostradas no Apêndice A10, geradas no software VOSviewer, apresentam grupos distintos de autores e coautores dos 54 estudos selecionados para extração de dados. O software VOSviewer identificou padrões de colaboração entre autores em 54 artigos científicos, destacando a força das conexões (força total do link) e a quantidade de documentos produzidos por cada autor (Apêndice A11). O atributo força total do link indica a intensidade de coautoria de um determinado pesquisador com outros pesquisadores (van Eck; Waltman, 2010). A Tabela 5 mostra os agrupamentos categorizados.

Tabela 5. Clusters de Coautoria e Focos Metodológicos

Cluster	Pesquisadores Chave	Força de Ligação Total (TLS)	Foco Metodológico Principal
1. Cluster PLIF e Difusão	Hébrard, G. (25); Dietrich, N. (17); Loubière, K (9).; Jimenez, M.(3); Lebrun, G. (7); Coudret, C. (7)	Alto	Estudos Fundamentais (Microescala): Determinação precisa do kL e D em bolhas isoladas ou interfaces planas, usando técnicas de visualização (PLIF).
2. Cluster Fator α e Efluentes	Stenstrom, M.K. (6); Rosso, D. (5); Hwang, H.J. (1)	Baixo	Aplicações em Engenharia (Macroescala): Foco na eficiência de aeração, medição do Fator α (depressão da kLa) e desenvolvimento de modelos empíricos para sistemas de águas residuais e efluentes.
3. Cluster Partículas e Controvérsia	Linek, V. (5); Kordač, M. (5); Kaya, A. (1); Schumpe, A. (1)	Baixo	Mecanismos de Interação (Reologia): Uso de células agitadas e determinação do expoente de difusividade (n) para provar a mobilidade interfacial. Foco na controvérsia “efeito Shuttle” vs. “limpeza por adsorção”.
4. Cluster CFD e Biorreatores	Kavanagh, J.M. (7); McClure, D.D. (7); Fletcher, D.F. (3); Ertekin, A. (3)	Médio	Modelagem Industrial (Simulação): Uso de CFD (Euler-Euler, LES-PBM) para modelar hidrodinâmica e transferência de oxigênio em reatores de coluna de bolhas e biorreatores, com foco em antiespumante e coeficiente de arrasto.
5. Cluster Microbolhas e Fermentação	Bredwell, M.D. (2); Worden, R.M. (2)	Muito Baixo	Tecnologia de Microbolhas (Aplicação): Estudo da transferência de massa de microbolhas ($< 100 \mu m$) em fermentações, modelando a dinâmica de encolhimento de bolhas.
6. Cluster Eletroflotação / Coluna (SDS)	Kouzbour, S. (11); Gourich, B. (11); Stiriba, Y.(11); Ahmia, A.C. (4)	Alto	Estudos em Colunas de Bolhas: Aplicação do SDS em colunas de bolhas, focando na medição de hidrodinâmica, kLa e kL , e validação de modelos CFD-PBM para sistemas contaminados.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Principais autores da rede de colaboração

A rede de coautoria é liderada por Hébrard G., autor central com destaque em produtividade (7 artigos) e impacto (632 citações), além de elevada conectividade – total link strength (TLS) = 25, indicando seu papel como integrador de grupos e temas. Dietrich N., embora menos prolífico (4 artigos), destaca-se pela intensidade colaborativa (TLS = 17), sugerindo parcerias diversificadas. Autores como Loubière K. (3 artigos, 392 citações) e Stenstrom M.K. (4 artigos, 247 citações) têm artigos altamente influentes, com elevadas citações por documento. Outros, como Bromberg L., Bucak S. e Hatton T.A., apesar de publicarem apenas um trabalho cada, registraram 217 citações, possivelmente devido a um artigo inspirador em colaboração. Painmanakul P. (2 artigos, 301 citações) também se destaca, com impacto excepcional por publicação (Apêndice A11). Esses autores formam núcleos de influência, combinando produção, impacto e colaboração.

Padrões de Colaboração

A rede exhibe dinâmicas colaborativas variadas. Equipes pequenas e estáveis, como Bredwell M.D. e Worden R.M. (2 artigos, TLS = 2), atuam em pares isolados, enquanto grupos como Kavanagh J.M. e McClure D.D. (2 artigos, TLS = 7) funcionam como pontes, conectando subgrupos. Grandes consórcios, como Coudret C., El Mokdad B. e Lebrun G. (1 artigo, TLS = 7), refletem colaborações interdisciplinares pontuais. Autores como Gourich B., Kouzbou S. e Stiriba Y. (2 artigos, TLS = 11) formam núcleos coesos, com colaboração contínua. Ferreira D.C. (2 documentos, TLS = 13) mostrou alta conectividade proporcional à produção, sugerindo papel de integrador entre sub-redes. Mietton-Peuchot M. e Roustan M. (1 documento, TLS = 4) colaboraram em um projeto específico, ligando-se a outros núcleos. Há ainda colaborações únicas, como Schumpe A. (TLS = 1), que participam de trabalhos isolados (Apêndice A11). Esses padrões revelam desde parcerias duradouras até projetos episódicos, com autores-chave atuando como conectores entre áreas distintas.

Estrutura da Rede de Coautoria

O centro da rede de colaboração destaca os autores Hébrard G., Dietrich N. e Ferreira D.C., que formam o núcleo principal da rede, com alta conectividade. Subgrupos especializados foram identificados: Gourich, Kouzbou, Stiriba (força 11 cada) que possivelmente focaram em um tema específico e Linek, V. (3 documentos, força 5) e Kordač, M. (3 documentos, força 5) indicando que podem representar uma linha de pesquisa técnica ou metodológica. As colaborações de Bai, M. (2 documentos, força 8) e Yuan, M. (2 documentos, força 8)

consideradas pontuais pode significar que atuam como conectores entre subgrupos (Apêndice A11).

O autor Hébrard, G. é identificado como o nó central da rede, desempenhando um papel estratégico como estimulador de colaborações que promove a integração de múltiplos grupos de pesquisa. Sua alta produtividade e força de ligação refletem não apenas sua presença dominante na rede, mas também sua capacidade de coordenar esforços interdisciplinares. Outros autores, como Dietrich, N e Ferreira, D.C. se destacam como facilitadores, conectando diferentes subgrupos e promovendo sinergias entre áreas de conhecimento complementares.

A alta força de ligação observada em vários autores evidencia a existência de projetos interdisciplinares que abrangem campos como engenharia, modelagem computacional e ciências ambientais. Essa diversidade de colaborações demonstra que os pesquisadores estão envolvidos em problemas complexos, que exigem competências multidisciplinares. Tal abordagem amplia o impacto e a relevância das pesquisas, promovendo soluções inovadoras para desafios globais. No entanto, a análise também revela que a interdisciplinaridade ainda enfrenta barreiras estruturais, como a fragmentação entre subgrupos.

Apesar da presença de colaborações robustas em algumas áreas, a rede exhibe certa fragmentação, com subgrupos que apresentam baixa interação entre si. Exemplos incluem Stenstrom, M.K. e Gourich, B. (2 documentos), cujas conexões limitadas sugerem oportunidades perdidas para integração. Essa fragmentação indica a necessidade de estratégias mais eficazes para unir diferentes linhas de pesquisa, promovendo colaborações mais amplas e fortalecendo a coesão da rede.

Destaca-se o papel crucial de autores estratégicos, como Araújo Naves, E.A. que, apesar de uma produção acadêmica modesta, desempenham funções essenciais ao conectar grupos periféricos ao núcleo central da rede. Esses autores atuam como pontes, facilitando a troca de conhecimentos e recursos entre subgrupos isolados. Seu papel é vital para manter a robustez e a eficácia da rede, garantindo que informações e expertise circulem de forma eficiente.

A análise revela uma distinção clara entre autores que priorizam a quantidade de publicações e aqueles que maximizam o impacto de suas colaborações. Mölder, E., por exemplo, produz um número significativo de documentos, mas com uma força de ligação relativamente baixa, indicando colaborações mais limitadas e focadas em grupos menores. Em contraste, Ferreira, D.C demonstra que é possível maximizar o impacto através de colaborações intensas e diversificadas, contribuindo significativamente para a coesão e expansão da rede.

Esse contraste ressalta a importância de equilibrar a produção acadêmica com o alcance e a profundidade das colaborações.

Novos estudos podem promover colaborações entre núcleos isolados (ex.: Stenstrom e Gourich) para sinergia metodológica, cruzar dados com palavras-chave dos artigos para identificar áreas de foco e lacunas, identificar pesquisadores que estão aumentando sua influência.

A pesquisa no site <https://www.pml.ac.uk/Events/The-8th-International-Symposium-on-Gas-Transfer-at> (Plymouth Marine Laboratory) permitiu a identificação de um grupo de estudiosos que discutiram a transferência de gás (incluindo oxigênio) na interface ar-água. Os pesquisadores se concentram na avaliação dos processos físicos que governam o fluxo de gases, a turbulência e o efeito de surfactantes naturais e sintéticos, contribuindo significativamente para a compreensão da transferência de gases e do impacto das trocas gasosas na biogeoquímica (Jessup; Asher, 2016).

3.5.8. Limitações do Mapeamento Sistemático

O risco de viés em estudos secundários pode abranger quatro domínios: o risco de viés na busca por estudos relevantes, o risco de vieses na triagem, o risco de vieses na avaliação e codificação dos estudos e na extração de dados e vieses na síntese de dados (Konno, 2024). Neste contexto, os autores reconhecem as limitações deste trabalho no que diz respeito a potenciais vieses de seleção (critérios de elegibilidade), vieses de publicação, vieses de linguagem, vieses de acesso a publicação, vieses de amostragem e vieses de confusão e incentivam o desenvolvimento de novas sínteses de evidências usando novas estratégias de pesquisa, cadeias de caracteres testadas exaustivamente e fontes robustas de pesquisa.

Os termos de busca gerados pelo software “R” e pelo software VOSviewer com base no conjunto de artigos fornecido foram categorizados de acordo com a compreensão dos revisores sobre a composição da string de busca, utilizando elementos-chave do acrônimo PECO. O termo “tensão superficial”, apesar de recorrente nas buscas, não foi considerado devido ao elevado número de publicações recuperadas pelas plataformas digitais de indexação e pode ter restringido o acesso a estudos relevantes. Explorar artigos nas listas de referências de artigos primários selecionados durante a fase de leitura do texto completo pode ser uma opção adequada para aumentar a quantidade de literatura.

A triagem dos textos completos ocorreu de forma independente por amostragem (18,52% dos artigos científicos) entre os revisores LO e DR. Esta etapa poderia ter sido aplicada

a um número maior de estudos selecionados ou pré-selecionados durante a triagem de títulos e resumos. Contudo, pareceu suficiente avaliar os artigos mais recentes.

3.5.9. Limitações da Base de Evidências

A fase de triagem de títulos e resumos resultou na pré-seleção de aproximadamente 12,55% dos 239 estudos deduplicados, retornados a partir da “lista teste”. A falta de clareza nestas seções dos documentos pode ser uma causa significativa. Em muitos casos, os resumos não descrevem claramente os elementos-chave da investigação: população, exposição e resultados. O acesso restrito a alguns documentos eletrônicos pode ter limitado a validade deste mapeamento sistemático.

3.6. CONCLUSÕES

Este estudo apresentou um mapa sistemático de evidências de 54 estudos de 1963 a 2024, criando uma síntese completa baseada em protocolo de como os surfactantes afetam as interfaces ar-água e estabelecendo prioridades para a gestão ambiental e o tratamento de águas residuais.

Primeiro, identificou-se que surfactantes químicos tipicamente reduzem os coeficientes de transferência de oxigênio (kL , kLa) por 20% a 70%. Surfactantes aniônicos como SDS e SLS representaram cerca de 31% dos estudos, disponíveis comercialmente. Surfactantes de cadeia mais longa, como STS, reduziram kL em concentrações mais baixas do que os tipos de cadeia mais curta, mostrando que a estrutura molecular afeta como os surfactantes bloqueiam a transferência de oxigênio (Bai *et al.*, 2024; Lebrun; El Mokdad; *et al.*, 2022). No tratamento de águas residuais, o fator alfa (α) variaram de 0,2 a 0,8, que acarreta um sobredimensionamento de projeto de 1,25 a 5 vezes a capacidade requerida em água limpa para compensar a perda de eficiência (Rosso, Huo, et al., 2006). Ainda assim, apenas alguns estudos mediram α diretamente, impedindo conectar a pesquisa à prática de engenharia.

Segundo, os biossurfactantes, menos tóxicos que os surfactantes químicos, são raramente estudados, sendo que apenas 3 dos 54 estudos examinaram esses compostos microbianos. Resultados iniciais mostraram que biossurfactantes, como RHA e SAP, reduzem menos o kL se comparado com o SDS nas mesmas concentrações (Bai *et al.*, 2024; van der Meer, 1992), apontando para o compromisso com a química verde, especialmente nos processos de transferência de oxigênio. Contudo, os testes usaram apenas sistemas laboratoriais com água deionizada ou genérica, sem análise do comportamento dos biossurfactantes em condições reais, como em água do mar ou esgoto. A falta de dados impõe dificuldades aos reguladores no

estabelecimento de limites seguros de descarga para resíduos industriais de base biológica, considerando que as informações sobre o comportamento dos biossurfactantes em diferentes níveis de pH, salinidade e turbulência são insuficientes.

Terceiro, constatou-se que a maioria dos estudos tem limitações para avaliar o comportamento dos contaminantes em escala real: mais de 96% foram realizados em laboratórios, e apenas um estudo ocorreu em campo (Anikiev *et al.*, 1988). A maioria das pesquisas utilizou água da torneira, água genérica ou água destilada, enquanto ambientes reais, como lagos, estuários e riachos afetados por águas residuais raramente foram estudados. A análise mostrou que quase todas as combinações de tipos de água e surfactante não foram testadas, deixando lacunas de conhecimento. Fatores como *Re*, pH e pressão do ar raramente foram incluídas e dificulta a construção de modelos que prevejam o comportamento dos surfactantes sob diferentes condições reais.

Quarto, notamos que pesquisadores nessa área frequentemente trabalham em grupos separados, que retarda o desenvolvimento de novos métodos. Biogeoquímicos marinhos focam em filmes de surfactantes naturais, enquanto engenheiros químicos estudam surfactantes químicos em ambientes industriais, mas raramente colaboram. Sugerimos que reunir esses grupos poderia levar a métodos inovadores, como o uso de ferramentas de estudos de águas marinhas em estudos de água doce e a aplicação de modelos de engenharia à pesquisa oceânica.

Sugere-se cinco prioridades principais de pesquisa para auxiliar os estudos de transferência de oxigênio para além de apenas descrever resultados para fazer previsões: (1) criar curvas dose-resposta para biossurfactantes em concentrações reais em águas naturais e medir diretamente os fatores α ; (2) realizar estudos piloto tratando resíduos industriais de base biológica com esgoto doméstico para determinar se a energia pode ser economizada; (3) projetar experimentos para testar como pH, temperatura, vazão e tipo de surfactante interagem; (4) realizar testes de campo em rios e lagos com poluição por surfactantes, usando sensores e ferramentas computacionais; e (5) combinar modelagem computacional e experimentos de laboratório para estudar como a bolhas e surfactantes interagem.

Sanar essas lacunas em pesquisa exigirá mais financiamento e melhores métodos. Recomenda-se que todos os estudos relatem características importantes da água, *Re* e tipos de surfactantes para facilitar futuras comparações. Esta revisão da literatura mostra que, embora saibamos muito sobre como surfactantes químicos bloqueiam a transferência de oxigênio, novas questões, como biossurfactantes e química verde, exigem atenção. Este trabalho oferece uma base sólida para estabelecer prioridades de pesquisa que apoiem melhor modelagem da água, tratamento de águas residuais e indústria sustentável.

INFORMAÇÕES DE APOIO

As informações complementares podem ser consultadas nos Apêndices A1 a A11, no diretório “Apêndice A”, disponível em [OSF | Tese de doutorado PPGCiamb/UFG](#).

REFERÊNCIAS

- AHMIA; IDOUHAR, M.; WONGWAILIKIT, K.; DIETRICH, N.; HÉBRARD, G. Impact of Cellulose and Surfactants on Mass Transfer of Bubble Columns. **Chemical Engineering & Technology**, [S.l.], v. 42, n. 11, p. 2465–2475, nov. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ceat.201800620>.
- ANIKIEV, V. V.; MISHUKOV, V. F.; MOISEEVSKY, G. N.; TKALIN, A. V. The effect of oil films on water evaporation and oxygen content in sea water. **GeoJournal**, [S.l.], v. 16, n. 1, p. 19–24, jan. 1988. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02626367>.
- ARORA, S.; KESHARI, A. K. Development of a re-aeration equation for the simulation of dissolved oxygen in degraded streams. **Water and Environment Journal**, [S.l.], v. 35, n. 1, p. 97–106, fev. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/wej.12607>.
- ASHER, W. E.; KARLE, L. M.; HIGGINS, B. J. On the differences between bubble-mediated air-water transfer in freshwater and seawater. **Journal of Marine Research**, [S.l.], v. 55, n. 5, p. 813–845, 1 set. 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1357/0022240973224210>.
- AVERKINA, A. S.; KAZAKOV, D. A.; ASNIN, L. D.; KACZMARSKI, K.; KROL, G.; VOL'KHIN, V. V. New insights on oxygen absorption in unsparged stirred vessels. **Heat and Mass Transfer**, [S.l.], v. 53, n. 6, p. 1971–1982, jun. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00231-016-1959-2>.
- BADMUS, S.; AMUSA, H.; OYEHAN, T.; SALEH, T. Environmental risks and toxicity of surfactants: overview of analysis, assessment, and remediation techniques. **ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH**, [S.l.], v. 28, n. 44, p. 62085–62104, nov. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16483-w>.
- BAI; LIU, Z.; LIU, Z.; HE, C.; FAN, Z.; YUAN, M. Effect of surfactant frequently used in soil flushing on oxygen mass transfer in micro-nano-bubble aeration system. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [S.l.], v. 67, p. 174–181, mar. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2023.11.009>.
- BAI, M.; LIU, Z.; ZHAN, L.; FAN, Z.; YUAN, M.; LIU, Z. Effect of Chemical Agents on the Diffusion Behavior of Oxygen in Groundwater Under Combined Remediation Technique of Air Sparging and Soil Flushing. **Water, Air, & Soil Pollution**, [S.l.], v. 234, n. 11, p. 680, nov. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06707-9>.
- BANAT, I. M.; FRANZETTI, A.; GANDOLFI, I.; BESTETTI, G.; MARTINOTTI, M. G.; FRACCHIA, L.; SMYTH, T. J.; MARCHANT, R. Microbial biosurfactants production, applications and future potential. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [S.l.], v. 87, n. 2, p. 427–444, jun. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00253-010-2589-0>.

BORNEMAN, R. Comparison of oxygen transfer test methods in a total barrier oxidation ditch configuration. **U.S. Environmental Protection Agency**, Washington, D.C., EPA/600/2-88/059.

BORGHI, C.; FABBRI, M.; FIORINI, M.; MANCINI, M.; RIBANI, P. Magnetic removal of surfactants from wastewater using micrometric iron oxide powders. **SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY**, [S.l.], v. 83, p. 180–188, 15 nov. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.09.042>.

BREDWELL, M. D.; WORDEN, R. M. Mass-Transfer Properties of Microbubbles. 1. Experimental Studies. **Biotechnology Progress**, [S.l.], v. 14, n. 1, p. 31–38, 6 fev. 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/bp970133x>.

BULL, D. N.; KEMPE, L. L. Influence of surface active agents on oxygen absorption to the free interface in a stirred fermentor. **Biotechnology and Bioengineering**, [S.l.], v. 13, n. 4, p. 529–547, jul. 1971. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/bit.260130407>.

COLLABORATION FOR ENVIRONMENTAL EVIDENCE. (AS Pullin, GK Frampton, B Livoreil & G Petrokofsky, Eds). 2022. Disponível em: www.environmentalevidence.org/information-for-authors. Acesso em: 4 set. 2023.

COLLIVIGNARELLI, M.; MIINO, M.; BALDI, M.; MANZI, S.; ABBÀ, A.; BERTANZA, G. Removal of non-ionic and anionic surfactants from real laundry wastewater by means of a full-scale treatment system. **PROCESS SAFETY AND ENVIRONMENTAL PROTECTION**, [S.l.], v. 132, p. 105–115, dez. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.10.022>.

CZERSKI; BROOKS, I. M.; GUNN, S.; PASCAL, R.; MATEI, A.; BLOMQUIST, B. Ocean bubbles under high wind conditions – Part 1: Bubble distribution and development. **Ocean Science**, [S.l.], v. 18, n. 3, p. 565–586, 3 maio 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/os-18-565-2022>.

DARDAS; SALLAM, M.; WOODWARD, A.; SWEIS, N.; SWEIS, N.; SAWAIR, F. A. Evaluating Research Impact Based on Semantic Scholar Highly Influential Citations, Total Citations, and Altmetric Attention Scores: The Quest for Refined Measures Remains. [S.l.], 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/publications11010005>. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/publications11010005>.

DATTA, D.; GHOSH, S.; KUMAR, S.; GANGOLA, S.; MAJUMDAR, B.; SAHA, R.; MAJUMDAR, S. P.; SINGH, S. V.; KAR, G. Microbial biosurfactants: Multifarious applications in sustainable agriculture. **Microbiological Research**, [S.l.], v. 279, p. 127551, fev. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micres.2023.127551>.

DOWNING, A. L.; TRUESDALE, G. A. Some factors affecting the rate of solution of oxygen in water. **Journal of Applied Chemistry**, [S.l.], v. 5, n. 10, p. 570–581, out. 1955. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jctb.5010051008>.

ECKENFELDER, W. W. **Water Quality Engineering for Practicing Engineers**. [S.l.]: [S.n.], 1970. Disponível em: https://books.google.com.br/books?hl=en&lr=&id=MAJSAAAAMAAJ&oi=fnd&pg=PA1&ots=nhQdS0uog9&sig=uHthyWehDbLOTeKsGIURilfipuc&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false.

ELDIN, A. M.; HOSSAM, N. Microbial surfactants: characteristics, production and broader application prospects in environment and industry. **Preparative Biochemistry & Biotechnology**, [S.l.], v. 53, n. 9, p. 1013–1042, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10826068.2023.2175364>.

ERTEKIN, E.; KAVANAGH, J. M.; FLETCHER, D. F.; MCCLURE, D. D. Validation studies to assist in the development of scale and system independent CFD models for industrial bubble columns. **Chemical Engineering Research and Design**, [S.l.], v. 171, p. 1–12, jul. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.04.023>.

FADILI, A.; ESSADKI, A. H. Flow pattern study, gas hold-up and gas liquid mass transfer correlations in a bubble column: Effect of non — coalescing water — organic mixtures. **Korean Journal of Chemical Engineering**, [S.l.], v. 38, n. 5, p. 924–937, maio 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11814-021-0743-2>.

FENNELL; SCIBERRAS', M.; HIDDINK, J. G.; KAISER', M. J.; GILMAN, E.; DONNAN, D.; CRAWFORD, R. Exploring the relationship between static q fishing gear, fishing effort, and benthic biodiversity: a systematic review protocol. [S.l.], 2021.

FERREIRA, M. S.; DA LUZ, M. S.; SILVEIRA, A.; PINHEIRO, H. D.; GONÇALVES, J. C. D. S. I. Evaluation of dissolved oxygen sinks in water-stirring setups used in reaeration experiments. **Water Science and Technology**, [S.l.], v. 85, n. 7, p. 2265–2276, 1 abr. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/wst.2022.081>.

FERREIRA, M. S.; JORDÃO, C. E. K. M. A.; GONÇALVES, J. C. D. S. I.; DODDS, W. K.; CUNHA, D. G. F. Surface Reaeration in Tropical Headwater Streams: the Dissolution Rate of a Soluble Floating Probe as a New Variable for Reaeration Coefficient Prediction. **Water, Air, & Soil Pollution**, [S.l.], v. 231, n. 2, p. 58, fev. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4391-7>.

FERREIRA; OLIVEIRA, R. V. D.; URZÊDO, L. E. D. S.; LOPES JÚNIOR, G. B.; GONÇALVES, J. C. D. S. I. Estimativa do coeficiente de transferência de massa de oxigênio com o uso da técnica das sondas solúveis flutuantes: um estudo de laboratório. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S.l.], v. 24, n. 2, p. 391–402, abr. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1413-41522019173205>.

FERREIRA; SOEIRA, T. V. R.; FERREIRA, D. C.; LUZ, M. S. D.; POLETO, C.; GONÇALVES, J. C. D. S. I. The effect of SDS surfactant on surface reaeration coefficient: a laboratory scale approach. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, [S.l.], v. 15, n. 4, p. 1, 23 jul. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2536>.

FUNG, K. C. L.; DORNELLES, H. S.; VARESCHE, M. B. A.; GUTIERREZ, T. From Wastewater Treatment Plants to the Oceans: A Review on Synthetic Chemical Surfactants (SCSs) and Perspectives on Marine-Safe Biosurfactants. **Sustainability**, [S.l.], v. 15, n. 14, p. 11436, 24 jul. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/su151411436>.

GAYATHIRI, E.; PRAKASH, P.; KARMEGAM, N.; VARJANI, S.; AWASTHI, M. K.; RAVINDRAN, B. Biosurfactants: Potential and Eco-Friendly Material for Sustainable Agriculture and Environmental Safety—A Review. **Agronomy**, [S.l.], v. 12, n. 3, p. 662, 9 mar. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/agronomy12030662>.

GONÇALVES; SILVEIRA; LOPES, G. B. L.; LUZ, M. S. D.; SIMÕES, A. L. A. Reaeration Coefficient Estimate: New Parameter for Predictive Equations. **Water, Air, & Soil Pollution**, [S.l.], v. 228, n. 8, p. 307, ago. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3491-5>.

GORZEN-MITKA; BILSKA, B.; TOMASZEWSKA, M.; KOŁOŻYN-KRAJEWSKA, D. Mapping the Structure of Food Waste Management Research: A Co-Keyword Analysis. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [S.l.], v. 17, n. 13, p. 4798, 3 jul. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ijerph17134798>.

GRAMES; STILLMAN, A. N.; TINGLEY, M. W.; ELPHICK, C. S. An automated approach to identifying search terms for systematic reviews using keyword co-occurrence networks. **Methods in Ecology and Evolution**, [S.l.], v. 10, n. 10, p. 1645–1654, out. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/2041-210X.13268>.

GUO, Z.; ROACHE, N. Overall mass transfer coefficient for pollutant emissions from small water pools under simulated indoor environmental conditions. **ANNALS OF OCCUPATIONAL HYGIENE**, [S.l.], v. 47, n. 4, p. 279–286, jun. 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/annhyg/meg035>.

HADDAWAY, N. R. **ROSES_flowchart: R package and Shiny app for generating systematic review and map flow diagrams**. Versão 0.0.1. [S.l.]: Zenodo, nov. 2020. DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.4294810>. Disponível em: <https://doi.org/10.5281/zenodo.4294810>.

HADDAWAY, N. R.; BAYLISS, H. R. Shades of grey: Two forms of grey literature important for reviews in conservation. **Biological Conservation**, [S.l.], v. 191, p. 827–829, nov. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biocon.2015.08.018>.

HADDAWAY, N. R.; MACURA, B.; WHALEY, P.; PULLIN, A. S. ROSES RepOrting standards for Systematic Evidence Syntheses: pro forma, flow-diagram and descriptive summary of the plan and conduct of environmental systematic reviews and systematic maps. **Environmental Evidence**, [S.l.], v. 7, n. 1, p. 7, dez. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s13750-018-0121-7>.

HANNOUSSE. Searching relevant papers for software engineering secondary studies: Semantic Scholar coverage and identification role. **IET Software**, [S.l.], v. 15, n. 1, p. 126–146, fev. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1049/sfw2.12011>.

HASEGAWA, Y.; KASAGI, N. Systematic analysis of high Schmidt number turbulent mass transfer across clean, contaminated and solid interfaces. **International Journal of Heat and Fluid Flow**, [S.l.], v. 29, p. 765–773, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2008.03.002>.

HIGGINS, J. P. T.; GREEN, S. **Cochrane Handbook for Systematic Reviews of Interventions Version 5.1.0**. [S.l.]: The Cochrane Collaboration, 2011. Disponível em: <https://www.cochrane.org/authors/handbooks-and-manuals/handbook/archive/v5.1.0>.

HOLDING, T.; ASHTON, I.; SHUTLER, J.; LAND, P.; NIGHTINGALE, P.; REES, A.; BROWN, I.; PIOLLE, J.; KOCK, A.; BANGE, H.; WOOLF, D.; GODDIJN-MURPHY, L.; PEREIRA, R.; PAUL, F.; GIRAND-ARDHUIN, F.; CHAPRON, B.; REHDER, G.; ARDHUIN, F.; DONLON, C. The FluxEngine air-sea gas flux toolbox: simplified interface

and extensions for in situ analyses and multiple sparingly soluble gases. **OCEAN SCIENCE**, [S.l.], v. 15, n. 6, p. 1707–1728, 13 dez. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/os-15-1707-2019>.

HUANG; ZHONG, W.; LU, C.; ZHANG, C.; DENG, Z.; ZHOU, R.; ZHAO, Z.; LUO, X. Visualized Analysis of Global Studies on Cervical Spondylosis Surgery: A Bibliometric Study Based on Web of Science Database and VOSviewer. **Indian Journal of Orthopaedics**, [S.l.], v. 56, n. 6, p. 996–1010, jun. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s43465-021-00581-5>.

HWANG, H. J.; STENSTROM, M. K. Evaluation of fine-bubble alpha factors in near full-scale equipment. [S.l.], 1985.

INÈS, M.; MOUNA, B.; MARWA, E.; DHOUHA, G. Biosurfactants as Emerging Substitutes of Their Synthetic Counterpart in Detergent Formula: Efficiency and Environmental Friendly. **Journal of Polymers and the Environment**, [S.l.], v. 31, n. 7, p. 2779–2791, jul. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10924-023-02778-1>.

JAJUEE, B.; MARGARITIS, A.; KARAMANEV, D.; BERGOUGNOU, M. A. Influence of dissolved hydrocarbons on volumetric oxygen mass transfer coefficient in a novel airlift contactor. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 61, n. 12, p. 4111–4119, jun. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.01.044>.

JAMES; RANDALL, N. P.; HADDAWAY, N. R. A methodology for systematic mapping in environmental sciences. **Environmental Evidence**, [S.l.], v. 5, n. 1, p. 7, dez. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s13750-016-0059-6>.

JAMNONGWONG, M.; LOUBIERE, K.; DIETRICH, N.; HÉBRARD, G. Experimental study of oxygen diffusion coefficients in clean water containing salt, glucose or surfactant: Consequences on the liquid-side mass transfer coefficients. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 165, n. 3, p. 758–768, dez. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.09.040>.

JANZEN; HERLINA, H.; JIRKA, G. H.; SCHULZ, H. E.; GULLIVER, J. S. Estimation of mass transfer velocity based on measured turbulence parameters. **AIChE Journal**, [S.l.], v. 56, n. 8, p. 2005–2017, ago. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic.12123>.

JESSUP, A. T.; ASHER, W. E. Preface. **7th International Symposium on Gas Transfer at Water Surfaces**, [S.l.], v. 35, n. 1, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/35/1/011001>. Disponível em: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84977268710&doi=10.1088%2f1755-1315%2f35%2f1%2f011001&partnerID=40&md5=89568de48e357c1b3048fcc0ca6d04eb>. Acesso em: 18 maio 2015.

JIMENEZ, M.; DIETRICH, N.; GRACE, J. R.; HÉBRARD, G. Oxygen mass transfer and hydrodynamic behaviour in wastewater: Determination of local impact of surfactants by visualization techniques. **Water Research**, [S.l.], v. 58, p. 111–121, jul. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.03.065>.

JIMOH, A. A. I.; LIN, J. Biosurfactant: A new frontier for greener technology and environmental sustainability. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.l.], v. 184, p. 109607, nov. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109607>.

KOHL, C.; MCINTOSH, E. J.; UNGER, S.; HADDAWAY, N. R.; KECKE, S.; SCHIEMANN, J.; WILHELM, R. Online tools supporting the conduct and reporting of systematic reviews and systematic maps: a case study on CADIMA and review of existing tools. **Environmental Evidence**, [S.l.], v. 7, n. 1, p. 8, dez. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s13750-018-0115-5>.

KOIDE, K.; YAMAZOE, S.; HARADA, S. Effects of surface-active substances on gas holdup and gas-liquid mass transfer in bubble column. **JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN**, [S.l.], v. 18, n. 4, p. 287–292, 1985. Disponível em: <https://doi.org/10.1252/jcej.18.287>.

KONNO, K. Potential types of bias when estimating causal effects in environmental research and how to interpret them. [S.l.], 2024.

KORDAČ, M.; LINEK, V. Mechanism of enhanced gas absorption in presence of fine solid particles. Effect of molecular diffusivity on mass transfer coefficient in stirred cell. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 61, n. 21, p. 7125–7132, nov. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.06.025>.

KOTTI, M.; KSENTINI, I.; MANSOUR, L. B. Impact of anionic surfactants on oxygen transfer rate in the electroflotation process. **Desalination and Water Treatment**, [S.l.], v. 36, n. 1–3, p. 34–40, dez. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.1427>.

KOUZBOUR, S.; GOURICH, B.; STIRIBA, Y.; VIAL, C.; GROS, F.; SOTUDEH-GHAREBAGH, R. Experimental analysis of the effects of liquid phase surface tension on the hydrodynamics and mass transfer in a square bubble column. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, [S.l.], v. 170, p. 121009, maio 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121009>.

KOUZBOUR, S.; MANISCALCO, F.; BUFFO, A.; VANNI, M.; GRAU, F. X.; GOURICH, B.; STIRIBA, Y. Effects of SDS surface-active agents on hydrodynamics and oxygen mass transfer in a square bubble column reactor: Experimental and CFD modeling study. **International Journal of Multiphase Flow**, [S.l.], v. 165, p. 104486, ago. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2023.104486>.

KRUSZELNICKA, I.; GINTER-KRAMARCZYK, D.; WYRWAS, B.; IDKOWIAK, J. Evaluation of surfactant removal efficiency in selected domestic wastewater treatment plants in Poland. **JOURNAL OF ENVIRONMENTAL HEALTH SCIENCE AND ENGINEERING**, [S.l.], v. 17, n. 2, p. 1257–1264, dez. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40201-019-00387-6>.

LAKSHMI; MADHU. EVALUATION AND MODELLING OF DISSOLVED OXYGEN AND RE-AERATION RATE IN RIVER PERIYAR, SOUTH INDIA. **Indian J. Sci.REs**, [S.l.], v. 10, n. 2, p. 1–14, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.32606/LJSR.V10.12.00001%20Indian>.

LANDIS, J. R.; KOCH, G. G. The Measurement of Observer Agreement for Categorical Data. **Biometrics**, [S.l.], v. 33, n. 1, p. 159, mar. 1977. Disponível em: <https://doi.org/10.2307/2529310>.

LEBRUN, G.; BENAÏSSA, S.; LE MEN, C.; PIMIENTA, V.; HÉBRARD, G.; DIETRICH, N. Effect of surfactant lengths on gas-liquid oxygen mass transfer from a single rising bubble.

Chemical Engineering Science, [S.l.], v. 247, p. 117102, jan. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.117102>.

LEBRUN, G.; EL MOKDAD, B.; LE MEN, C.; PIMIENTA, V.; COUDRET, C.; ROUX, C.; HÉBRARD, G.; DIETRICH, N. Luminescent probe synthesis for oxygen visualization technique: Application to the effect of surfactant structure on oxygen mass transfer. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 260, p. 117921, out. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117921>.

LEE, R. J.; SAYLOR, J. R. The effect of a surfactant monolayer on oxygen transfer across an air/water interface during mixed convection. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, [S.l.], v. 53, n. 17–18, p. 3405–3413, ago. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.03.037>.

LINEK, V.; KORDAČ, M.; MOUCHA, T. Mechanism of mass transfer from bubbles in dispersions. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [S.l.], v. 44, n. 1, p. 121–130, jan. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2004.05.009>.

LINEK, V.; KORDAČ, M.; SONI, M. Mechanism of gas absorption enhancement in presence of fine solid particles in mechanically agitated gas–liquid dispersion. Effect of molecular diffusivity. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 63, n. 21, p. 5120–5128, nov. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.06.023>.

LIU, X.; GUO, Z.; ROACHE, N. F.; MOCKA, C. A.; ALLEN, M. R.; MASON, M. A. Henry's Law Constant and Overall Mass Transfer Coefficient for Formaldehyde Emission from Small Water Pools under Simulated Indoor Environmental Conditions. **Environmental Science & Technology**, [S.l.], v. 49, n. 3, p. 1603–1610, 3 fev. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es504540c>.

MALKAPURAM, S. T.; SHARMA, V.; GUMFEKAR, S. P.; SONAWANE, S.; SONAWANE, S.; BOCZKAJ, G.; SEEPANA, M. M. A review on recent advances in the application of biosurfactants in wastewater treatment. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, [S.l.], v. 48, p. 101576, dez. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101576>.

MCCLURE, D. D.; LAMY, M.; BLACK, L.; KAVANAGH, J. M.; BARTON, G. W. An experimental investigation into the behaviour of antifoaming agents. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 160, p. 269–274, mar. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.11.033>.

MÖLDER, E.; TENNO, T.; MASHIRIN, A. The effect of surfactants on oxygen mass-transfer through the air-water interface. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.l.], v. 9, n. S1, p. 39–42, jan. 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02987424>.

MÖLDER, E.; TENNO, T.; TENNO, T. Research of oxygen mass transfer through the air–water surface at low bulk concentrations of surfactants. **Proceedings of the Estonian Academy of Sciences**, [S.l.], v. 58, n. 2, p. 132, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.3176/proc.2009.2.05>.

MOURA, A.; CENTURION, V.; OKADA, D.; MOTTERAN, F.; DELFORNO, T.; OLIVEIRA, V.; VARESCHE, M. Laundry wastewater and domestic sewage pilot-scale anaerobic treatment: Microbial community resilience regarding sulfide production.

JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT, [S.l.], v. 251, 1 dez. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109495>.

NADI-RAVANDI; BATOOLI, Z. Gamification in education: A scientometric, content and co-occurrence analysis of systematic review and meta-analysis articles. **Education and Information Technologies**, [S.l.], v. 27, n. 7, p. 10207–10238, ago. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10639-022-11048-x>.

PAEZ, A. Gray literature: An important resource in systematic reviews. **Journal of Evidence-Based Medicine**, [S.l.], v. 10, n. 3, p. 233–240, ago. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jebm.12266>.

PAINMANAKUL, P.; LOUBIÈRE, K.; HÉBRARD, G.; MIETTON-PEUCHOT, M.; ROUSTAN, M. Effect of surfactants on liquid-side mass transfer coefficients. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 60, n. 22, p. 6480–6491, nov. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.04.053>.

PALMER, M.; HATLEY, H. The role of surfactants in wastewater treatment: Impact, removal and future techniques: A critical review. **WATER RESEARCH**, [S.l.], v. 147, p. 60–72, 15 dez. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.039>.

PARDHI, D. S.; PANCHAL, R. R.; RAVAL, V. H.; JOSHI, R. G.; POCZAI, P.; ALMALKI, W. H.; RAJPUT, K. N. Microbial surfactants: A journey from fundamentals to recent advances. **Frontiers in Microbiology**, [S.l.], v. 13, p. 982603, 4 ago. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.982603>.

PEDERSEN, T. Oxygen absorption into moving water and tenside solutions. **Water Research**, [S.l.], v. 34, n. 9, p. 2569–2581, 15 jun. 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00417-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00417-0).

QUEIROZ, F. M. D.; MATOS, A. T. D.; SPERLING, M. V. Estimativa do coeficiente de reaeração da água em canal raso de fundo deslizante. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S.l.], v. 20, n. 1, p. 79–88, mar. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522015020000113819>.

ROSSO, D.; HUO, D. L.; STENSTROM, M. K. Effects of interfacial surfactant contamination on bubble gas transfer. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 61, n. 16, p. 5500–5514, ago. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.04.018>.

ROSSO, D.; LARSON, L. E.; STENSTROM, M. K. Surfactant effects on alpha factors in full-scale wastewater aeration systems. **Water Science and Technology**, [S.l.], v. 54, n. 10, p. 143–153, 1 nov. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/wst.2006.768>.

ROSSO, D.; STENSTROM, M. K. Surfactant effects on α -factors in aeration systems. **Water Research**, [S.l.], v. 40, n. 7, p. 1397–1404, abr. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.01.044>.

ROY, A.; KHAN, M. R.; MUKHERJEE, A. K. Recent advances in the application of microbial biosurfactants in food industries: Opportunities and challenges. **Food Control**, [S.l.], v. 163, p. 110465, set. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2024.110465>.

SABBAGHZADEH, B.; UPSTILL-GODDARD, R.; BEALE, R.; PEREIRA, R.; NIGHTINGALE, P. The Atlantic Ocean surface microlayer from 50°N to 50°S is ubiquitously enriched in surfactants at wind speeds up to 13ms⁻¹. **GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS**, [S.l.], v. 44, n. 6, p. 2852–2858, 28 mar. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/2017GL072988>.

SIEBLIST, C.; JENZSCH, M.; POHLSCHEIDT, M. Influence of pluronic F68 on oxygen mass transfer. **Biotechnology Progress**, [S.l.], v. 29, n. 5, p. 1278–1288, set. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/btpr.1770>.

SILVA, P. D. S. L.; MATEUS, M. V.; FERREIRA, D. C.; DA LUZ, M. S.; ARAÚJO NAVES, E. A.; MARTINS, M. M.; GOULART, L. R.; CUNHA, L. C. S.; DE SOUZA INÁCIO GONÇALVES, J. C. Humic substances reduce the oxygen mass transfer in the air–water interface. **AIChE Journal**, [S.l.], v. 66, n. 6, p. e16971, jun. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic.16971>.

SRINET, S.; BASAK, A.; GHOSH, P.; CHATTERJEE, J. Separation of anionic surfactant in paste form from its aqueous solutions using foam fractionation. **JOURNAL OF ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING**, [S.l.], v. 5, n. 2, p. 1586–1598, abr. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.008>.

TSAO, G. T.; LEE, D. D. Oxygen transfer in fermentation. **AIChE Journal**, [S.l.], v. 21, n. 5, p. 979–985, set. 1975. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic.690210521>.

VAN DER MEER, A. B. GAS/LIQUID MASS TRANSFER IN A FOUR-PHASE STIRRED FERMENTOR: EFFECTS OF ORGANIC PHASE HOLD-UP AND SURFACTANT CONCENTRATION. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 47, n. 9–11, p. 2369–2374, 1992.

VAN ECK, N. J.; WALTMAN, L. VOSviewer Manual. **Scientometrics**, [S.l.], v. 84, n. 2, p. 523–538, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11192-009-0146-3>.

VÁRIOS AUTORES. (2023). O 8º Simpósio Internacional sobre Transferência de Gás em Superfícies Aquáticas – Livro de Resumos. **PML Publishing**. 100p. DOI: 10.17031/wazv-vw45

WEINER; TIMMERMAN, J.; PESCI, C.; GREWE, J.; HOFFMANN, M.; SCHLÜTER, M.; BOTHE, D. Experimental and numerical investigation of reactive species transport around a small rising bubble. **Chemical Engineering Science: X**, [S.l.], v. 1, p. 100007, fev. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cesx.2019.100007>.

WORDEN, R. M.; BREDWELL, M. D. Mass-Transfer Properties of Microbubbles. 2. Analysis Using a Dynamic Model. **Biotechnology Progress**, [S.l.], v. 14, n. 1, p. 39–46, 6 fev. 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/bp970131c>.

ZHU, F.; MA, W.; XU, T.; DING, Y.; ZHAO, X.; LI, W.; LIU, L.; SONG, W.; LI, Y.; ZHANG, Z. Removal characteristic of surfactants in typical industrial and domestic wastewater treatment plants in Northeast China. **ECOTOXICOLOGY AND ENVIRONMENTAL SAFETY**, [S.l.], v. 153, p. 84–90, 30 maio 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.02.001>.

CAPÍTULO 4 – AVALIAÇÃO DO k_2 EM CANAL HIDRÁULICO NA PRESENÇA DE SURFACTANTES SINTETIZADOS QUÍMICA E BIOLOGICAMENTE²

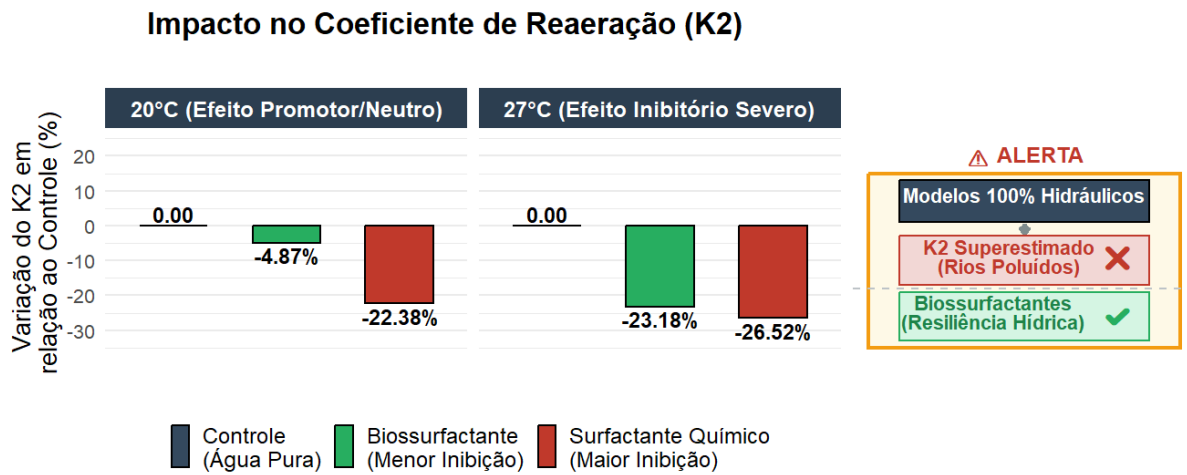
RESUMO

Este estudo investiga o impacto de surfactantes no k_2 , essencial para a autopurificação e níveis de OD, analisando os efeitos interativos do tipo de surfactante, concentração e temperatura, frequentemente negligenciados por modelos tradicionais. Foi conduzido um experimento fatorial completo em canal hidráulico utilizando dois surfactantes químicos (SDS e LABSA) e dois biossurfactantes (RHEANCE® One e REWOFORM® SL ONE) em concentrações de aproximadamente 1 mg L^{-1} e 2 mg L^{-1} e temperaturas de aproximadamente 20°C e 27°C . O k_2 corrigido foi determinado via regressão não linear e analisado por ANCOVA fatorial, indicando uma interação significativa onde a temperatura atua como um modulador térmico: a 20°C , o aumento da concentração dos surfactantes químicos elevou significativamente o k_2 , enquanto a 27°C , o mesmo aumento causou redução significativa para todos os tipos de surfactantes. Quantitativamente, a presença de apenas 1 mg L^{-1} de surfactantes químicos reduziu o k_2 em mais de 20%, com inibições atingindo 26,52% a 27°C para o SDS em concentração de 2 mg L^{-1} . Adicionalmente, os biossurfactantes demonstraram ser consistentemente menos inibitórios que os químicos, especialmente a 20°C e 1 mg L^{-1} . Os resultados evidenciam a inadequação de modelos preditivos puramente hidráulicos e a necessidade de incorporar efeitos complexos de contaminantes e temperatura na gestão da qualidade da água.

Palavras-chave: autodepuração, transferência de massa, interface gás-líquido, tensoativos, modelagem matemática

² Artigo para submissão

RESUMO GRÁFICO



SÍNTESE

- A temperatura atua como uma variável de controle térmico, modulando o impacto dos surfactantes na reaeração.
- Biossurfactantes inibem significativamente menos a transferência de oxigênio do que surfactantes químicos.
- O aumento da concentração de tensoativos a 20°C promove a reaeração, mas a 27°C intensifica a inibição.
- Baixas concentrações (1 mg L^{-1}) de tensoativos químicos sintéticos reduzem o coeficiente em mais de 20%.
- Modelos de qualidade da água baseados apenas em hidráulica superestimam a autodepuração em rios poluídos.

4.1. INTRODUÇÃO

A presença de *OD* é fundamental para avaliar a qualidade da água em ecossistemas como rios, lagos e efluentes tratados (Liu *et al.*, 2025). A reaeração superficial, processo físico de absorção de oxigênio na interface ar-água, é a principal fonte de restabelecimento do *OD* e crítica para os ciclos biogeoquímicos e manutenção da vida (Ferreira *et al.*, 2020, 2019; Harano *et al.*, 2018).

A transferência de oxigênio é quantificada por parâmetros como k_2 , k_L e kLa (Averkina *et al.*, 2017; Jimenez *et al.*, 2014). O k_2 é essencial em modelos de qualidade da água para estimar a autodepuração e alocar cargas poluidoras em conformidade com as

legislações (Liu *et al.*, 2025; Al-Saadi; Al-Zubaidi, 2025; Ferreira *et al.*, 2019; Gonçalves *et al.*, 2017).

Entretanto, determinar o k_2 é complexo devido à influência multifatorial de condições hidrodinâmicas e físico-químicas (Liu *et al.*, 2025; Ferreira *et al.*, 2022). Constata-se que fatores como velocidade do fluxo, profundidade, declividade, números de Froude e Reynolds, tensão de cisalhamento, rugosidade, temperatura, salinidade e pressão atmosférica afetam significativamente o processo (Harano *et al.*, 2018; Gonçalves *et al.*, 2017). Adicionalmente, variáveis físico-químicas como temperatura da água, salinidade, P_{atm} e UR também desempenham um papel crucial (Ferreira *et al.*, 2022).

Devido essa complexidade, equações empíricas tradicionais frequentemente produzem resultados divergentes ou imprecisos quando aplicadas a contextos distintos dos originais (Liu *et al.*, 2025; Gonçalves; Esposto, 2019). Estudos indicam que cerca de quatorze variáveis, incluindo a estrutura do campo turbulento na interface, influenciam a reaeração (Gonçalves *et al.*, 2017). A especificidade local gera erros, com equações populares apresentando desempenho não significativo e tendências de sub ou superestimação em diversos estudos globais (Al-Saadi; Al-Zubaidi, 2025; Ferreira *et al.*, 2019; Gonçalves *et al.*, 2017).

Um fator crítico é a presença de surfactantes, contaminantes ubíquos que reduzem a reaeração, efeito não previsto por equações puramente hidráulicas (Ferreira *et al.*, 2022, 2020). Acumulando-se na interface devido ao caráter anfifílico, estes compostos reduzem a σ e criam barreiras à transferência de oxigênio (Kouzbourov *et al.*, 2023; Bai *et al.*, 2023; García-Abuín *et al.*, 2013).

Seus impactos incluem aumento da rigidez interfacial, redução da renovação superficial, alteração na difusão, supressão da turbulência e modificações na dinâmica das bolhas (tamanho e coalescência) (Bai *et al.*, 2024, 2023; Kouzbourov *et al.*, 2023; Lebrun; El Mokdad; *et al.*, 2022; Ferreira *et al.*, 2020; Averkina *et al.*, 2017; García-Abuín *et al.*, 2013). Salvo exceções ligadas ao efeito Marangoni, a maioria dos estudos confirma a redução da eficiência de transferência (Kouzbourov *et al.*, 2023; Lebrun; El Mokdad; *et al.*, 2022).

Sob a ótica fenomenológica, essa redução reflete a transição de uma interface originalmente móvel, governada pelas teorias clássicas de Renovação Superficial e Penetração de Higbie (1935) e Danckwerts (1951), para uma condição de interface rígida. O acúmulo de moléculas anfifílicas cria um gradiente de σ governado pelo Efeito Marangoni (Marangoni, 1871), que culmina na formação estrutural de uma “capa estagnada” (*stagnant cap*) capaz de amortecer a turbulência vertical (Rosso; Huo; Stenstrom, 2006). Em corpos d'água rasos, a

“Competição Termodinâmica” entre a energia cinética gerada pelo escoamento e as forças de coesão dessa barreira química determina a taxa final de transferência de oxigênio.

Adicionalmente à compreensão hidrodinâmica clássica, a modelagem robusta da transferência exige que os parâmetros de difusão de massa sejam analisados como dependentes da matriz reológica contínua do sistema. A variável ν do fluido opera não como uma constante inerte, mas como um ativador fenomenológico do sistema (Bergman; Incropera, 2014; Jha; Ojha; Bhatia, 2001). Embora a massa de água não sofra um espessamento pela mera presença química dos surfactantes (Ahmia *et al.*, 2019; Gómez-Díaz; Navaza; Sanjurjo, 2009), o seu aquecimento térmico a 27°C reduz o atrito natural do solvente, intensificando a cinética de adsorção, resposta da transferência de massa à redução da viscosidade (Lebrun *et al.*, 2025; Alves; Orvalho; Vasconcelos, 2005).

Neste estado termicamente induzido de baixa viscosidade, a redução da resistência do volume permite que as moléculas anfífilas migrem velozmente para a interface, suprimindo a superfície ao estruturarem precocemente uma espessa “Capa Estagnada” (Stagnant Cap) (Alves; Orvalho; Vasconcelos, 2005), demonstrando que o enfraquecimento das forças de atrito do volume, controlado pela temperatura, é o motor físico que agrava o bloqueio interfacial (Bai *et al.*, 2024; Lebrun; El Mokdad; *et al.*, 2022; Ferreira *et al.*, 2020). O entendimento destas dinâmicas requer o abandono de predições categóricas e a adoção do modelo adimensional de Sherwood como uma estrutura teórica rigoroso para balizar as fronteiras reaeradoras em ecossistemas impactados (Costa *et al.*, 2015; Gualtieri; Gualtieri; Doria, 2002).

Para traduzir o impacto físico-químico dos surfactantes em parâmetros práticos de engenharia para o dimensionamento de sistemas de aeração, a literatura utiliza amplamente o fator alfa (α), definido como a razão entre a taxa de transferência de oxigênio em condições de processo (água contaminada) e em água limpa (Rosso, Larson, et al., 2006). Em sistemas típicos de tratamento de águas residuárias, a contaminação por compostos orgânicos pode reduzir o fator α para faixas de 0,2 a 0,8, impactando diretamente o consumo energético e a viabilidade econômica do tratamento de efluentes (Rosso, Huo, et al., 2006; Rosso, Larson, et al., 2006).

Lacunas persistem na compreensão da interação entre tipos de surfactantes (químicos e biossurfactantes) e hidrodinâmica, com modelos clássicos como o de Frössling (1938), apresentando limitações em meios aquáticos (Bai *et al.*, 2024, 2023). Essa limitação analítica ocorre porque parâmetros fundamentais para a transferência de massa, como ν do fluido e o coeficiente Dm , são estritamente dependentes da temperatura do meio (Averkina *et al.*, 2017; Jamnongwong *et al.*, 2010). Consequentemente, as variações térmicas atuam diretamente sobre

a isoterma de adsorção dos compostos tensoativos, podendo atenuar a densidade da barreira ou agravar o bloqueio interfacial.

Este trabalho visa analisar a interdependência entre a natureza e concentração de surfactantes, temperatura e o coeficiente k_2 . Através de experimentos controlados em canal hidráulico com velocidade constante, busca-se comparar valores de k_2 e analisar mecanismos subjacentes. A metodologia abrange medições contínuas de OD , pH e temperatura, análises de v e CE e monitoramento das condições atmosféricas (temperatura, umidade e pressão), fornecendo dados para modelos preditivos mais robustos.

4.2. MATERIAL E MÉTODOS

O desenvolvimento metodológico pautou-se na reprodução controlada de fenômenos de transporte de massa em canal aberto (Harano *et al.*, 2018; Costa *et al.*, 2015), segundo protocolos do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Ferreira *et al.*, 2022; Jha; Ojha; Bhatia, 2001) e da American Society of Civil Engineers (Ferreira *et al.*, 2022; Gonçalves *et al.*, 2013) para assegurar precisão e reprodutibilidade.

4.2.1. Aparato Hidráulico e Condições de Contorno

Para garantir a adequação do aparato experimental aos objetivos do trabalho, foram conduzidas fases de adaptação estrutural e ensaios preliminares rigorosos. Primeiramente, realizaram-se modificações no trecho de sucção do conjunto motobomba do canal hidráulico, de maneira que interligou-se o recipiente de sucção diretamente ao conjunto motobomba para proporcionar um sistema hidráulicamente “fechado” para assegurar que o processo de reaeração ocorresse somente na área da superfície livre do canal hidráulico.

Posteriormente, foram executados três ensaios preliminares visando entender o comportamento do canal hidráulico. Nestas etapas preparatórias, procedeu-se ao ajuste da inclinação do canal, à definição do volume de água adequado e ao ajuste fino da vazão operada pelo inversor de frequência. Simultaneamente, foram realizadas as medições de velocidade do fluxo e da altura da lâmina d'água nos pontos exatos de medição de OD , pH e temperatura da fase líquida. Esta fase englobou também as medições contínuas destes parâmetros, além das medições das variáveis meteorológicas de temperatura e umidade do ar.

Por fim, a etapa de calibração foi concluída com os testes de equipamentos e a realização de ensaios laboratoriais para conhecer as características físico-químicas de base da água, garantindo a reprodutibilidade do sistema.

Estabelecidas estas adequações, os ensaios definitivos ocorreram em um canal de recirculação retangular em acrílico (dimensões: 3,00 m de comprimento x 0,10 m de largura; inclinação: 0°), com H da lâmina d'água de 0,0218 m com volume total de aproximadamente 70 L), operando em circuito fechado (Apêndice B1, Figuras A e B) com $Q = 0,190 \text{ L s}^{-1}$, controlada por inversor de frequência – Apêndice B1, Figura C(a) – que garantiu o desenvolvimento de um escoamento de transição estável e gradualmente variado. O rigor no estabelecimento das condições de contorno físicas (ausência de tensão de cisalhamento promovida pelo ar) e químicas (ativação do Efeito Marangoni na fronteira de superfície livre devido à adição de surfactantes) encontra-se detalhado no Apêndice B2. A condição que definiu o déficit inicial ($D_0 = Cs - C_0$) que impulsiona a força motriz para a transferência de massa foi ocorreu para um estado subsaturado de OD ($C_0 \approx 2 \text{ mg L}^{-1}$), alcançado via técnica de *stripping* com injeção de N_2 (Bai *et al.*, 2024), garantindo a premissa de estado estacionário frente à pressão atmosférica local. O Apêndice B3 mostra o roteiro completo detalhado adotado durante os experimentos, visando garantir a homogeneidade e replicabilidade dos experimentos.

4.2.2. Variáveis e Delineamento Experimental Fatorial

A complexidade da interação entre a hidrodinâmica e os contaminantes foi avaliada por um arranjo fatorial completo 4x2x2 (Apêndice B4 e Apêndice B1, Figura D).

Os fatores independentes consistiram em: natureza do tensoativo, avaliando compostos químicos aniônicos (SDS e LABSA) frente a biossurfactantes (RHEANCE® One e REWOFORM® SL ONE), com especificações descritas no Apêndice B5; temperatura da fase líquida (20°C e 27°C adotadas com base em dados operacionais de estações de tratamento de esgoto operados pela Saneamento de Goiás S.A), controladas por banho ultratermostatizado – Apêndice B1, Figura B(b); e concentrações submicelares de (1 mg L^{-1} e 2 mg L^{-1}), além do controle com água potável (0 mg L^{-1}) (Kouzbour *et al.*, 2023; Ferreira *et al.*, 2022). Massa obtida em balança analítica – Apêndice B1, Figura C(c).

4.2.3. Monitoramento Analítico e Instrumentação (Standard Methods)

O monitoramento seguiu metodologias normalizadas (*Standard Methods* e ASTM D445). Na fase líquida, o OD, o pH e a temperatura foram registrados realizando-se 3 medições (triplicata) a cada 20 minutos em quatro posições longitudinais específicas do canal (na entrada, a 1/3 do comprimento a partir da entrada, a 2/3 do comprimento e na saída) (Apêndice B1, Figura A).

A v e a CE foram determinadas experimentalmente (Apêndice B6 e Apêndice B7, respectivamente), sendo esta última baseada na norma ASTM D445. Esse controle reológico rigoroso garantiu o suporte físico-matemático para o cálculo empírico do Sc (Equação 62) e do Sh a partir da profundidade do canal, conforme demonstrado na dedução teórica do Apêndice B8. A matriz completa com os valores dos agrupamentos adimensionais (Reynolds, Schmidt e Sherwood), bem como o Fator Reológico de cada ensaio, encontra-se sumariada na Apêndice B9. Desta forma, a $v_{média}$ da solução operou como covariável contínua no arcabouço central da ANCOVA Fatorial - Tipo III, assegurando que as microflutuações da fluidez do volume induzidas pelas interações físico-químicas fossem utilizadas para atestar a validade estatística do intercâmbio entre viscosidade e concentração (Jamnongwong *et al.*, 2010; Hasegawa; Kasagi, 2008).

$$Sc = \frac{v}{Dm} \quad (\text{Equação 62})$$

Na fase gasosa, a temperatura e a UR foram continuamente monitoradas por *datalogger* para assegurar a estabilidade da climatização do ambiente. As especificações técnicas dos instrumentos, bem como as rotinas analíticas, encontram-se no Material Suplementar (Apêndice B1, Figura C e Figura E).

4.2.4. Modelagem Matemática e Análise Estatística

O k_2 foi determinado por ajuste não linear da equação de primeira ordem aos dados de OD vs tempo (Equação 63):

$$C(t) = C_s - (C_s - C_0)e^{-k_2 \cdot t} \quad (\text{Equação 63})$$

Onde $C(t)$ é a concentração de OD no tempo t , C_s é a concentração de saturação assintótica (estimada pelo modelo).

O ajuste foi realizado utilizando algoritmos de RMSE através do software RStudio (Pujol-Rigol; Fernández; Casals, 2025), com objetivo de encontrar os valores de k_2 , C_s e C_0 que minimizem a soma dos quadrados dos resíduos através das diferenças entre os valores observados e os valores previstos pelo modelo.

Para isolar os efeitos físico-químicos dos efeitos puramente cinéticos da temperatura, os coeficientes k_2 obtidos nas temperaturas experimentais foram normalizados para a temperatura padrão de 20°C (k_{20}) utilizando a relação de Arrhenius modificada, amplamente aceita na engenharia sanitária (Equação 64):

$$k_{2T} = k_{20} \cdot \theta^{T-20} \quad (\text{Equação 64})$$

Adotou-se o coeficiente térmico $\theta = 1,024$, padrão para rearação em águas naturais. Adicionalmente, para fornecer dados de escalonamento aplicáveis em projetos de engenharia e modelagem da qualidade da água, o efeito de inibição ou promoção da transferência de oxigênio pelos surfactantes foi quantificado utilizando o fator alfa (α), determinado pela razão matemática entre a média dos coeficientes padronizados do ensaio (k_{20}) do ensaio contendo surfactante e o grupo controle (água limpa) conduzido na mesma faixa térmica (detalhamento matemático no Apêndice B10), visando isolar o efeito cinético estrito da temperatura, conforme metodologia descrita por Ferreira et al. (2020) (Equação 65).

$$\alpha = \frac{\bar{k}_{20} (TRATAMENTO COM SURFACTANTE)}{\bar{k}_{20} (CONTROLE)} \quad (\text{Equação 65})$$

Onde $\bar{k}_{20} (TRATAMENTO COM SURFACTANTE)$: Média aritmética das réplicas de ensaios com adição de tensoativo em uma dada temperatura e concentração; e $\bar{k}_{20} (CONTROLE)$: Média aritmética das réplicas do grupo controle (água da rede de abastecimento, isenta de surfactante) conduzidos na mesma faixa térmica.

A análise estatística compreendeu um modelo de ANCOVA Fatorial com Efeitos Mistos, implementado utilizando a sintaxe do pacote “lme4” na linguagem R: `model_switch <= lmer(k220 ~ Conc * Temp * Type + Zone + (1|Day), data = experimental_data)`. Foram testados os efeitos principais, a interação tripla e o efeito aleatório do dia (para controle ambiental) sobre o k_{20} , com nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

4.3. RESULTADOS

4.3.1. Fase Líquida

Os dados de OD, pH e temperatura foram obtidos em 4 pontos do canal hidráulico (Apêndice B1, Figura A) e registrados em planilhas específicas (Apêndice B11). Os coeficientes k_2 foram calculados e padronizados para 20°C (k_{20}) conforme a Equação 64. Os resultados experimentais médios e dados físico-químicos (Apêndice B12) estão sumarizados na Apêndice B13.

O k_{20} foi determinado para 38 ensaios (32 com surfactantes e 6 controles). A matriz experimental (Apêndice B13) combinou duas temperaturas (20°C e 27°C) e duas concentrações (1 mg L^{-1} e 2 mg L^{-1}) para quatro surfactantes: químicos (SDS, LABSA) e biossurfactantes (RHEANCE® One, REWOFORM® SL ONE). Os valores médios de k_{20} variaram de 6,28 a 10,16 dia⁻¹, com a temperatura sendo fator primordial:

- Ensaios a 20°C: Valores mais elevados (6,93 a 10,16 dia⁻¹).

- Ensaios a 27°C: Valores mais baixos (6,28 a 8,46 dia⁻¹).

Nos controles, os valores de k_{20} foram praticamente superiores aos tratamentos com surfactantes. A 20°C, os controles variaram de 8,60 a 9,54 dia⁻¹; a 27°C, variaram de 8,45 a 8,84 dia⁻¹. O impacto destas variações na aplicabilidade prática é refletido nos valores do fator alfa (α) calculados. Considerando o coeficiente médio de controle de 9,15 dia⁻¹ a 20°C e 8,66 dia⁻¹ a 27°C, os biossurfactantes demonstraram notável superioridade na manutenção da eficiência de aeração. A 27°C, em concentração de 2 mg L⁻¹, os biossurfactantes apresentaram fatores α de 0,86 (RHEANCE® One) e 0,77 (REWOFORM® SL ONE), enquanto os surfactantes químicos sintéticos penalizaram severamente o sistema, reduzindo o fator α para 0,75 (LABSA) e 0,73 (SDS). A 20°C, a convecção interfacial permitiu que os biossurfactantes atingissem ou superassem a barreira unitária (α variando de 0,95 a 1,05 para RHEANCE® One e REWOFORM® SL ONE), enquanto SDS e LABSA a 1 mg L⁻¹ geraram fatores de α de 0,78 e 0,81, respectivamente (Apêndice B10 e Apêndice B14). A análise da concentração evidenciou comportamentos distintos por tipo:

- Biossurfactantes: A 20°C, o aumento da concentração (1 mg L⁻¹ e 2 mg L⁻¹) elevou ligeiramente o k_{20} médio (eg. RHEANCE® One subiu de 9,50 para 9,61 dia⁻¹). À temperatura de 27°C, o aumento causou redução (eg. RHEANCE® One caiu de 8,41 para 7,49 dia⁻¹).
- Químicos (SDS/ LABSA): A 20°C, houve elevação acentuada com o aumento da concentração (LABSA: 7,44 para 8,57 dia⁻¹; SDS: 7,11 para 8,98 dia⁻¹). A 27°C, ocorreu redução (LABSA: 7,80 para 6,51 dia⁻¹; SDS: 7,58 para 6,36 dia⁻¹).

Comparativamente, a 1 mg L⁻¹ (tanto a 20°C quanto a 27°C), o RHEANCE® One apresentou os maiores coeficientes (10,16 e 8,46 dia⁻¹, respectivamente), enquanto SDS e LABSA registraram os menores. Os biossurfactantes demonstraram menor supressão do k_{20} que os químicos. O pH variou de 6,84 a 7,67 (inicial) para 7,21 a 7,78 (final), sem correlação com k_2 . A salinidade, monitorada via *CE*, manteve-se estável (flutuações < 5 unidades), descartando interferência (Apêndice B12).

A combinação de alta temperatura e surfactante reduziu o k_{20} mais intensamente que nos controles térmicos. Os dados confirmam que: (1) surfactantes reduzem k_2 ; (2) efeito é maior em altas temperaturas; (3) químicos impactam mais que biossurfactantes; (4) a resposta à concentração depende da temperatura. O Apêndice B15 apresenta dados das curvas individuais (Apêndice B16) e mostra a C_s teórica calculada para todos os ensaios. O Apêndice B17 confronta a Concentração de Saturação Teórica de Pöpel (1979) com as concentrações experimentais ($C_{s_{exp}}$) obtidas por regressão não linear.

4.3.2. Fase gasosa

As condições atmosféricas foram monitoradas (Apêndice B12) para garantir consistência. Registros do datalogger (Apêndice B18) indicam controle térmico via ar-condicionado (Apêndice B19):

- Ensaios Líquido a 20°C: Ar entre 20,1°C e 25,0°C.
- Ensaios Líquido a 27°C: Ar entre 21,5°C e 27,2°C.

O gradiente térmico (água > ar) a 27°C poderia induzir convecção, mas a turbulência hidrodinâmica ($Q = 0,190 \text{ L s}^{-1}$) é considerada dominante. A UR variou de 37,1% a 61,3%. Pela Lei de Dalton, o aumento da UR eleva a $P_{\text{vapor } H_2O}$, reduzindo a pressão parcial dos gases secos (O_2). A 23°C, a $P_{\text{vapor } H_2O}$ varia de 1,04 kPa (UR 37,1%) a 1,72 kPa (UR 61,3%) (Apêndice B19). A variação na disponibilidade de oxigênio é pequena (0,68%), mas considerada para precisão.

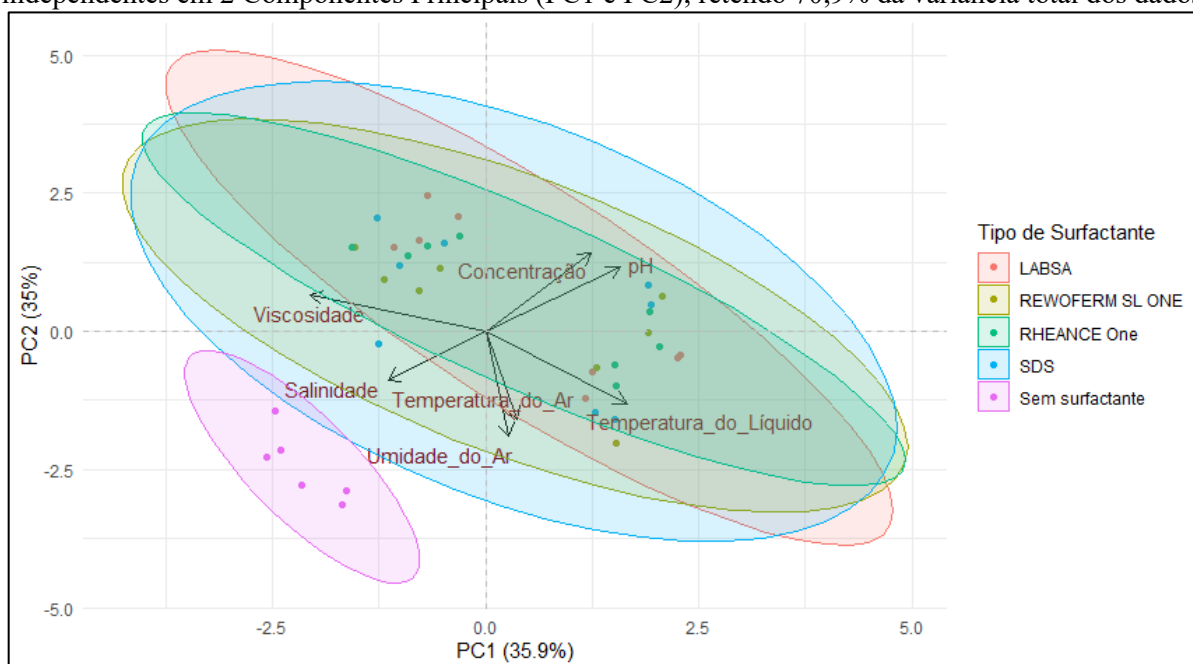
4.3.3. Análise Exploratória de Dados

Em relação a transição da modelagem categórica térmica para a reológica contínua, a matriz de dados brutos comprova a variância estocástica de ν medida em cada ensaio. As adições dos tensoativos nas concentrações diluídas de 1 a 2 mg L^{-1} não alteraram de forma significativa a viscosidade intrínseca do volume (Apêndice B20), confirmando que a alteração na reaeração é um fenômeno estritamente termodinâmico e de interface (Bai et al., 2024; Gómez-Díaz; Navaza; Sanjurjo, 2009).

No grupo operado em torno de 20°C, a viscosidade apresentou microvariações com faixas entre 0,97 cSt e picos reais de 1,07 cSt. Por outro lado, no grupo submetido ao aquecimento a 27°C, a viscosidade oscilou de forma rigorosamente confinada em torno de 0,84 a 0,87 cSt (Apêndice B9 e Apêndice B13). Em fenômenos de transporte de filmes finos, o reconhecimento destas flutuações contínuas na fluidez do volume (bulk) é o passo definitivo para compreender o desencadeamento da microturbulência interfacial (Hasegawa; Kasagi, 2008; Asher; Karle; Higgins, 1997).

A análise preliminar dos dados foi realizada para identificar tendências gerais e possíveis interações entre os fatores experimentais. A Figura 5 mostra o gráfico 2D (Biplot) obtido através da PCA para avaliar o sistema multivariado, especificamente a interação entre as variáveis para explicar o comportamento de k_2 .

Figura 5. PCA: O gráfico Biplot condensou a informação de 7 variáveis físico-químicas independentes em 2 Componentes Principais (PC1 e PC2), retendo 70,9% da variância total dos dados.



Fonte: elaborado pelo autor no software “R”.

A Figura 5 (Biplot) demonstra que o sistema é multifatorial. O eixo horizontal PC1 (35,9%) separa o grupo controle dos tratamentos, opondo variáveis de concentração/pH à viscosidade/salinidade. Simultaneamente, a sobreposição das elipses dos quatro surfactantes testados forma um “meta-grupo” coeso frente às variáveis ambientais do eixo vertical PC2 (35,0%), assegurando que as variações detectadas no k_2 decorrem estritamente da natureza molecular interfacial e não de flutuações aleatórias (Apêndice B21).

Ademais, a ortogonalidade entre o cluster térmico (PC2) e os vetores de propriedades químicas garante que o equilíbrio térmico atua independentemente dos surfactantes. Logo, a redução observada no k_2 constitui um legítimo efeito de barreira interfacial (PC1), descartando tratar-se de um artefato gerado por diferenças de temperatura (PC2). A validação do modelo reduzido baseou-se no Critério de Kaiser (Autovalores > 1) e na análise visual do *Scree Plot* (Apêndice B1, Figura F).

O PC1 e o PC2 apresentaram autovalores estimados de aproximadamente 2,51 e 2,45 (Apêndice B1, Figura F), respectivamente, confirmando significância estatística. Em contrapartida, constatou-se uma queda abrupta da variância explicada para o PC3 (10,9%), cujo autovalor de 0,76 indica que este eixo contribui com menos informação do que uma única variável original padronizada e valida a decisão técnica de retenção exclusiva dos dois primeiros componentes principais para representar 70,9% do comportamento do sistema sem ruído excessivo (Apêndice B21).

O teste formal dos efeitos da temperatura, tipo de surfactante, concentração e suas interações no $k2$ foi realizado via ANCOVA fatorial. A salinidade inicial foi incluída como covariável para considerar variações na água potável. Os resultados do teste Tipo III (apropriado para o desenho experimental desbalanceado) constam na Tabela 6.

Tabela 6. ANCOVA fatorial Tipo III para $k2_{20}$ com salinidade inicial como covariável e temperatura como fator categórico – Modelo M1: SQ: soma dos quadrados; gl: Graus de liberdade; F: valor da estatística; p: valor-p associado à estatística F (significância estatística do teste).

Fonte de variação	SQ	gl	F	p
Salinidade inicial	0,1550	1	0,8014	0,384824
Temperatura	10,5442	1	54,5088	2,28E-06
Tipo de surfactante	7,2746	3	12,5355	0,000229
Concentração	0,0897	1	0,4635	0,50638
Temperatura x Tipo de surfactante	0,5574	3	0,9606	0,43681
Temperatura x Concentração	4,9363	1	25,5186	0,000143
Tipo de surfactante x Concentração	0,5969	3	1,0285	0,408011
Temperatura x Tipo de surfactante x Concentração	0,7386	3	1,2728	0,319485
Resíduos	2,9016	15	-	-

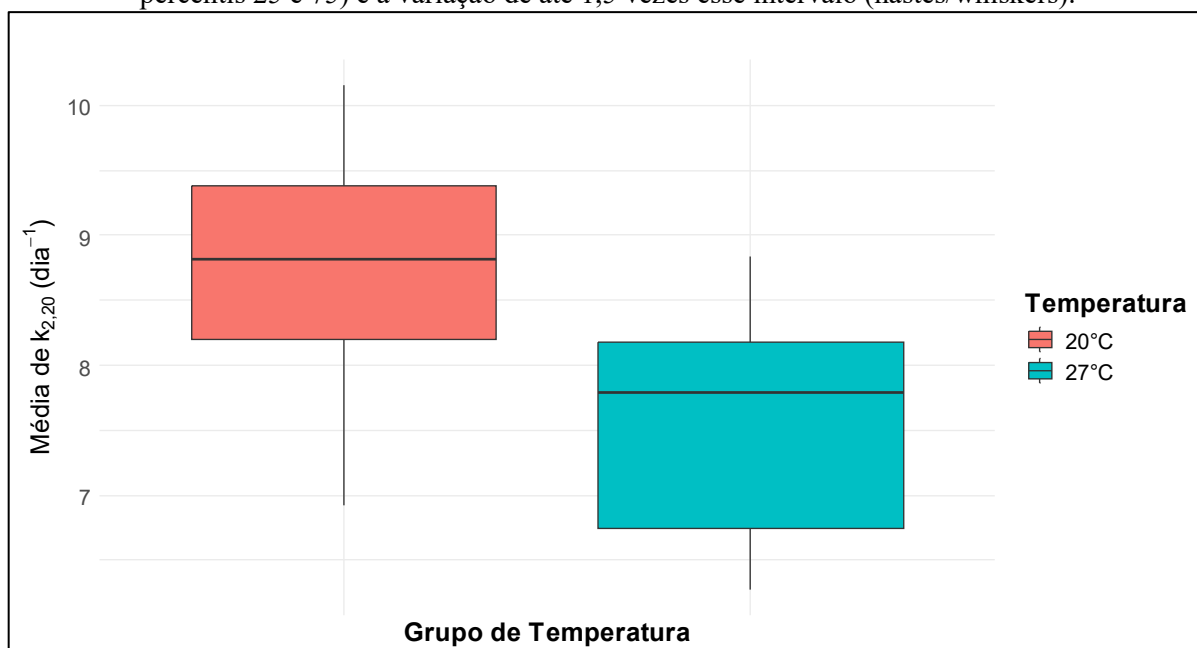
Fonte: elaborado pelo autor – dados gerados pelo software RStudio.

A Tabela 6 indica que a covariável (salinidade) não foi um preditor significativo após contabilizar os outros fatores. Os efeitos principais de Temperatura ($F(1,15) = 54,51, p < 0,001$) e Tipo de Surfactante ($F(3,15) = 12,54, p < 0,001$) foram altamente significativos. Contudo, a interpretação foca na interação bidirecional altamente significativa entre Temperatura e Concentração ($F(1,15) = 25,52, p < 0,001$).

A interação de três vias (Temperatura, Tipo de Surfactante e Concentração: $F(3, 15) = 1,27, p = 0,319$) não foi estatisticamente significativa, indicando que a dependência da concentração em relação à temperatura é consistente para todos os quatro tipos de surfactantes.

A Figura 6 ilustra o efeito global da temperatura no $k2_{20}$, agregando dados de todos os surfactantes avaliados (SDS, LABSA, RHEANCE® One, REWOFORM® SL ONE) e suas respectivas concentrações (0; 1 e 2 $mg L^{-1}$).

Figura 6. Distribuição comparativa do k_{20} em função da temperatura da fase líquida (20°C e 27°C). O gráfico boxplot apresentou a mediana (linha central), o intervalo interquartil (limites da caixa: percentis 25 e 75) e a variação de até 1,5 vezes esse intervalo (hastes/whiskers).

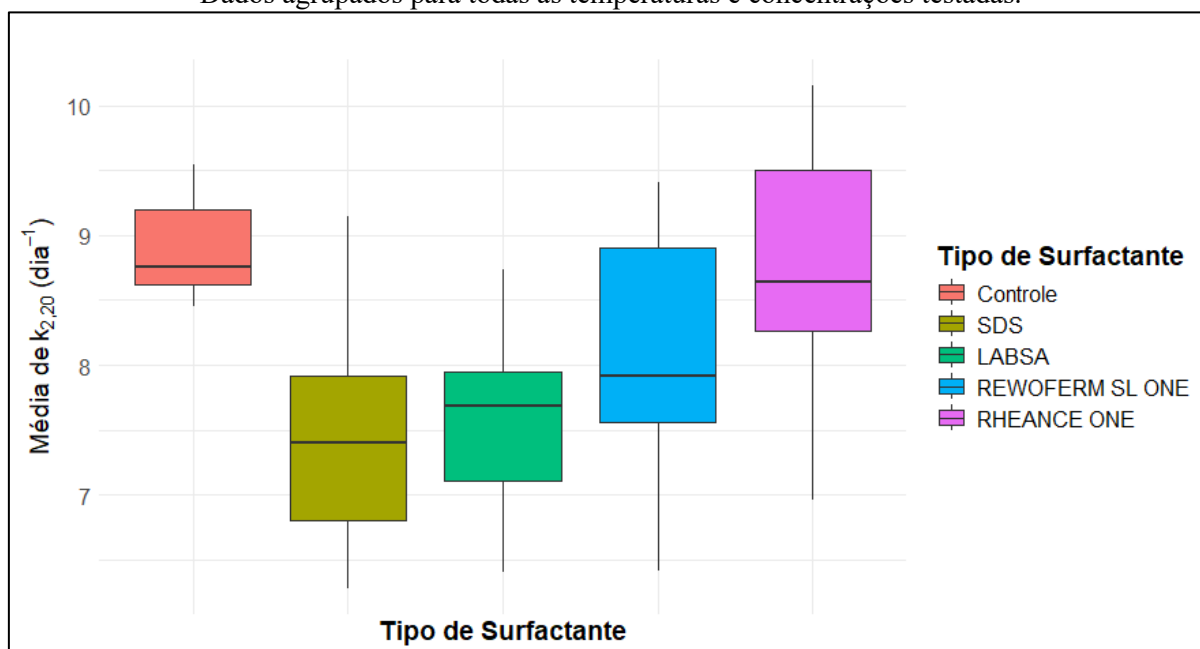


Fonte: elaborado pelo autor no software “R”.

Observou-se na Figura 6 uma redução sistemática e significativa na mediana de k_{20} nos ensaios realizados a 27°C em comparação com 20°C. Esse comportamento evidencia que a elevação da temperatura intensifica a cinética de adsorção dos surfactantes e a rigidez do filme interfacial, suprimindo a renovação superficial de forma mais acentuada do que o favorecimento da difusão molecular.

O boxplot de k_2 (Figura 7) mostra os diferentes tipos de surfactantes, incluindo o grupo de controle. Os experimentos de controle mostram a maior mediana k_2 , seguido de perto pelo biossurfactante RHEANCE® One. Os surfactantes químicos, SDS e LABSA, exibem a menor mediana k_2 sugerindo um efeito inibitório mais forte na reaeração.

Figura 7. Efeitos inibitórios comparativos de surfactantes químicos e biossurfactantes sobre o k_{20} : Dados agrupados para todas as temperaturas e concentrações testadas.



Fonte: elaborado pelo autor no software “R”.

A Figura 7 mostra que o grupo Controle estabelece a linha de base de máxima eficiência de transferência. Os biossurfactantes (RHEANCE® One e REWOFORM® SL ONE) demonstram uma inibição estatisticamente inferior da reaeração em comparação aos surfactantes aniônicos sintéticos (SDS e LABSA). O comportamento sugere que a arquitetura molecular mais complexa e volumosa dos glicolipídeos (cabeças de açúcar) impõe um impedimento estérico que previne a formação de monocamadas densamente empacotadas e rígidas características das cadeias alquílicas lineares do SDS e LABSA. O gráfico de interação preliminar (Apêndice B1, Figura G) fornece a visão inicial mais crítica, visualizando os efeitos combinados dos três fatores.

A determinação do k_2 via regressão não linear (Equação 63) validou o modelo de primeira ordem para o sistema. Contudo, a análise do k_{20} frente aos fatores experimentais (Apêndice B13) evidencia uma linearidade condicional governada por um modulador térmico (Apêndice B1, Figura G e Apêndice B20).

A substituição do fator categórico “Temperatura” pela grandeza reológica contínua da “Viscosidade Cinemática” conferiu significado físico direto à modelagem (Jamnongwong *et al.*, 2010; Hasegawa; Kasagi, 2008). Embora a massa de água não sofra um espessamento pela mera presença química dos surfactantes (Ahmia *et al.*, 2019; Gómez-Díaz; Navaza; Sanjurjo, 2009), o seu aquecimento térmico a 27°C reduz o atrito natural do solvente, efeito reológico da redução da viscosidade (Lebrun *et al.*, 2025). Neste estado termicamente induzido de baixa

viscosidade, a redução da resistência do volume permite que as moléculas anfifílicas migrem rapidamente para a interface, bloqueando a superfície ao estruturarem precocemente uma espessa “Capa Estagnada” (Stagnant Cap) (Alves; Orvalho; Vasconcelos, 2005), que demonstra que o enfraquecimento das forças de atrito do volume, controlado pela temperatura, é o motor físico que agrava o bloqueio interfacial (Bai *et al.*, 2024; Ferreira *et al.*, 2020).

A matriz da ANCOVA do Tipo III (Tabela 7) provou ser o suporte estatístico definitivo para o fenômeno, evidenciando que $v_{média}$ atuou como uma força motriz isolada de alta significância para explicar a variação do k_2 , com valor-p de $2,93 \times 10^{-6}$. A consistência estatística comprova também que o verdadeiro motor que governa o grau de bloqueio no sistema é a interação cruzada entre a viscosidade do fluido e a concentração do surfactante aplicada, a qual obteve robusta significância ($p = 0,000158$). Notavelmente, a interação isolada entre a viscosidade e o tipo específico de surfactante não alcançou significância estatística ($p = 0,425$), atestando que a inibição macroscópica é determinada predominantemente pelo adelgaçamento do solvente acoplado à quantidade de massa (Ahmia *et al.*, 2019).

Tabela 7. ANCOVA fatorial Tipo III para k_{20} com $v_{média}$ como covariável contínua, em substituição à temperatura como fator categórico – Modelo M2: SQ: soma dos quadrados; gl: Graus de liberdade; F: valor da estatística; p: valor-p associado à estatística F (significância estatística do teste).

Fonte de variação	SQ	gl	F	p
Salinidade inicial	0,1709	1	0,8303	0,376609
Viscosidade média	10,7589	1	52,2544	2,93E-06
Tipo de surfactante	0,3966	3	0,6421	0,599751
Concentração	5,142	1	24,9738	0,000159
$v \times$ Tipo de surfactante	0,6096	3	0,9868	0,425447
$v \times$ Concentração	5,1489	1	25,0073	0,000158
Tipo de surfactante $\times$ Concentração	0,4907	3	0,7945	0,515812
$v \times$ Tipo de surfactante $\times$ Concentração	0,5692	3	0,9214	0,454306
Resíduos	3,0884	15	-	-

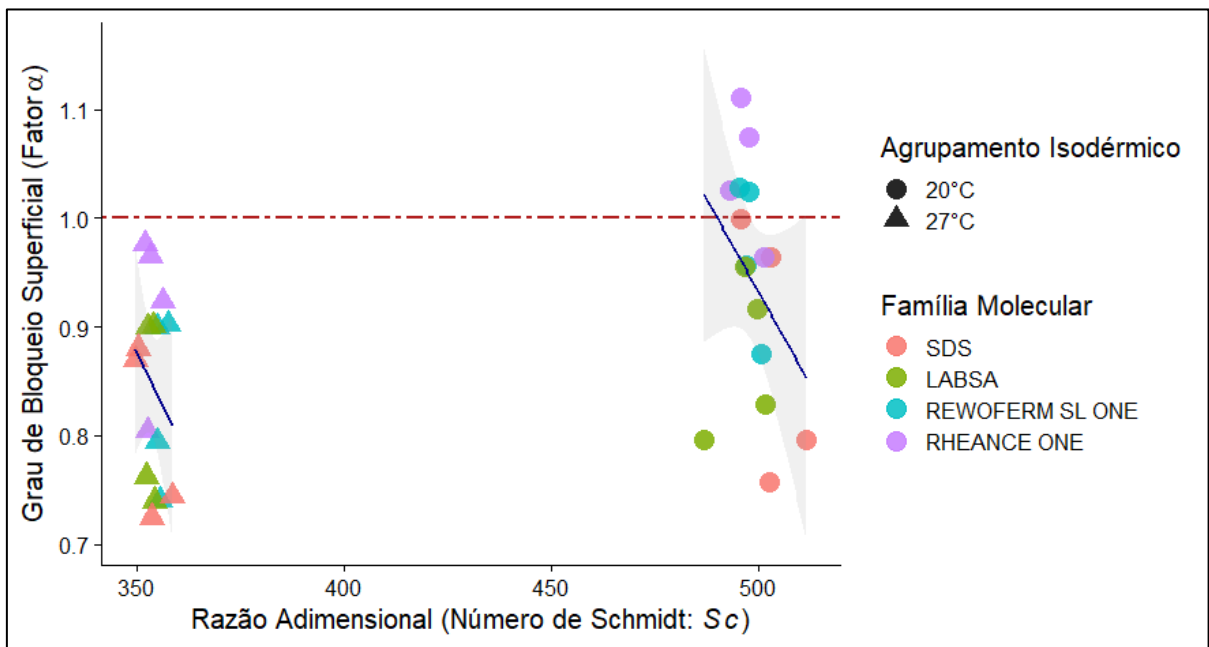
Fonte: elaborado pelo autor – dados gerados pelo software RStudio.

O mapeamento gráfico desta interação indica comportamentos hidrodinâmicos opostos: nos regimes de alta resistência viscosa (20°C), a lentidão imposta à migração retarda a adsorção, permitindo que a inserção de maiores concentrações (de 1 para 2 mg L^{-1}) gere fortes gradientes de tensão. Este Efeito Marangoni amplia a convecção interfacial e rompe a barreira, resultando em uma forte dispersão e elevação do coeficiente (“Competição Termodinâmica”). Em contrapartida, a redução do atrito interno do fluido a 27°C acelerou a cinética interfacial associada ao decréscimo de viscosidade. Esse decréscimo térmico modificou

o equilíbrio de forças na subcamada, acelerando a adsorção de um filme denso que reduziu de forma sistemática a taxa de transferência para todos os solutos de forma unânime (Lebrun *et al.*, 2025; Bai *et al.*, 2024).

A magnitude do rompimento estrutural e a bifurcação dos regimes hidrodinâmicos tornam-se evidentes ao mapear os dados experimentais no espaço adimensional (Figura 8) (Rosso; Stenstrom, 2006; Gualtieri; Gualtieri; Doria, 2002). A regressão direta entre a resistência viscosa contínua do meio (traduzida no Sc) e o Fator α mostra visualmente a forte correlação estatística de dependência e como a termodinâmica obedece aos limites do escoamento interfacial (Lebrun; El Mokdad; *et al.*, 2022; Bergman; Incropera, 2014). O suporte quantitativo dessas regressões termodinâmicas, incluindo o correspondente Número de Sherwood que atesta a variabilidade da taxa de transferência convectiva, está detalhado na Apêndice B9.

Figura 8. Regressões no espaço adimensional demonstrando a correlação entre a Razão Adimensional (Sc) e o Grau de Bloqueio Superficial (Fator α) para diferentes características moleculares. O gráfico evidencia a bifurcação de regimes entre o agrupamento isotérmico de alta resistência viscosa (em torno de $Sc \approx 499$, marcado por forte dispersão convectiva) e o de perda de inércia reológica (em torno de $Sc \approx 354$, marcado pela degradação contínua). A linha tracejada vermelha delimita o referencial de controle (água limpa, $\alpha = 1$).



Fonte: elaborado pelo autor no software “R”.

Conforme ilustrado na Figura 8, as regressões comprovam a consolidação de dois agrupamentos distintos. Sob a influência cinética da baixa resistência viscosa (agrupamento à esquerda), a condições de anoxia atinge seu limite máximo estrutural, sendo a escala final de

sufocamento determinada pelas diferenças topológicas das moléculas (Lebrun *et al.*, 2025). Neste limite de degradação, os químicos sintéticos (SDS e LABSA) impõem um bloqueio profundo (menores valores de α) (Lebrun; El Mokdad; *et al.*, 2022; Rosso; Stenstrom, 2006), enquanto os biossurfactantes conseguem reter uma porosidade estérica, situando-se em limiares de inibição menos severos (Datta *et al.*, 2024; Jimoh; Lin, 2019). Em oposição, o aumento fracionário da viscosidade (agrupamento à direita) retarda a adsorção e correlaciona-se com fortes flutuações e ampla dispersão dos fatores α , caracterizando o ramo ascendente onde as forças convectivas de Marangoni chegam a romper a barreira unitária de controle (notavelmente para o RHEANCE® One) (Jimenez *et al.*, 2014; Gómez-Díaz; Navaza; Sanjurjo, 2009; Marangoni, 1871).

A 20°C, verifica-se uma linearidade positiva: o aumento da concentração (de 1 para 2 mg L⁻¹) eleva substancialmente o k_2 (ex: o SDS salta de 7,10 para 9,00 dia⁻¹), pois a maior viscosidade favorece o Efeito Marangoni, superando a barreira interfacial. Em contraste, a 27°C ocorre uma linearidade negativa universal. A redução térmica da viscosidade (de 1,0034 cSt para 0,8539 cSt) acelera a adsorção de um filme denso que bloqueia a difusão, reduzindo o do SDS de 7,58 para 6,36 dia⁻¹.

A ANCOVA (Tabela 6) comprova matematicamente esse padrão: o efeito isolado da Concentração não é significativo ($p = 0,506$), mas a interação Temperatura:Concentração obteve alta significância ($p < 0,001$) que ratifica que modelos preditivos não podem assumir respostas constantes para a adição de surfactantes, devendo considerar se a temperatura atua como promotora ou inibidora da transferência de massa (Apêndice B20).

A comprovação da superioridade fenomenológica da transição da modelagem categórica térmica (Modelo M1 – Tabela 6) para a matriz reológica contínua (Modelo M2 – Tabela 7), o desempenho global preditivo de ambos foi confrontado através do AIC e do R^2 . A comparação evidencia que o Modelo M2 ($AIC = 52$ (0,269); $R^2 = 0,821$) mantém o alto poder explicativo do sistema quando pareado ao Modelo M1 original ($AIC = 50$ (0,731); $R^2 = 0,832$). Esse diagnóstico preditivo justifica a resposta da transferência de massa à redução da viscosidade, atestando que a transição desta covariável não incorre em perdas significativas de capacidade explicativa frente ao modelo empírico de base térmica.

4.3.4. Análise fatorial de covariância (ANCOVA)

Comparações post-hoc pareadas foram conduzidas para investigar a natureza específica dos efeitos significativos identificados no ANCOVA (Tabela 6).

Teste 1: Efeito da concentração em cada temperatura e tipo de surfactante (Apêndice B22).

Esta saída examinou diretamente a interação comparando a média de k_2 em concentrações de 1 mg L^{-1} e 2 mg L^{-1} para cada surfactante em ambas as temperaturas. A 20°C o aumento da concentração de SDS levou a um aumento estatisticamente significativo de k_2 (*estimativa* = $1,73\text{ dia}^{-1}$, $p = 0,0022$). Um aumento semelhante, limítrofe significativo, foi observado para LABSA (*estimativa* = $0,99\text{ dia}^{-1}$, $p = 0,0524$). Para os biossurfactantes REWOFORM® SL ONE e RHEANCE® One, a mudança não foi significativa.

A 27°C o efeito foi invertido. O aumento da concentração levou a uma diminuição estatisticamente significativa de k_2 para SDS (*estimativa* = $1,07\text{ dia}^{-1}$, $p = 0,0385$), LABSA (*estimativa* = $1,14\text{ dia}^{-1}$, $p = 0,0303$) e REWOFORM® SL ONE (*estimativa* = $1,04\text{ dia}^{-1}$, $p = 0,0398$). A diminuição para RHEANCE® One não foi estatisticamente significativa no nível ($p = 0,0626$).

Teste 2: Comparação de tipos de surfactantes sob condições específicas (Apêndice B23).

O teste comparou o desempenho dos diferentes surfactantes entre si. A 20°C e 1 mg L^{-1} os biossurfactantes superaram significativamente os surfactantes químicos. O RHEANCE® One apresentou um aumento significativo de k_2 se comparado com o SDS ($p = 0,0013$) e LABSA ($p = 0,0171$). O REWOFORM® SL ONE mostrou um aumento significativamente maior do que o SDS ($p = 0,0281$). Em outras condições (27°C ou 2 mg L^{-1}) não foram detectadas diferenças estatisticamente significativas entre os quatro tipos de tensoativos, embora os valores médios dos biossurfactantes tenderam a ser maiores.

Teste 3: Comparação de Tratamentos (Apêndice B24).

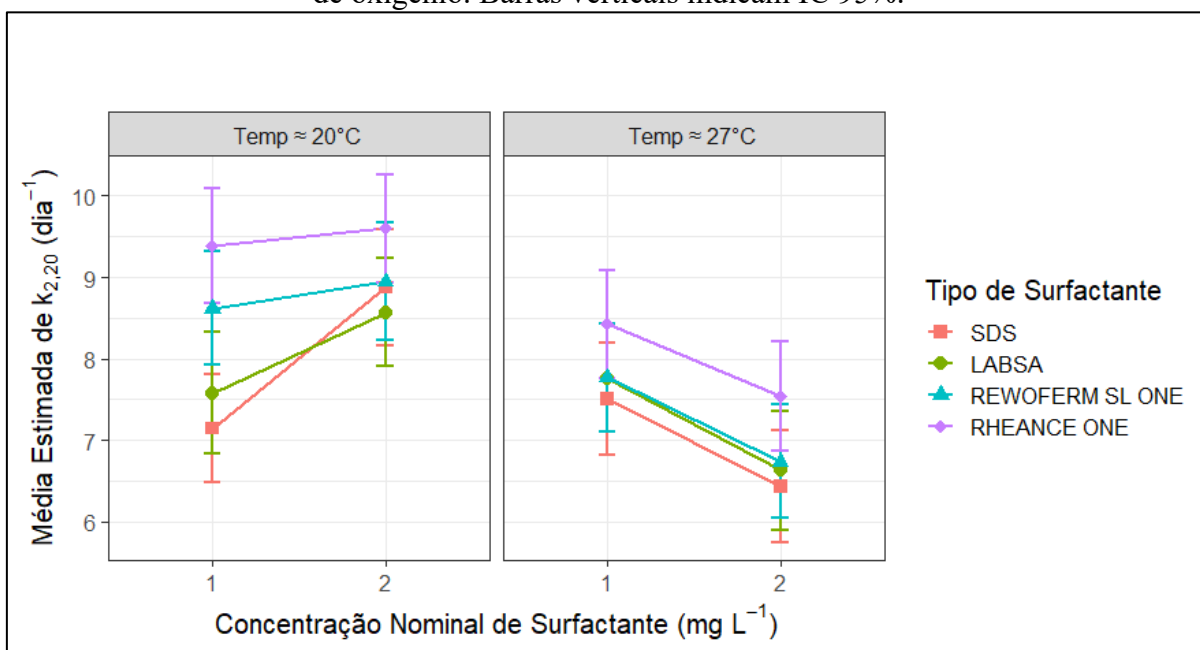
O procedimento estatístico comparou várias combinações de tratamento. Os achados mais relevantes mostram que a 20°C , os biossurfactantes em ambas as concentrações (por exemplo, RHEANCE® One em 2 mg L^{-1} , $p = 0,0007$; REWOFORM® SL ONE em 2 mg L^{-1} , $p = 0,0180$) e SDS na concentração mais alta (em 2 mg L^{-1} , $p = 0,0227$) resultaram em um aumento significativo de k_2 se comparados com os valores de SDS na concentração mais baixa (1 mg L^{-1}). Essa constatação reforça a do Teste 1 de que aumentar a concentração a 20°C pode aumentar a reaeração. A validade do modelo ANCOVA foi avaliada examinando-se as parcelas diagnósticas de seus resíduos (Apêndice B1, Figura H).

A análise dos gráficos (Apêndice B1, Figura H) indica que o de “Resíduos vs. Gráfico Ajustado” permite observar que os pontos são espalhados aleatoriamente ao redor da linha

horizontal em zero, não mostrando nenhum padrão discernível ou forma de funil. Os pontos aderem estreitamente à linha diagonal teórica, indicando que os resíduos são aproximadamente normalmente distribuídos, conforme o “Gráfico Q-Q normal”. O “Gráfico de Localização de Escala” mostra que a linha é principalmente horizontal, sugerindo que a variância dos resíduos é constante ao longo da faixa de valores ajustados (homocedasticidade). Nenhum ponto de dados está fora dos contornos de distância de Cook no gráfico “Resíduos vs. Gráfico de Alavancagem”, indicando que nenhuma observação única teve uma influência indevida nos resultados gerais do modelo

A Figura 9 traça as MMEs, ilustrando a interação significativa onde o aumento da concentração (de 1 mg L^{-1} para 2 mg L^{-1} gera inclinação ascendente a 20°C e descendente a 27°C (“Competição Termodinâmica”). O gráfico confirma os efeitos principais, com biossurfactantes (RHEANCE® One, REWOFORM® SL ONE) posicionados consistentemente acima dos químicos (SDS, LABSA), especialmente a 20°C , enquanto barras de erro (IC 95%) validam a significância estatística e corroboram os testes post-hoc.

Figura 9. MMEs do $k_{2,20}$ via ANCOVA fatorial. A divergência das retas entre 20°C e 27°C ($p < 0,001$) comprova a “Competição Termodinâmica”: a temperatura atua como o modulador que inverte o efeito dos surfactantes, passando de promotores para inibidores da transferência de oxigênio. Barras verticais indicam IC 95%.



Fonte: elaborado pelo autor no software “R”.

4.4. DISCUSSÃO

A PCA (Figura 5) comprovou que a inibição de k_2 independe das alterações hidrodinâmicas térmicas, com a sobreposição de *clusters* sugerindo um mecanismo interfacial genérico. As distribuições exploratórias (Figura 6 e Figura 7

) e a ANCOVA validam o modelo fatorial, confirmando a interação crítica entre Temperatura e Concentração e descartando efeitos de três vias.

A análise *post-hoc* indica que, a 20°C, o aumento da concentração (de 1 mg L⁻¹ para 2 mg L⁻¹) de surfactantes químicos supera o “efeito barreira” através da convecção de Marangoni, elevando a transferência de massa. Inversamente, a 27°C, a alta mobilidade molecular acelera a formação de filmes densos e estritamente inibitórios (Apêndice B1, Figura G).

Consistentemente, biossurfactantes como o RHEANCE® One mostraram-se menos prejudiciais que os químicos (SDS e LABSA) em ambas as isotermas, pois suas estruturas ramificadas impedem a formação de filmes rígidos. Com a validade do modelo atestada pelos diagnósticos (Apêndice B1, Figura H), conclui-se que a temperatura atua como um modulador térmico, evidenciando a falha de modelos tradicionais que ignoram interações térmicas e destacando o evidente benefício ambiental dos biossurfactantes na gestão hídrica.

4.4.1. Interpretação Principal e Hipótese da Pesquisa

Este estudo comparou o k_2 em canal hidráulico sob influência de surfactantes (químicos e biossurfactantes), concentrações e temperatura. Confirmando a literatura (Ferreira et al., 2020; Averkina et al., 2017), baixas concentrações (1 mg L⁻¹ e 2 mg L⁻¹) alteram a transferência de oxigênio, embora a direção dependa das condições: a 20°C, químicos (LABSA e SDS) reduziram o k_{20} comparado ao controle, enquanto o RHEANCE® One o aumentou e o REWOFORM® SL ONE reduziu levemente; a 27°C, todos reduziram o coeficiente, indicando intensificação térmica da inibição. A superioridade do RHEANCE® One pode ser explicada pela estrutura molecular: complexas e ramificadas, biossurfactantes formam filmes permeáveis, ao contrário dos sintéticos lineares que criam monocamadas rígidas e barreiras eficientes à transferência de massa.

4.4.2. Contextualização com a Literatura

A redução do coeficiente k_2 por surfactantes aniônicos (SDS, LABSA) (Apêndice B13) corrobora estudos prévios (Fung et al., 2023). A 27°C o SDS reduziu consistentemente o k_2 (7,53 e 7,62 dia⁻¹ a 1 mg L⁻¹ e 6,28 e 6,44 dia⁻¹ a 2 mg L⁻¹) frente ao controle (8,45 a 8,84 dia⁻¹), validando a teoria do acúmulo interfacial que cria barreira física e rigidez interfacial

(García-Abuín et al., 2013), suprimindo a renovação superficial (Bai et al., 2024) e amortecendo turbulências (Ferreira et al., 2020), ampliando a resistência na fase líquida (Ahmia et al., 2019).

Contudo, observou-se discordância a 20°C: elevar o SDS de 1 mg L⁻¹ para 2 mg L⁻¹ aumentou o k₂ (de 6,93 e 7,28 dia⁻¹ para 8,82 e 9,14 dia⁻¹), divergindo da redução típica até a CMC (Bai et al., 2023; Ahmia et al., 2019). Tal comportamento sugere a sobreposição do Efeito Marangoni (convecção por gradientes de tensão) ao efeito de barreira (Lebrun et al., 2025; Ferreira et al., 2020), fenômeno não observado a 27°C, onde a inibição manteve-se consistente (Fung et al., 2023).

Os biossurfactantes testados (Glicolípido RHEANCE® One e Soforolípido REWOFERM® SL ONE) reduziram o coeficiente k₂, um resultado relevante dado que, apesar da biodegradabilidade e baixa toxicidade, seu impacto físico na transferência de gases é significativo. Bai et al. (2023) contextualizam essa observação ao constatarem que tanto os surfactantes químicos (como SDBS, similar ao LABSA) quanto biossurfactantes (incluindo ramnolípdeos) reduzem o k_L e D. Notavelmente, demonstraram que o biossurfactante impactou ainda mais a redução da difusão comparado com o químico. Essa redução de k_L e D pode ser explicada pelo modelo de barreira, onde moléculas adsorvidas formam uma monocamada condensada na interface, diminuindo a área livre e criando resistência adicional à interação entre oxigênio e surfactante.

A magnitude da supressão do k₂ variou conforme o tipo de surfactante, corroborando a literatura que vincula o efeito à estrutura molecular, onde cadeias hidrofóbicas longas adsorvem mais eficientemente (Lebrun; El Mokdad; et al., 2022) e aniônicos (SDS, LABSA) reduzem mais o k₂ e k_L que não iônicos (Bai et al., 2024). Destaca-se a distinção a 20°C: enquanto químicos reduziram o k₂, o biossurfactante RHEANCE® One (1 mg L⁻¹) elevou-o a 10,16 dia⁻¹ (superando o controle de 9,54 dia⁻¹), contrastando com a inibição predominante. A aparente contradição com Bai et al. (2023), que indicam maior redução da difusividade por biossurfactantes, pode ser explicada pela interação de mecanismos ($k_L \propto \sqrt{(D.s)}$) (Fortescue; Pearson, 1967): mesmo reduzindo D_m, a estrutura específica do biossurfactante pode induzir um Efeito Marangoni mais intenso que os químicos (Lebrun et al., 2025). Impulsionado por gradientes de tensão, este efeito amplia a convecção e renovação superficial (Hasegawa; Kasagi, 2008), superando a barreira em baixas turbulências (Ferreira et al., 2020). A 27°C, embora todos fossem inibitórios, os biossurfactantes, derivados de bactérias, leveduras e fungos (Datta et al., 2024), mantiveram valores superiores aos químicos, demonstrando que o balanço entre inibição e promoção é modulado pela temperatura e depende intrinsecamente da origem e estrutura molecular.

A relação entre pH e carga iônica determina a repulsão e a viscoelasticidade interfacial (Bai et al., 2023; Ferreira et al., 2022; Zhang et al., 2013). A especiação iônica no pH experimental (7,0 a 7,5) evidencia que a diferença na inibição do não é influenciada pela dicotomia “Iônico vs. Não-Iônico”, pois todos os surfactantes atuaram com dominância aniônica (Datta et al., 2024); o fator determinante, portanto, é a arquitetura molecular (Lebrun; El Mokdad; et al., 2022). O Apêndice 25 descreve detalhadamente a avaliação do pH e interação eletrostática com a carga iônica dos surfactantes.

Considerando essa estabilidade de cargas, o monitoramento rigoroso da CE garantiu que o sistema operasse sob matriz iônica contínua e invariável (flutuações irrelevantes $<5\mu\text{S}/\text{cm}$). O controle da CE é termodinamicamente necessária para a interpretação dos ensaios: assegura que a força iônica e o comprimento de Debye, a espessura da dupla camada elétrica ao redor das cabeças dos surfactantes, não sofreram contrações induzidas por excesso de contrações (Israelachvili, 2011). Ao estabilizar a condutividade e o pH simultaneamente, descartou-se a interferência de instabilidades eletrostáticas ou o adensamento artificial de micelas no empacotamento interfacial (Zhang et al., 2013). Consequentemente, atesta-se que as amplas diferenças na capacidade inibitória observadas entre os tratamentos derivam exclusivamente de suas arquiteturas moleculares topológicas (a linearidade cristalina de bloqueio do SDS em contraposição à “porosidade estérica” permeável dos biossurfactantes), eliminando variáveis iônicas desnecessárias na modulação térmica da transferência de massa.

Apoiada de forma irrefutável pelas evidências estatísticas e pelas regressões negativas no espaço adimensional (Figura 8), onde aumentos fracionários na resistência viscosa do Sc correlacionam-se com as flutuações do fator de bloqueio α , a física interfacial obedece estritamente às limitações da estrutura de Sherwood. A transição dos limites teóricos para $[\text{Sc}]^{-1/2}$ e $[\text{Sc}]^{-2/3}$ é demonstrada no Apêndice B8. Sob a influência da cinética da baixa viscosidade, as diferenças topológicas determinam a escala da depleção de oxigênio do sistema: os químicos sintéticos (SDS e LABSA) alinham facilmente suas cadeias hidrofóbicas lineares, propiciando um empacotamento denso que forma um filme inelástico impenetrável (“Efeito Barreira”) (Lebrun; Benaissa; et al., 2022; Rosso; Huo; Stenstrom, 2006).

Em contrapartida, as massivas cabeças tridimensionais de sacarídeos dos biossurfactantes (RHEANCE® One e REWOFORM® SL ONE) sofrem com repulsão e severo impedimento estérico. Essa arquitetura expandida impede a compactação ideal da monocamada, restando uma indispensável “porosidade estérica” que atenua consideravelmente a resistência à difusão (Datta et al., 2024; Jimoh; Lin, 2019). Essa diferenciação visual e

analítica atesta porque efluentes contendo compostos biológicos mantêm eficiências estatisticamente superiores mesmo sob as condições de choque térmico, em forte contraste com a anoxia imposta pelos petroquímicos.

Os químicos SDS e LABSA ($pK_a < 2,0$) estiveram totalmente dissociados, mas a linearidade de suas caudas propiciou um empacotamento denso e filmes rígidos altamente bloqueadores (Ferreira et al., 2020; García-Abuín et al., 2013). Em contraste, o biossurfactante RHEANCE® One ($pK_a \approx 5,5-5,6$), amplamente aniônico, gerou uma cobertura expandida e menos restritiva devido ao severo impedimento estérico de suas grandes cabeças hidratadas de ramnose (Pornsunthorntawee; Chavadej; Rujiravanit, 2009; Wang; Mulligan, 2004). O REWOFERM® SL ONE operou sob um sistema misto singular (aproximadamente 40% lactônico não-iônico e 60% ácido aniônico, $pK_a \approx 5,0-6,0$) (Jiménez-Peñalver et al., 2020; Claus; Van Bogaert, 2017; Hirata et al., 2009).

A intercalação dessas moléculas atenuou a repulsão e otimizou o empacotamento (Rosen; Hua, 1982), que pode explicar sua supressão de massa ser superior à do RHEANCE® One, mas ainda assim inferior à dos compostos químicos devido à barreira imposta pelas volumosas cabeças de soforose (Gaur et al., 2020).

A temperatura da fase líquida é crítica para a transferência de massa, afetando difusividade, v e saturação (C_s) (Chukwuma; Ugbebor; Ugwoha, 2023; Ferreira et al., 2022; Ahmia et al., 2019), motivo pelo qual os valores de k_2 foram padronizados para $k_{2,20}$ via equação de Arrhenius (Al-Zubaidi et al., 2024).

Centralmente, observou-se que a inibição por surfactantes foi consistentemente mais pronunciada a 27°C do que a 20°C; exemplificando com SDS a 2 mg L⁻¹, a redução do k_2 frente ao controle saltou de 1,89% a 20°C e para 26,52% a 27°C. Tal intensificação atrela-se à cinética de adsorção: a temperatura elevada aumenta a energia cinética e mobilidade molecular, acelerando a adsorção interfacial (Farajzadeh; Krastev; Zitha, 2008) e criando rapidamente uma barreira mais densa e rígida que suprime a renovação superficial (Bai et al., 2024; Ferreira et al., 2020), impacto negativo que predomina sobre o aumento da difusividade intrínseca do oxigênio.

4.4.3. Análise dos Efeitos da Fase Gasosa

Estudos anteriores estabelecem que o impacto da temperatura do ar sobre k_2 ou k_L ocorre de forma indireta, mediado pelo balanço térmico com o corpo d'água que altera propriedades físico-químicas como viscosidade e difusão molecular (Chukwuma; Ugbebor; Ugwoha, 2023; Lee; Saylor, 2010). Entretanto, a temperatura do ar exerce influência direta

sobre a C_s , sendo que flutuações neste parâmetro afetam consideravelmente a taxa de solução e exigem controle rigoroso para consistência dos resultados. De modo análogo, a UR não afeta diretamente os coeficientes, mas impacta a C_s (Adeney; Becker, 1919); mecanismo explicado pela Lei das Pressões Parciais de Dalton e Lei de Henry, onde o aumento da umidade eleva a pressão de vapor e reduz a pressão parcial de oxigênio disponível, fator também considerado relevante em estudos de evaporação (Anikiev et al., 1988).

Neste contexto experimental, a temperatura e umidade do ar são classificadas rigorosamente como variáveis de controle monitoradas ou parâmetros de contorno, uma vez que não foram manipuladas propositalmente como fatores de tratamento (ao contrário da T). Embora o uso de climatização (ar-condicionado) tenha visado a estabilidade, as flutuações naturais registradas no datalogger impedem sua designação como constantes puras, atuando, portanto, como covariáveis ambientais que validam a estabilidade do experimento e explicam a variância residual, sem constituir o foco da investigação de causalidade no modelo ANCOVA.

4.4.4. Identificação de Sumidouros Físicos

A análise da Apêndice B17 indica uma discrepância sistemática onde valores experimentais de C_s são inferiores aos teóricos de Pöpel (1979), com desvios de -13% a -15% a 20°C e -6% a -11% a 27°C (exceto SDS, aproximadamente -3%). Essa subestimação não indica erro de calibração, mas evidencia “sumidouros físicos de oxigênio” decorrentes da recirculação (Ferreira *et al.*, 2022): a sucção da bomba gera pressões subatmosféricas que, pela Lei de Henry, reduzem a solubilidade e induzem dessorção ou cavitação incipiente, causando perda de massa via escape de microbolhas (Harano *et al.*, 2018).

Tal fenômeno valida a regressão não linear para estimar C_s simultaneamente com k_2 ; a imposição de um valor teórico fixo assumiria uma força motriz ($C_s - C$) fisicamente inalcançável, forçando o algoritmo a reduzir artificialmente o k_2 para compensar o déficit. Tratar C_s como parâmetro ajustável captura a saturação real, isolando a cinética de transferência (k_2) dos artefatos de bombeamento e garantindo a consistência termodinâmica (Ferreira *et al.*, 2022).

A fundamentação matemática para essa estratégia reside na necessidade de substituir o balanço de massa clássico de primeira ordem da Equação de Streeter & Phelps por um modelo acoplado. Em sistemas com cavitação incipiente ou escape de gás, o reator passa a ser governado pela equação diferencial (Equação 61), na qual o k_3 representa o sumidouro físico constante (Gonçalves *et al.*, 2013). Ao tratar C_s como uma incógnita flutuante no ajuste de

curvas, o efeito deletério de k_3 é matematicamente absorvido e compensado pela assíntota da curva de saturação, impedindo que a taxa de perda mecânica de oxigênio seja erroneamente subtraída da capacidade real de k_2 do fluido contaminado, tornando este fenômeno sem efeito para o este estudo.

4.4.5. Implicações Práticas para a Modelagem da Qualidade da Água

Os resultados impactam diretamente a modelagem da qualidade da água em rios poluídos (Aprilia; Effendi; Hariyadi, 2023; Chukwuma; Ugbebor; Ugwoha, 2023; Gonçalves; Esposto, 2019), uma vez que equações empíricas tradicionais para k_2 , como Streeter-Phelps (1925), falham frequentemente (Cox, 2003), com erros fora das condições originais (Gonçalves *et al.*, 2017), por dependerem apenas de parâmetros hidráulicos (Al-Saadi; Al-Zubaidi, 2025; Ferreira *et al.*, 2022).

Nossos dados demonstram que surfactantes, onipresentes em efluentes (Datta *et al.*, 2024; Fung *et al.*, 2023), constituem uma variável crítica negligenciada: a adição de apenas 1 mg L^{-1} de LABSA ou SDS reduziu o k_2 em mais de 20%. Ignorar essa redução superestima a capacidade de autodepuração (Ferreira *et al.*, 2020), permitindo cargas orgânicas excessivas que resultam em zonas anóxicas imprevistas e danos ecossistêmicos (Aprilia; Effendi; Hariyadi, 2023). Portanto, a gestão hídrica e o dimensionamento de tratamentos exigem a incorporação do tipo e concentração de surfactantes aos modelos (Bai *et al.*, 2024; Ferreira *et al.*, 2020), superando a dependência exclusiva da hidrodinâmica de água limpa (Al-Saadi; Al-Zubaidi, 2025; Chukwuma; Ugbebor; Ugwoha, 2023).

4.4.6. Aplicações Práticas em Engenharia Ambiental

A obtenção empírica direta dos fatores α comprova que a substituição de tensoativos químicos por biosurfactantes constitui uma estratégia de química verde com alto retorno operacional e ambiental (Datta *et al.*, 2024; van der Meer, 1992). A inibição observada a 27°C , que ocasionou a redução do fator α do SDS para 0,73 em contraposição ao α de 0,86 do RHEANCE® One, significa que sistemas poluídos por produtos sintéticos exigem um superdimensionamento da aeração muito maior para suprir a demanda de oxigênio em comparação aos sistemas sob contaminação de matriz biológica.

As implicações práticas destes achados são substanciais: para estações de tratamento, a identificação do tipo de surfactante é crítica para dimensionar sistemas de aeração, que representam a maior parte do consumo energético, visto que estimativas imprecisas de transferência de massa levam a erros de projeto (Ahmia *et al.*, 2019). O uso industrial de

biossurfactantes pode mitigar impactos na eficiência energética da aeração, além de oferecer menor toxicidade e maior biodegradabilidade frente aos químicos (Datta *et al.*, 2024).

Em aquicultura e restauração de ecossistemas, onde surfactantes atuam como contaminantes ou manejo sanitário (Aprilia; Effendi; Hariyadi, 2023), a consideração da temperatura operacional é essencial para otimizar a oxigenação; nossos resultados sugerem que o controle térmico pode compensar parcialmente a inibição, consistente com a aceleração da difusão molecular e alterações na convecção térmica descritas na literatura (Lee; Saylor, 2010).

4.4.7. Limitações e Pesquisas Futuras

Apesar dos resultados robustos, este estudo possui limitações inerentes, sendo a principal o uso de água potável. Embora caracterizada, a “água de torneira” pode conter impurezas não monitoradas que interagem com surfactantes, influenciando os resultados (Averkina *et al.*, 2017). Enquanto a maioria das investigações utiliza sistemas aquosos purificados para validação (Lebrun; El Mokdad; *et al.*, 2022; Averkina *et al.*, 2017), o impacto de substâncias reais é pouco documentado (Ahmia *et al.*, 2019), e modelos CFD, eficazes em água, falham significativamente em fases líquidas orgânicas (Ertekin *et al.*, 2021). Além disso, o estudo manteve condições hidrodinâmicas constantes, simplificando a variabilidade de rios naturais (Al-Saadi; Al-Zubaidi, 2025), e avaliou apenas surfactantes isolados, diferindo de efluentes reais que contêm misturas complexas (Ahmia *et al.*, 2019).

Com base nessas limitações, duas direções para pesquisas futuras são propostas:

1. Realizar estudos comparativos utilizando água purificada (deionizada ou destilada) para estabelecer uma linha de base “limpa”, como realizado por Bai et al. (2024), Bai et al. (2023) e Ahmia et al. (2019), permitindo isolar o efeito intrínseco de cada surfactante, eliminando fatores de incerteza de caracterização da água potável e fortalecendo a validade interna.
2. Simular condições reais onde a presença de contaminantes afeta drasticamente a hidrodinâmica e a transferência de massa, priorizando as matrizes “águas naturais”, adotada por Jimenez et al. (2014).
3. Focar na avaliação de misturas de diferentes classes de surfactantes (e.g., aniônicos com não iônicos, ou químicos com biossurfactantes) em concentrações ambientalmente relevantes que permitiria simular efluentes complexos de forma realista e desenvolver modelos de k_2 mais precisos para rios poluídos (Lebrun *et al.*, 2025; Ahmia *et al.*, 2019).
4. Aprofundar o entendimento sobre como os surfactantes alteram os mecanismos físicos de transferência de massa. Sugere-se combinar a medição de k_2 com técnicas avançadas

de caracterização da turbulência na interface, como a PIV ou simulações de CFD (Kouzbour *et al.*, 2023; Ertekin *et al.*, 2021), permitindo quantificar a supressão de vórtices e a intensidade do Efeito Marangoni sob variadas condições.

4.5. CONCLUSÃO

Este estudo analisou a complexa interdependência entre a natureza dos surfactantes (químicos: SDS, LABSA; biosurfactantes: RHEANCE® One, REWOFORM® SL ONE), suas concentrações (1 mg L^{-1} e 2 mg L^{-1}) e a temperatura (20°C e 27°C) sobre o k_{20} , utilizando experimentos fatoriais em canal hidráulico.

A análise (ANCOVA) mostrou uma interação crítica onde a temperatura atua como um modulador térmico que reverte o efeito da concentração: A 20°C , o aumento da concentração (de 1 mg L^{-1} para 2 mg L^{-1}) elevou o k_{20} para os químicos (significativo para SDS, limítrofe para LABSA), sugerindo que mecanismos como o Efeito Marangoni superam o efeito de barreira interfacial. A 27°C o efeito inverteu-se, com o aumento da concentração reduzindo significativamente o k_{20} para todos os surfactantes, indicando que a maior mobilidade molecular favorece a formação de um filme interfacial mais denso e rígido, suprimindo a renovação superficial.

Comparativamente, os biosurfactantes foram consistentemente menos inibitórios que os químicos, devido às suas estruturas moleculares complexas que dificultam a formação de filmes rígidos; o RHEANCE® One (20°C , 2 mg L^{-1}) chegou a superar o controle.

Conclui-se que os modelos tradicionais de qualidade da água, baseados apenas em parâmetros hidráulicos, são inadequados. A negligência desses efeitos interativos leva à superestimação da capacidade de autodepuração, especialmente em águas mais quentes. Para uma modelagem robusta, é imperativo incorporar esses fatores. Pesquisas futuras devem focar em misturas de surfactantes e no uso de PIV para quantificar a supressão de vórtices e o Efeito Marangoni.

INFORMAÇÕES DE APOIO

As informações complementares podem ser consultadas nos Apêndices B1 a B25, no diretório “Apêndice B”, disponível em [OSF | Tese de doutorado PPGCiamb/UFG](#).

REFERÊNCIAS

ADENEY; BECKER. spheric Nitrogen and Oxygen by Water. Part 1. By. **Roy. Dubl. Soc.**, [S.l.], v. 38, n. 225, p. 317–337, set. 1919.

AHMIA; IDOUHAR, M.; WONGWAILKIT, K.; DIETRICH, N.; HÉBRARD, G. Impact of Cellulose and Surfactants on Mass Transfer of Bubble Columns. **Chemical Engineering & Technology**, [S.l.], v. 42, n. 11, p. 2465–2475, nov. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ceat.201800620>.

AL-SAADI, B. J. M.; AL-ZUBAIDI, H. A. M. Reaeration Coefficient Empirical Equation Selection for Water Quality Modeling in Surface Waterbodies: An Integrated Numerical-Modeling-Based Technique with Field Case Study. **Limnological Review**, [S.l.], v. 25, n. 2, p. 15, 25 abr. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/limnolrev25020015>.

ALVES, S. S.; ORVALHO, S. P.; VASCONCELOS, J. M. T. Effect of bubble contamination on rise velocity and mass transfer. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 60, n. 1, p. 1–9, jan. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.07.053>.

AL-ZUBAIDI, H. A. M.; NAJE, A. S.; AL-RIDAH, Z. A.; CHELLIAPAN, S.; SOPIAN, K. Numerical Modeling of Reaeration Coefficient for Lakes: A Case Study of Sawa Lake, Iraq. **Ecological Engineering & Environmental Technology**, [S.l.], v. 25, n. 5, p. 145–153, 1 maio 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.12912/27197050/185312>.

ANIKIEV, V. V.; MISHUKOV, V. F.; MOISEEVSKY, G. N.; TKALIN, A. V. The effect of oil films on water evaporation and oxygen content in sea water. **GeoJournal**, [S.l.], v. 16, n. 1, p. 19–24, jan. 1988. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02626367>.

APRILIA, M.; EFFENDI, H.; HARIYADI, S. Spatial and temporal distribution of dissolved oxygen in the Ciliwung River, DKI Jakarta Province. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, [S.l.], v. 1260, n. 1, p. 012017, 1 nov. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1260/1/012017>.

ASHER, W. E.; KARLE, L. M.; HIGGINS, B. J. On the differences between bubble-mediated air-water transfer in freshwater and seawater. **Journal of Marine Research**, [S.l.], v. 55, n. 5, p. 813–845, 1 set. 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1357/0022240973224210>.

AVERKINA, A. S.; KAZAKOV, D. A.; ASNIN, L. D.; KACZMARSKI, K.; KROL, G.; VOL'KHIN, V. V. New insights on oxygen absorption in unsparged stirred vessels. **Heat and Mass Transfer**, [S.l.], v. 53, n. 6, p. 1971–1982, jun. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00231-016-1959-2>.

BAI; LIU, Z.; LIU, Z.; HE, C.; FAN, Z.; YUAN, M. Effect of surfactant frequently used in soil flushing on oxygen mass transfer in micro-nano-bubble aeration system. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [S.l.], v. 67, p. 174–181, mar. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2023.11.009>.

BAI, M.; LIU, Z.; ZHAN, L.; FAN, Z.; YUAN, M.; LIU, Z. Effect of Chemical Agents on the Diffusion Behavior of Oxygen in Groundwater Under Combined Remediation Technique of Air Sparging and Soil Flushing. **Water, Air, & Soil Pollution**, [S.l.], v. 234, n. 11, p. 680, nov. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06707-9>.

BERGMAN, T. L.; INCROPERA, F. P. (org.). **Fundamentals of heat and mass transfer**. 7th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2014. 1048 p.

CHUKWUMA, A. N.; UGBEBOR, J.; UGWOHA, E. Modeling of re-aeration coefficient For Nkisa River, Egbema, Rivers State, Nigeria. **Water Practice & Technology**, [S.l.], p. wpt2023229, 22 dez. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/wpt.2023.229>.

CLAUS, S.; VAN BOGAERT, I. Sophorolipid production by yeasts: a critical review of the literature and suggestions for future research. **APPLIED MICROBIOLOGY AND BIOTECHNOLOGY**, [S.l.], v. 101, n. 21, p. 7811–7821, nov. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00253-017-8519-7>.

COSTA, D.; GONÇALVES, J.; PORTO, R.; GIORGETTI, M. Modelo semi-empírico para obtenção do coeficiente de reoxigenação superficial em canais hidráulicos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, [S.l.], v. 20, n. 1, p. 16–23, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.21168/rbrh.v20n1.p16-23>.

COX, B. A review of dissolved oxygen modelling techniques for lowland rivers. **The Science of The Total Environment**, [S.l.], v. 314–316, p. 303–334, 1 out. 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00062-7](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00062-7).

DANCKWERTS, P. V. Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption. **INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY**, [S.l.], v. 43, n. 6, p. 1460–1467, 1951.

DATTA, D.; GHOSH, S.; KUMAR, S.; GANGOLA, S.; MAJUMDAR, B.; SAHA, R.; MAZUMDAR, S. P.; SINGH, S. V.; KAR, G. Microbial biosurfactants: Multifarious applications in sustainable agriculture. **Microbiological Research**, [S.l.], v. 279, p. 127551, fev. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micres.2023.127551>.

ERTEKIN, E.; KAVANAGH, J. M.; FLETCHER, D. F.; MCCLURE, D. D. Validation studies to assist in the development of scale and system independent CFD models for industrial bubble columns. **Chemical Engineering Research and Design**, [S.l.], v. 171, p. 1–12, jul. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.04.023>.

FARAJZADEH, R.; KRASDEV, R.; ZITHA, P. L. J. Foam film permeability: Theory and experiment. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S.l.], v. 137, n. 1, p. 27–44, fev. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.08.002>.

FERREIRA, M. S.; DA LUZ, M. S.; SILVEIRA, A.; PINHEIRO, H. D.; GONÇALVES, J. C. D. S. I. Evaluation of dissolved oxygen sinks in water-stirring setups used in reaeration experiments. **Water Science and Technology**, [S.l.], v. 85, n. 7, p. 2265–2276, 1 abr. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/wst.2022.081>.

FERREIRA; OLIVEIRA, R. V. D.; URZÊDO, L. E. D. S.; LOPES JÚNIOR, G. B.; GONÇALVES, J. C. D. S. I. Estimativa do coeficiente de transferência de massa de oxigênio com o uso da técnica das sondas solúveis flutuantes: um estudo de laboratório. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S.l.], v. 24, n. 2, p. 391–402, abr. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1413-41522019173205>.

FERREIRA; SOEIRA, T. V. R.; FERREIRA, D. C.; LUZ, M. S. D.; POLETO, C.; GONÇALVES, J. C. D. S. I. The effect of SDS surfactant on surface reaeration coefficient: a laboratory scale approach. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, [S.l.], v. 15, n. 4, p. 1, 23 jul. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2536>.

FORTESCUE, G. E.; PEARSON, J. R. A. On gas absorption into a turbulent liquid. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 22, n. 9, p. 1163–1176, set. 1967. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(67\)80183-0](https://doi.org/10.1016/0009-2509(67)80183-0).

FUNG, K. C. L.; DORNELLES, H. S.; VARESCHE, M. B. A.; GUTIERREZ, T. From Wastewater Treatment Plants to the Oceans: A Review on Synthetic Chemical Surfactants (SCSs) and Perspectives on Marine-Safe Biosurfactants. **Sustainability**, [S.l.], v. 15, n. 14, p. 11436, 24 jul. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/su151411436>.

GARCÍA-ABUÍN, A.; GÓMEZ-DÍAZ, D.; LOSADA, M.; NAVAZA, J. M. Oxygen absorption in polymer+surfactant aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 225, p. 76–83, jun. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.067>.

GAUR, V.; TRIPATHI, V.; GUPTA, P.; DHIMAN, N.; REGAR, R.; GAUTAM, K.; SRIVASTAVA, J.; PATNAIK, S.; PATEL, D.; MANICKAM, N. Rhamnolipids from *Planococcus* spp. and their mechanism of action against pathogenic bacteria. **BIORESOURCE TECHNOLOGY**, [S.l.], v. 307, jul. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123206>.

GÓMEZ-DÍAZ, D.; NAVAZA, J. M.; SANJURJO, B. Gas–Liquid Interfacial Area in the Presence of Different Chain Length Surfactants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.l.], v. 48, n. 12, p. 5894–5900, 17 jun. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie900205q>.

GONÇALVES; ESPOSTO, M. S. Water quality modeling of the São Joaquim stream, Brazil. **Ciência e Natura**, [S.l.], p. e14, 16 jul. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.5902/2179460X35540>.

GONÇALVES, J.; COSTA, D.; SILVEIRA, A.; GIORGETTI, M. Reoxigenação Superficial e Sumidouro Físico de Oxigênio Dissolvido em um Tanque Agitado por Jatos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, [S.l.], v. 18, n. 3, p. 231–240, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.21168/rbrh.v18n3.p231-240>.

GONÇALVES; SILVEIRA; LOPES, G. B. L.; LUZ, M. S. D.; SIMÕES, A. L. A. Reaeration Coefficient Estimate: New Parameter for Predictive Equations. **Water, Air, & Soil Pollution**, [S.l.], v. 228, n. 8, p. 307, ago. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3491-5>.

GUALTIERI, C.; GUALTIERI, P.; DORIA, G. P. Dimensional Analysis of Reaeration Rate in Streams. **Journal of Environmental Engineering**, [S.l.], v. 128, n. 1, p. 12–18, jan. 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2002\)128:1\(12\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:1(12)).

HARANO, F. K. F.; FERREIRA, M. D. S.; MATEUS, M. V.; FERREIRA, D. C.; GONÇALVES, J. C. D. S. I. Reaeration and oxygen dissipation into a circular hydraulic channel: experimental and dimensionless approach. **RBRH**, [S.l.], v. 23, n. 0, 16 abr. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1590/2318-0331.231820170138>. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2318-03312018000100208&lng=en&tlng=en. Acesso em: 7 set. 2025.

HASEGAWA, Y.; KASAGI, N. Systematic analysis of high Schmidt number turbulent mass transfer across clean, contaminated and solid interfaces. **International Journal of Heat and**

Fluid Flow, [S.l.], v. 29, p. 765–773, 2008. Disponível em: <https://doi.org/0.1016/j.ijheatfluidflow.2008.03.002>.

HIGBIE, R. The Rate of Absorption of a Pure Gas into Still Liquid during Short Periods of Exposure,. **American Institute of Chemical Engineers**, [S.l.], 1935.

HIRATA, Y.; RYU, M.; ODA, Y.; IGARASHI, K.; NAGATSUKA, A.; FURUTA, T.; SUGIURA, M. Novel characteristics of sophorolipids, yeast glycolipid biosurfactants, as biodegradable low-foaming surfactants. **JOURNAL OF BIOSCIENCE AND BIOENGINEERING**, [S.l.], v. 108, n. 2, p. 142–146, ago. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2009.03.012>.

ISRAELACHVILI. **Intermolecular and Surface Forces**. [S.l.]: Academic Press is an imprint of Elsevier, 2011.

JAMNONGWONG, M.; LOUBIERE, K.; DIETRICH, N.; HÉBRARD, G. Experimental study of oxygen diffusion coefficients in clean water containing salt, glucose or surfactant: Consequences on the liquid-side mass transfer coefficients. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 165, n. 3, p. 758–768, dez. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.09.040>.

JHA, R.; OJHA, C. S. P.; BHATIA, K. K. S. Refinement of predictive reaeration equations for a typical Indian river. **Hydrological Processes**, [S.l.], v. 15, n. 6, p. 1047–1060, 30 abr. 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/hyp.177>.

JIMENEZ, M.; DIETRICH, N.; GRACE, J. R.; HÉBRARD, G. Oxygen mass transfer and hydrodynamic behaviour in wastewater: Determination of local impact of surfactants by visualization techniques. **Water Research**, [S.l.], v. 58, p. 111–121, jul. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.03.065>.

JIMÉNEZ-PENÁLVER, P.; KOH, A.; GROSS, R.; GEA, T.; FONT, X. Biosurfactants from Waste: Structures and Interfacial Properties of Sophorolipids Produced from a Residual Oil Cake. **JOURNAL OF SURFACTANTS AND DETERGENTS**, [S.l.], v. 23, n. 2, p. 481–486, mar. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jsde.12366>.

JIMOH, A. A. I.; LIN, J. Biosurfactant: A new frontier for greener technology and environmental sustainability. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.l.], v. 184, p. 109607, nov. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109607>.

KOUZBOUR, S.; MANISCALCO, F.; BUFFO, A.; VANNI, M.; GRAU, F. X.; GOURICH, B.; STIRIBA, Y. Effects of SDS surface-active agents on hydrodynamics and oxygen mass transfer in a square bubble column reactor: Experimental and CFD modeling study. **International Journal of Multiphase Flow**, [S.l.], v. 165, p. 104486, ago. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2023.104486>.

LEBRUN, G.; BENAÏSSA, S.; LE MEN, C.; PIMIENTA, V.; HÉBRARD, G.; DIETRICH, N. Effect of surfactant lengths on gas-liquid oxygen mass transfer from a single rising bubble. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 247, p. 117102, jan. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.117102>.

LEBRUN, G.; CLERGERIE, N.; HÉBRARD, G.; DIETRICH, N. Modeling oxygen mass transfer in surfactant solutions considering hydrodynamics and physico-chemical phenomena.

Chemical Engineering Science, [S.l.], v. 304, p. 121076, fev. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.121076>.

LEBRUN, G.; EL MOKDAD, B.; LE MEN, C.; PIMIENTA, V.; COUDRET, C.; ROUX, C.; HÉBRARD, G.; DIETRICH, N. Luminescent probe synthesis for oxygen visualization technique: Application to the effect of surfactant structure on oxygen mass transfer. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 260, p. 117921, out. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117921>.

LEE, R. J.; SAYLOR, J. R. The effect of a surfactant monolayer on oxygen transfer across an air/water interface during mixed convection. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, [S.l.], v. 53, n. 17–18, p. 3405–3413, ago. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.03.037>.

LIU, X.; FU, X.; HU, X.; ZHANG, B.; LIU, Y.; FENG, D. Impact of hydrodynamic factors on atmospheric reaeration based on dynamic reaeration coefficient model. **Physics of Fluids**, [S.l.], v. 37, n. 3, p. 036629, 1 mar. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/5.0263332>.

MARANGONI, C. Ueber die Ausbreitung der Tropfen einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer anderen. **Annalen der Physik**, [S.l.], v. 219, n. 7, p. 337–354, jan. 1871. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/andp.18712190702>.

MCCLURE, D. D.; LAMY, M.; BLACK, L.; KAVANAGH, J. M.; BARTON, G. W. An experimental investigation into the behaviour of antifoaming agents. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 160, p. 269–274, mar. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.11.033>.

PÖPEL, I. H. J. **AERATION AND GAS TRANSFER**. [S.l.]: Delft University of Technology. Department of Civil Engineering; Division of Sanitary Engineering, Delft, 1979.

PORNSUNTHORNTAWEE, O.; CHAVADEJ, S.; RUJIRAVANIT, R. Solution properties and vesicle formation of rhamnolipid biosurfactants produced by *Pseudomonas aeruginosa* SP4. **COLLOIDS AND SURFACES B-BIOINTERFACES**, [S.l.], v. 72, n. 1, p. 6–15, 1 ago. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.03.006>.

PUJOL-RIGOL, S.; FERNÁNDEZ, D.; CASALS, M. A Systematic Review and Comparative Study of R Packages for Ordinal Response Regression Models. **WIREs Computational Statistics**, [S.l.], v. 17, n. 2, p. e70025, jun. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/wics.70025>.

ROSEN, MJ; HUA, X. SURFACE CONCENTRATIONS AND MOLECULAR-INTERACTIONS IN BINARY-MIXTURES OF SURFACTANTS. **JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE**, [S.l.], v. 86, n. 1, p. 164–172, 1982. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(82\)90052-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90052-2).

ROSSO, D.; HUO, D. L.; STENSTROM, M. K. Effects of interfacial surfactant contamination on bubble gas transfer. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 61, n. 16, p. 5500–5514, ago. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.04.018>.

ROSSO, D.; STENSTROM, M. K. Surfactant effects on α -factors in aeration systems. **Water Research**, [S.l.], v. 40, n. 7, p. 1397–1404, abr. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.01.044>.

STREETER, H. W.; PHELPS, E. B. ID. FACTORS CONCERNED IN THE PHENOMENA OF OXIDATION AND REAERATION. **PUBLIC HEALTH BULLETIN**, [S.l.], n. 146, p. 1–75, fev. 1925.

VAN DER MEER, A. B. GAS/LIQUID MASS TRANSFER IN A FOUR-PHASE STIRRED FERMENTOR: EFFECTS OF ORGANIC PHASE HOLD-UP AND SURFACTANT CONCENTRATION. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 47, n. 9–11, p. 2369–2374, 1992.

WANG, S.; MULLIGAN, C. Rhamnolipid foam enhanced remediation of cadmium and nickel contaminated soil. **WATER AIR AND SOIL POLLUTION**, [S.l.], v. 157, n. 1–4, p. 315–330, set. 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/B:WATE.0000038904.91977.f0>.

ZHANG, S.; WANG, D.; BU, F.; ZHANG, X.; FAN, P. Gas–liquid mass transfer in the presence of ionic surfactant: effect of counter-ions and interfacial turbulence. **Surface and Interface Analysis**, [S.l.], v. 45, n. 7, p. 1152–1157, jul. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/sia.5242>.

CAPÍTULO 5 – ANÁLISE LONGITUDINAL DA HIDRODINÂMICA E VARIABILIDADE FÍSICO-QUÍMICA EM CANAIS HIDRÁULICOS SOB REGIME DE TRANSIÇÃO³

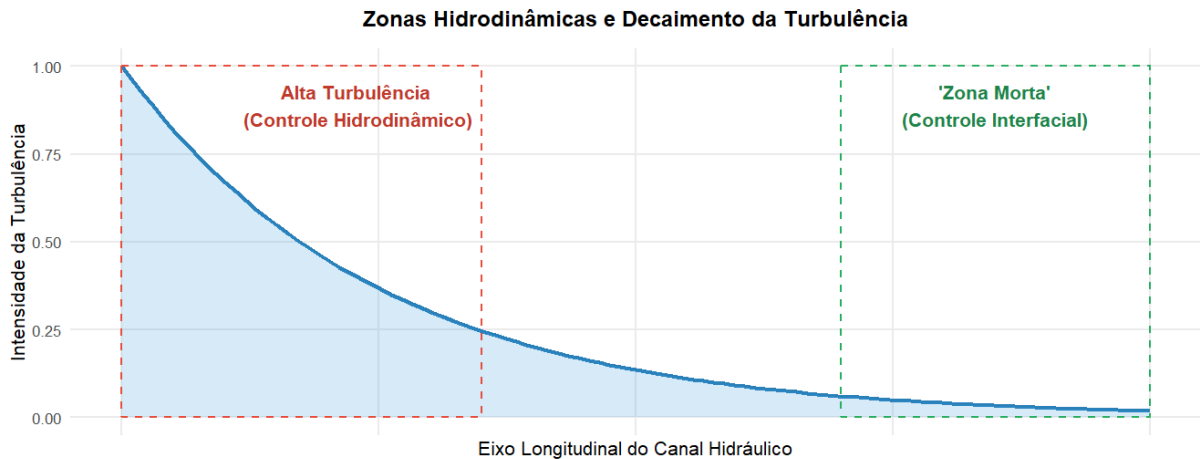
RESUMO

A engenharia sanitária historicamente utiliza modelos de qualidade da água que pressupõem homogeneidade hidrodinâmica, agregando variáveis em coeficientes médios globais. No entanto, em regimes de transição, essa abordagem pode negligenciar fenômenos físicos críticos, como o decaimento da turbulência. Este estudo propõe uma análise zonal mecanicista através do reprocessamento de dados experimentais de OD obtidos na presença de surfactantes sintetizados química e biologicamente. Aplicando a teoria da turbulência de grade para mapear o k_2 ao longo do eixo longitudinal, os resultados indicam que o uso de médias globais oculta a alternância de mecanismos de controle interfacial, especificamente a competição entre a “Convecção de Marangoni” e o “Efeito Barreira”. A análise zonal evidencia que “zonas mortas” de baixa turbulência podem apresentar alta reaeração a aproximadamente 20°C devido à estabilidade das células de convecção, enquanto a aproximadamente 27°C predomina o bloqueio físico. Adicionalmente, demonstra-se que a estrutura molecular dos biossurfactantes confere uma “porosidade estérica” à interface gás-líquido, mantendo uma permeabilidade residual superior à dos surfactantes químicos lineares nas zonas de dissipação viscosa, desafiando as premissas tradicionais de modelagem de qualidade da água com profundas implicações para a gestão de recursos hídricos. O estudo propõe um modelo empírico integrado para corrigir o viés de superestimativa apontado pelas previsões clássicas. A nova formulação acopla o decaimento espacial da turbulência ($e^{-\lambda x}$) ao rigor termodinâmico de um fator de correção reológica (ψ_{surf}), baseado no Número de Sherwood correlacionado, fornecendo uma ferramenta matemática precisa e segura para dimensionar a capacidade de autodepuração em ecossistemas de transição impactados por tensoativos.

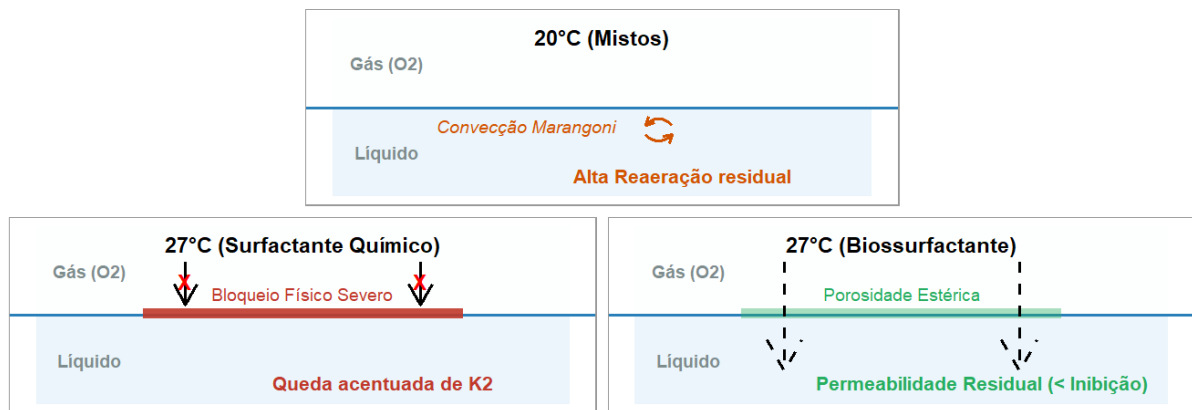
Palavras-chave: Fator de correção reológica; isoterma de Frumkin; química verde

³ Artigo para submissão

RESUMO GRÁFICO



Competição Interfacial (Marangoni vs. Bloqueio Estérico)



SÍNTESE

- A substituição de médias globais pela modelagem zonal comprova que a adoção de coeficientes de reaeração médios em modelos clássicos mascara a física real do escoamento.
- O decaimento da turbulência na região de estagnação indica redução significativa da velocidade inercial e relaminarização da entrada para a saída do canal e controle da hidrodinâmica por forças de σ .
- A identificação do Mecanismo de Transição Térmica é comprovada pelo modelo ANCOVA no qual a temperatura atua invertendo o mecanismo de interface gás-líquido. A 20°C a adição química aumenta a reaeração, mas a elevação para 27°C causa uma significativa degradação e impedimento acentuado na transferência de oxigênio.
- A “Porosidade Estérica” dos biossurfactantes indica estruturas volumosas que, diferente dos surfactantes químicos (SDS) que impõem um adensamento mais acentuado e bloqueiam a interface gás-líquido, promovem “vacâncias estéricas”, permitindo uma permeabilidade residual ao gás superior na superfície.

- O aquecimento das águas intensifica o “Efeito Barreira” dos contaminantes químicos, criando um cenário de grave condição de anoxia hídrica. A transição para a química verde (biossurfactantes) funciona, portanto, como uma ferramenta tecnológica vital de engenharia e preservação ambiental.

5.1. INTRODUÇÃO

A engenharia sanitária e ambiental historicamente apoiou-se em modelos de qualidade da água, como o clássico modelo de Streeter-Phelps, que pressupõem uma homogeneidade hidrodinâmica ao longo de trechos de rios ou canais experimentais. Estes modelos assumem que parâmetros hidrodinâmicos macroscópicos como velocidade média, profundidade e declividade podem ser agregados em um único k_2 representativo para todo o volume de controle.

Embora esta abordagem tenha sido expandida através de consagradas equações empíricas e semiempíricas, atraentes pela sua simplicidade operacional, como por exemplo os clássicos modelos de O'Connor e Dobbins (1958), Churchill et al. (1962) e Owens et al. (1964), a literatura tem apontado que a dependência exclusiva de variáveis globais pode resultar em erros de estimativa (Gualtieri; Gualtieri; Doria, 2002; Jha; Ojha; Bhatia, 2001).

Recentemente, Al-Saadi & Al-Zubaidi (2025) observaram variações consideráveis nos erros estatísticos ao comparar equações empíricas com dados de campo, reforçando que a adoção de parâmetros médios ignora a complexidade da transferência de massa interfacial. O viés torna-se ainda mais crítico em canais rasos ou corpos hídricos sob a influência de surfactantes, onde tais modelos superestimam ou subestimam criticamente a capacidade de aeração por negligenciarem as interações físico-químicas na interface ar-água e as variações não lineares da turbulência (Lebrun *et al.*, 2025; Ferreira; Jordão; *et al.*, 2020). Esta limitação exige modelos dinâmicos que capturem a variabilidade espaço-temporal do OD, integrando variáveis hidrodinâmicas e de temperatura para reduzir incertezas, conforme proposto por Liu et al. (2025).

Diferente de rios naturais, onde a turbulência é continuamente gerada pelo cisalhamento de fundo (Tseng; Tinoco, 2020), o escoamento em canais abertos com declividade nula ($S_0 = 0$) e paredes hidraulicamente lisas configura um sistema onde a produção de energia cinética turbulenta é significativamente menor que a taxa de dissipação viscosa. Neste cenário, a turbulência não é mantida por forças gravitacionais ao longo do percurso, mas sim introduzida como uma perturbação inicial na entrada, comportando-se como um campo em decaimento isotrópico à medida que se afasta da fonte geradora. Este fenômeno é descrito pela Teoria da

Turbulência de Grade (*grid turbulence*), validado analiticamente por estudos seminais de Fortescue & Pearson (1967) e Lamont & Scott (1970) que correlacionaram a dissipação de energia turbulenta com a distância da fonte, dinâmicas corroboradas por Janzen et al. (2010) e Wissink et al. (2017).

A taxa de transferência de massa na interface ar-água é governada pela dissipação de energia turbulenta e pela frequência de renovação por vórtices (Costa *et al.*, 2015). Em regimes de transição, o coeficiente de transferência é diretamente afetado pela hidrodinâmica local (Kouzbourov *et al.*, 2023, 2021), sendo a eficiência da reaeração influenciada de forma não linear pelas variações de profundidade e velocidade do escoamento (Liu *et al.*, 2025). Nesse sistema, a presença de surfactantes químicos e biosurfactantes adiciona complexidade, pois a interação dessas moléculas anfífilas com a interface depende da energia turbulenta local disponível para romper o filme superficial.

A presença destes compostos cria um efeito de barreira ou “capa estagnada” que aumenta a rigidez da interface e amortece vórtices, reduzindo o kL , fenômeno documentado por Rosso et al. (2006) e recentemente investigado por Ferreira, Soeira, et al. (2020), que confirmaram a redução do na presença de SDS em diferentes níveis de turbulência. A contaminação modifica a condição de contorno da superfície livre, inclusive por substâncias como ácidos húmicos que atuam como surfactantes redutores de transferência (Silva *et al.*, 2020). Bai et al. (2023) observaram que agentes químicos alteram o comportamento de difusão do oxigênio, corroborando a necessidade de considerar a interação físico-química na interface.

A aplicação de médias globais em canais sob regime de transição negligencia a fluidodinâmica da interface ar-água, demonstrando as limitações de modelos clássicos de qualidade da água, como o de Streeter & Phelps (1925). Ao agregarem parâmetros em coeficientes médios globais (k_2), esses modelos assumem uma homogeneidade irreal que mascara o decaimento espacial da turbulência e a complexa competição entre a “Convecção de Marangoni” e o “Efeito Barreira”, gerando previsões incorretas para águas lânticas ou poluídas.

Portanto, modelar um canal hidráulico de regime de transição com equações preditivas clássicas e contrastá-las com os dados experimentais torna-se uma etapa preparatória essencial. Com a intenção de suprir essa lacuna, este estudo propõe o desenvolvimento de um modelo hidrodinâmico-químico zonal que caracterize o acoplamento não linear entre turbulência, reologia dos surfactantes e regimes térmicos. O objetivo é mapear a temperatura como uma variável de controle térmico dos mecanismos interfaciais e caracterizar a “porosidade estérica” dos biosurfactantes, comprovando que o aumento anômalo da reaeração em baixas

temperaturas é uma resposta determinística à estabilidade das células de convecção em zonas de baixa energia.

Utilizando a modelagem zonal, o trabalho estabelece uma quebra de paradigma na engenharia sanitária e ambiental. Ao demonstrar que a “água parada” possui um modelador térmico e que a “porosidade estérica” dos biossurfactantes permite a permeabilidade ao oxigênio nas zonas mortas, a pesquisa fornece não apenas uma nova equação preditiva mais precisa, mas também uma estratégia vital de adaptação climática para preservar os corpos hídricos da depleção de oxigênio causada pelo aquecimento global e lançamento de esgotos.

5.2. MATERIAL E MÉTODOS

Este estudo consistiu em uma análise secundária e reprocessamento analítico dos dados experimentais brutos obtidos e analisados originalmente no Capítulo 4. O estudo primário realizou um experimento fatorial completo (Apêndice C1, Figura A) em canal hidráulico de recirculação com 3,0 m de comprimento (dimensões: $\approx 3,00$ m de comprimento x 0,10 m de largura; inclinação: 0°) (Apêndice C1, Figuras B e C), avaliando o k_2 global sob influência de surfactantes químicos (SDS e LABSA) e biossurfactantes (RHEANCE® One e REWOFORM® SL ONE). As condições de contorno originais, mantidas para esta análise, incluíram uma vazão constante ($Q = 0,190 \text{ L s}^{-1}$) e temperaturas controladas de aproximadamente 20°C e 27°C .

Enquanto o estudo anterior (Capítulo 4) focou na avaliação macroscópica e estatística dos efeitos globais (médias para todo o canal), a presente metodologia aplica uma discretização espacial aos dados de perfis de OD coletados ao longo do canal, estruturada para superar o viés de agregação dos modelos clássicos através de três abordagens analíticas específicas.

Primeiramente, para quantificar o viés de agregação, o método de balanço de massa global foi substituído pelo cálculo de coeficientes de transferência de massa locais (kL_i) para três seções hidrodinâmicas distintas (Entrada $\rightarrow 1/3$; $1/3 \rightarrow 2/3$; $2/3 \rightarrow$ Saída). Esta discretização permite comparar a média ponderada dos coeficientes locais com o valor global convencional (k_2), demonstrando matematicamente o erro introduzido pela suposição de homogeneidade em regimes de baixo Re .

A análise buscou mapear o limiar crítico de interação Marangoni-Barreira. Para isso, correlacionaram-se os valores locais de k_2 com os números adimensionais locais (Re local) e um indicador indireto do Ma baseado na concentração e temperatura, visando identificar o ponto de inflexão hidrodinâmico onde o mecanismo dominante de transferência de massa alterna da “Convecção de Marangoni” (que promove a reaeração em baixa energia) para o “Efeito Barreira” (que a inibe por bloqueio físico).

Por fim, estabeleceu-se uma comparação estrutural para caracterizar a “porosidade estérica” dos biossurfactantes. A análise avaliou o decaimento do k_2 ao longo do canal para biossurfactantes em contraposição aos surfactantes químicos, testando a hipótese de que o volume estérico dos grupos hidrofílicos (açúcares) mantém uma permeabilidade interfacial residual mesmo nas “zonas mortas” de saída, ao contrário do selamento interfacial promovido pelo SDS.

Com base nestes parâmetros, propõe-se um modelo empírico ajustado que incorpora um termo de decaimento espacial ($e^{-\lambda x}$) (Liu *et al.*, 2025; Janzen *et al.*, 2010) e um fator de correção reológica (ψ_{surf}) (Lebrun *et al.*, 2025; Kouzbourov *et al.*, 2023, 2021; Rosso; Huo; Stenstrom, 2006; Alves; Orvalho; Vasconcelos, 2005). A grande inovação científica desta abordagem reside no acoplamento inédito destas análises isoladas em uma única equação corretiva integrada, definida pela relação da Equação 66.

$$k_{2ajustado} = k_{2teórico} \cdot [e^{-\lambda x}] \cdot [\psi_{surf}] \quad (\text{Equação 66})$$

Conforme matematicamente detalhado no Apêndice C2, o termo de decaimento ($e^{-\lambda x}$) converte a mitigação da inércia do domínio temporal para o espacial via relações cinemáticas (Chapra, 2008), enquanto o fator reológico (ψ_{surf}) utiliza a isoterma termodinâmica de Frumkin (1925) acoplada ao Número de Sherwood (Bergman; Incropera, 2014) para equilibrar as forças de convecção mecânica contra o empacotamento da contaminação interfacial. Essa formulação corrige a dupla falha dos métodos clássicos em ambientes de transição: assumir que a turbulência permanece homogênea (Liu *et al.*, 2025) e pressupor que a película de água atua sempre como uma superfície livre e descontaminada (Alves; Orvalho; Vasconcelos, 2005).

Para capturar a variabilidade hidrodinâmica, o método de balanço de massa global ($C_{in} \rightarrow C_{out}$) do estudo do capítulo anterior foi substituído pelo Método de Estações Múltiplas. Essa segmentação é fundamental para reduzir as incertezas da não uniformidade dos parâmetros hidráulicos, embasando-se no rastreamento Lagrangiano (Chapra, 2008) e em aplicações em sistemas de múltiplos trechos (Haider; Ali; Haydar, 2013). A análise local para a redução de erros em equações preditivas corrobora diretamente as recomendações da técnica de equilíbrio distribuído de Jha *et al.* (2001). Adicionalmente, justifica-se a adoção do termo de decaimento espacial da turbulência ($e^{-\lambda x}$), amparada por Liu *et al.* (2025), que demonstraram que a turbulência superficial varia de forma não linear e que modelos dinâmicos superam as limitações das abordagens estáticas globais na predição de OD.

A coleta de dados de OD em quatro pontos (x_0, x_1, x_2 e x_3) viabilizou a segmentação do canal em três regiões hidrodinâmicas, detalhadas fisicamente no Apêndice C3: Zona 1 (alta

turbulência), Zona 2 (transição) e Zona 3 (baixa turbulência). Para cada trecho (Δx_i), o coeficiente local $k2_i$ é calculado a partir da resolução da equação de transporte unidimensional para um reator *plug-flow* com dispersão em estado quase-estacionário, expressa pela Equação 67 (Monteiro; Penner; Costa, 2022; Gonçalves *et al.*, 2013):

$$U_i \frac{dC}{dx} = k2_i \cdot (C_s - C) \quad (\text{Equação 67})$$

Onde U_i é a velocidade média local do trecho i . A equação pode ser integrada para obter a Equação 68 (Costa *et al.*, 2015; Queiroz; Matos; Sperling, 2015):

$$k2_i = \frac{U_i}{\Delta x} \ln \left(\frac{C_s - C_{entrada,i}}{C_s - C_{saida,i}} \right) \quad (\text{Equação 68})$$

A aplicação deste modelo cinético de primeira ordem para determinar em canais hidráulicos é amplamente validada. Gonçalves *et al.* (2013) e Costa *et al.* (2015) utilizam a forma integrada da equação modelo de Adeney & Becker (1919) para estimar coeficientes de transferência de massa em tanques agitados e canais de fundo deslizante, confirmando sua aplicabilidade para sistemas com controle hidrodinâmico. Ferreira *et al.* (2019) aplicam esta formulação para correlacionar a velocidade de dissolução de sondas com a reaeração, validando o uso da regressão não linear sobre esta base teórica.

Para corrigir efeitos de transientes térmicos ou de injeção, aplica-se o Rastreamento Lagrangiano com deslocamento temporal (*Time-Shift*). O fluxo de trabalho de quatro etapas do processamento (Sincronização, Deslocamento, Cálculo e Média) encontra-se detalhado no algoritmo computacional do Apêndice C3. O déficit a jusante é ajustado tal que $D_{d,ajustado}(t) = D_d(\tau + \tau_i)$, pareando a mesma parcela de fluido. Esta técnica é consistente com os princípios de modelagem de qualidade da água descritos por Chapra (2008) e aplicados em estudos de campo com traçadores gasosos por (Ferreira; Jordão; *et al.*, 2020), onde a correção do tempo de viagem é crucial para isolar os efeitos da reaeração das variações advectivas e dispersivas.

Técnicas refinadas são recomendadas para superar limitações do modelo de Streeter-Phelps, pois a precisão na estimativa de $k2$ depende da consideração adequada da hidrodinâmica local e de possíveis sumidouros físicos de oxigênio, muitas vezes negligenciados. Ferreira *et al.* (2022) demonstraram que desconsiderar sumidouros físicos em setups experimentais (como zonas de baixa pressão em bombas) pode superestimar o $k2$, propondo modelos corrigidos que se ajustam melhor aos dados experimentais. Gonçalves *et al.* (2013) corroboram essa necessidade, identificando que o modelo clássico falha em prever a concentração de saturação experimental em sistemas com recirculação intensa, exigindo termos de correção de primeira ordem. Técnicas avançadas como o uso de sondas solúveis flutuantes,

calibradas recentemente por Ferreira et al. (2019), têm demonstrado forte correlação entre a turbulência superficial e a transferência de massa, oferecendo alternativas robustas para validar modelos locais.

A comprovação da não influência destes sumidouros físicos é um aspecto metodológico fundamental para a validação da análise zonal. A dinâmica do sumidouro, causado por pressões subatmosféricas, é representada no balanço de massa pela Equação 61 (Ferreira *et al.*, 2022; Gonçalves *et al.*, 2013). A negligência do termo de perda mecânica (k_3) é conhecida por induzir a uma superestimação o k_2 (Gonçalves *et al.*, 2013). Entretanto, atesta-se a total não interferência do artefato mecânico sobre as dinâmicas interfaciais descobertas neste capítulo. A estratégia matemática adotada desde o Capítulo 4 para a obtenção dos coeficientes consistiu no uso de algoritmos de regressão não linear de mínimos quadrados que consideraram a C_s como um parâmetro flexível e ajustável, ao invés de um valor teórico fixo (Kotti; Ksentini; Mansour, 2011). Nesse caso, a assíntota da curva absorveu integralmente o déficit induzido por k_3 . Consequentemente, as interações complexas reveladas nesta análise longitudinal, como o decaimento local, a Convecção de Marangoni e o Efeito Barreira Estérico, refletem as variações termodinâmicas e a turbulência da interface de superfície livre, estando o k_2 isolado das perdas induzidas pelo sistema hidráulico de recirculação.

Esta abordagem transformará os 38 ensaios globais em $38 \times 3 = 114$ pontos de dados locais, permitindo uma correlação muito mais rica com os números de Reynolds locais. A importância dessa correlação local é suportada por Gonçalves et al. (2017), que desenvolveram equações preditivas baseadas em parâmetros locais de turbulência superficial (WRMS), demonstrando que a análise dimensional refinada produz erros de estimativa significativamente menores do que equações baseadas apenas em parâmetros médios globais.

Devido ao gradiente negativo de energia cinética na geometria do canal (Apêndice C1, Figura B) e à ausência de medições diretas (como ADV ou PIV), a taxa ε foi estimada indiretamente utilizando modelos teóricos de decaimento (Liu *et al.*, 2025). Essa abordagem é validada por metodologias prévias (Janzen *et al.*, 2010; 2008), que viabilizam o cálculo por meio de escalas integrais. Assumindo que a turbulência decai a partir da entrada, a intensidade turbulenta (u'/U) reduz-se segundo uma lei de potência em relação à distância longitudinal x . Esse decaimento isotrópico após a perturbação inicial é descrito teoricamente pela Equação 69, fundamentada nos estudos clássicos de Fortescue & Pearson (1967) e Lamont & Scott (1970):

$$\frac{u'^2}{U^2} = A. \left(\frac{x}{M}\right)^{-n} \quad (\text{Equação 69})$$

Onde M é uma dimensão característica da geometria de entrada e “ n ” o expoente de decaimento, variando tipicamente entre 1,1 e 1,3 para a fase inicial (Moog; Jirka, 1999). Baseando-se nesta formulação da Teoria da Turbulência de Grade, e adaptando-a para descrever o cenário do experimento onde a perturbação é gerada pela bomba e pelo vertedor de entrada, a intensidade turbulenta local (I_x) na distância pode ser aproximada pela Equação 70:

$$I(x) = I_0 \left(1 + \frac{x}{H}\right)^{-n} \quad (\text{Equação 70})$$

Onde $n \approx 1,1$. Esta modelagem valida-se pelo comportamento hidrodinâmico clássico de canais abertos, onde a energia cinética turbulenta diminui à medida que o escoamento se afasta da fonte de agitação, exigindo cálculos reestruturados de dissipação local, de acordo com a Teoria da Turbulência de Grade, comportamento hidrodinâmico clássico estabelecido por Fortescue & Pearson (1967) e validado analiticamente por Lamont & Scott (1970) para canais abertos, sendo recentemente revisitado em simulações numéricas por Wissink et al. (2017). A Equação 71 define o cálculo da dissipação (ε):

$$\varepsilon(x) \propto \frac{u'^3}{L_{int}} \quad (\text{Equação 71})$$

Onde L_{int} é a escala integral da turbulência, que cresce com a distância ($L_{int} \propto x^{0,4}$). A relação entre a taxa ε , a escala integral e a intensidade turbulenta é fundamental na mecânica dos fluidos, utilizada por Calmet & Magnaudet (1998) para definir as escalas de tempo relevantes para a renovação superficial, conceito reforçado na revisão de modelos de Tseng & Tinoco (2020). Janzen et al. (2010) discutiram a dificuldade de definir uma escala integral constante próxima à superfície, observando o “achatamento” dos vórtices (aumento da escala horizontal), que justifica considerar a variação espacial deste parâmetro.

A plotagem de x versus a dissipação local (ε_i) permitirá testar a teoria de renovação superficial de Danckwerts-Lamont ($k_2 \propto \varepsilon^{0,25}$) e a escala universal de dissipação (Tseng; Tinoco, 2020; Katul; Liu, 2017). Essa dependência proporcional fundamenta o SEM (Lamont; Scott, 1970; Banerjee; Scott; Rhodes, 1968), amplamente aceito para superfícies livres (Tseng; Tinoco, 2020; Calmet; Magnaudet, 1998) e corroborado por dados experimentais em canais (Moog; Jirka, 1999). Desvios dessa lei de potência evidenciarão a presença de efeitos interfaciais (Marangoni ou Barreira), uma vez que a contaminação superficial altera o expoente da lei de potência ($kL \propto Sc^{-n}$), desviando do comportamento teórico esperado para superfícies limpas (Wissink *et al.*, 2017). Na ausência de anemometria avançada, utilizou-se a S_f via Equação de Manning invertida ($n \approx 0,009$) (Equação 72) para estimar a dissipação local:

$$\varepsilon_i = g \cdot U_i \cdot S_{f,i} \quad (\text{Equação 72})$$

Esta formulação para estimar a taxa média de dissipação de energia por unidade de massa em canais abertos é amplamente corroborada pela literatura. Cox (2003) define explicitamente a dissipação de energia como $E = S.U.g$. Melching & Flores (1999) utilizam a taxa de dissipação de energia ($\Delta H/T - V.S$) como base para suas equações preditivas de reaeração, e Gualtieri et al. (2002) listam o grupo $g.U.i$ (onde i é a declividade) como um parâmetro dimensional chave que afeta o coeficiente k_2 . Expandindo a abordagem do Capítulo 4, que aplicaram uma ANCOVA Segmentada focada na interação entre a concentração de surfactante e a variabilidade local do k_2 , este estudo provou estatisticamente o efeito modulador térmico por meio de uma ANCOVA Fatorial com Efeitos Mistos, complementada por Análise de Saturação e Contrastes de Tukey. O modelo adotou o k_{20} como variável dependente e estabeleceu como fatores fixos (preditores) a concentração e o tipo de surfactante (SDS, LABSA, RHEANCE® One, REWOFORM® SL ONE), a temperatura (20°C e 27°C) e a localização longitudinal (Zonas 1, 2 e 3). Adicionalmente, incorporaram-se efeitos aleatórios para controlar a variabilidade ambiental não medida entre os experimentos, como a umidade e a pressão barométrica diária.

O modelo estatístico utilizou ANCOVA com Efeitos Mistos (*Imer*), testando a interação tripla (*Conc * Temp * Type*), conforme “Implementação Estatística em Software” do Apêndice C3. A validação da hipótese do “Modelador Térmico” exigiu que o coeficiente de interação (β_3) fosse negativo e de magnitude suficiente para causar uma inversão de inclinação (*slope reversal*) na curva k_2 vs. *Concentração* quando a temperatura muda de 20°C para 27°C.

Para contornar a limitação de graus de liberdade do delineamento experimental (níveis discretos de concentração de 0; 1; e 2 $mg L^{-1}$), a regressão segmentada foi substituída por uma Análise de Saturação. A inclusão do tratamento “Controle” (0 $mg L^{-1}$) viabilizou a aplicação de uma Regressão Quadrática para testar a não-linearidade e a curvatura de saturação da monocamada interfacial. Complementarmente, o uso da ANOVA pareada com o Teste de Contrastes Múltiplos de Tukey permitiu identificar estatisticamente a magnitude e a significância dos degraus de concentração, verificando se o declínio da transferência de massa ocorre logo no primeiro miligrama adicionado ou se resulta de um adensamento adicional da barreira.

Para avaliar o desempenho das formulações estritamente hidrodinâmicas e quantificar o viés de agregação dos modelos, o escoamento no canal hidráulico foi modelado utilizando equações preditivas empíricas amplamente consagradas na literatura. Foram selecionados os

modelos clássicos dependentes de velocidade e profundidade: O'Connor e Dobbins (1958), Churchill et al. (1962) e Owens et al. (1964) (Equações 73, 74 e 75, respectivamente).

$$k_2 = 3,93 U^{0,5} H^{-1,5} \quad (\text{Equação 73}),$$

$$k_2 = 5,014 U^{0,969} H^{-1,673} \quad (\text{Equação 74}),$$

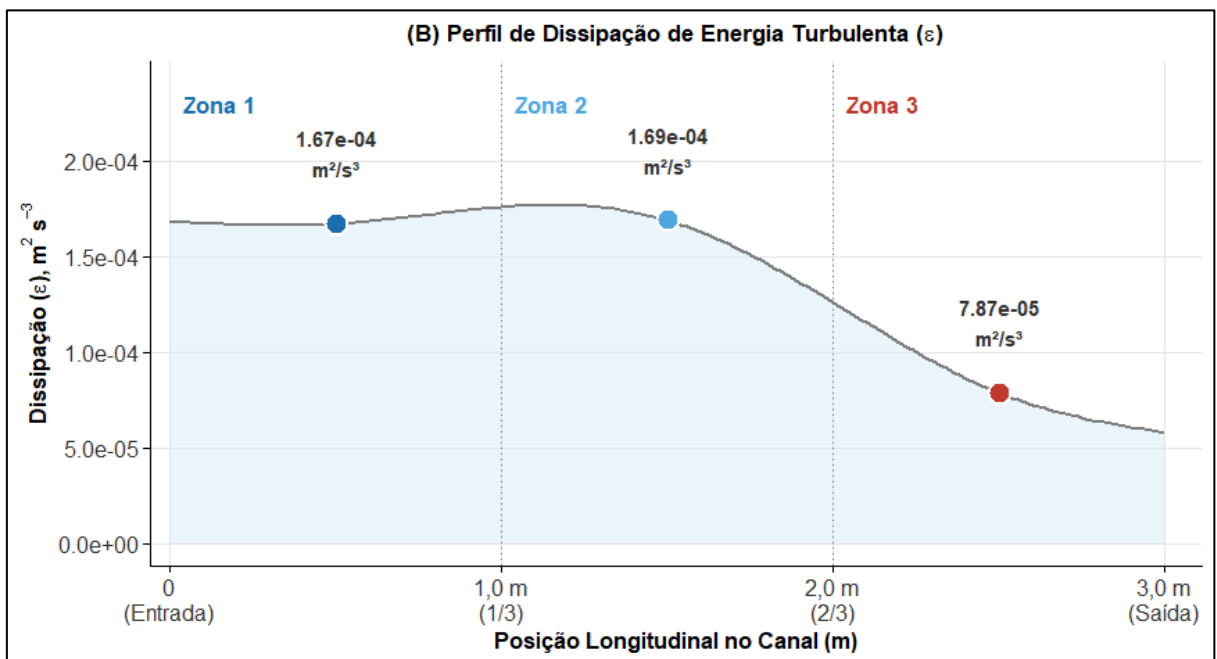
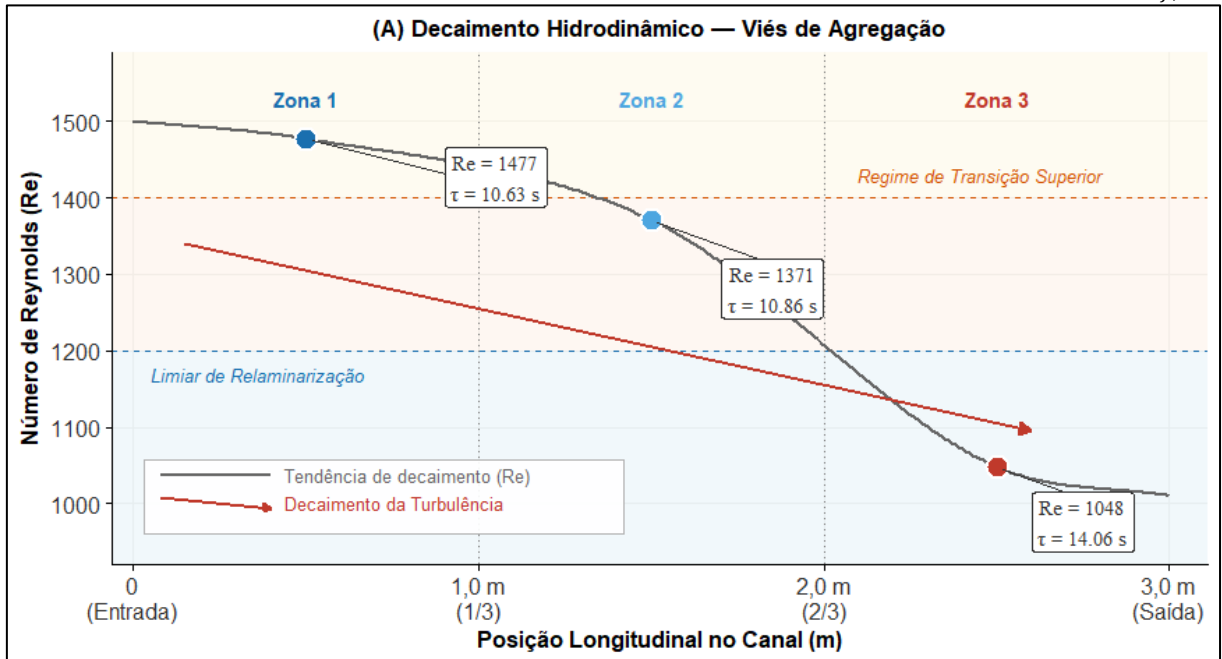
$$k_2 = 5,34 U^{0,67} H^{-1,85} \quad (\text{Equação 75})$$

Os valores de U e H registrados para cada trecho zonal do canal foram aplicados diretamente nestas equações para a obtenção dos coeficientes teóricos de reaeração macroscópicos. Posteriormente, os valores previstos por esses modelos puramente hidrodinâmicos foram submetidos a uma análise comparativa direta com os coeficientes locais k_{20} obtidos experimentalmente pelo Método de Estações Múltiplas, tanto para as rodadas de controle (água potável) quanto para as de contaminação (adição de SDS, LABSA e biossurfactantes). O objetivo desta etapa foi testar a validade da hipótese de homogeneidade e mensurar o erro matemático decorrente da omissão do fator de correção reológica (ψ_{surf}).

5.3. RESULTADOS

A reanálise espacial comprovou que assumir uma hidrodinâmica homogênea com base em um Re médio global ($Re \approx 1321$ a $20^\circ C$) oculta a drástica desaceleração inercial do sistema. Conforme a Figura 10, ocorre uma evidente mudança de fase física: o Re decai de 1477 na entrada (Zona 1) para um limiar de relaminarização de 1048 na saída (Zona 3), validando a necessidade de discretização em zonas.

Figura 10. Análise Zonal: Decaimento Hidrodinâmico e Dissipação Turbulenta: (A) Queda do Re : regime de transição ao limiar de relaminarização; (B) Estimativa via Manning: ε_i aprox. $g \cdot U_i \cdot S_{f,i}$.



Fonte: elaborado pelo autor no software “R”.

A análise seccional proposta evidencia: A Tabela 8 de velocidades confirmou que a velocidade média e a altura da lâmina d'água variam sutilmente, mas o impacto no transporte de massa é exponencial, não linear, comportamento descrito pelas equações empíricas de reaeração que seguem leis de potência ($k_2 \propto U^a H^{-b}$) revisadas por Queiroz et al. (2015) e Jha

et al. (2001), onde pequenos ajustes nas variáveis hidráulicas resultam em variações significativas no coeficiente devido à natureza multiplicativa dos erros (Gualtieri; Gualtieri; Doria, 2002).

Tabela 8. Parâmetros Hidrodinâmicos e Físicos por Zona.

Trecho	Intervalo (m)	Δx (m)	τ (s)	U (m s ⁻¹)	L (m)	H (m)	Seção transv. (m ²)	Q (m ³ s ⁻¹)	Área molhada (m ²)	R _H (m)	Re (20°C)	Re (27°C)	Fr	Sf	ε (m ² /s ³)	L int (m)**	u' (m s ⁻¹) **
Entrada - 1/3	0,0 - 1,0	1	10,63	0,0941	0,10	0,0230	0,00230	0,0002164	0,00230	0,01575	1477	1736	0,198	0,000168	0,000167	0,0061	0,00014288
1/3 - 2/3	1,0 - 2,0	1	10,86	0,0921	0,10	0,0213	0,00213	0,0001962	0,00213	0,01494	1371	1611	0,201	0,000187	0,000169	0,0094	0,00004316
2/3 - Saída	2,0 - 3,0	1	14,06	0,0711	0,10	0,0210	0,00210	0,0001494	0,00210	0,01479	1048	1232	0,157	0,000113	0,000079	0,0115	0,00001913
Entrada - Saída*	0,0 - 3,0	3	34,35	0,0873	0,10	0,0218	0,00218	0,0001904	0,00218	0,01518	1321	1553	0,189	0,000164	0,000141	0,0094	0,00003862

Fonte: elaborado pelo autor.

Nota: $Re = U \cdot R_H / \nu$; $\nu_{20^\circ C} = 1,0034 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; $\nu_{27^\circ C} = 8,539 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Manning $n = 0,009$. Pressão local: Goiânia, GO ($\approx 93,23 \text{ kPa}$).

*Dados observados e informações do Capítulo 4

**Distância (x) é ponto médio representativo de cada trecho analisado

Para fundamentar a abordagem de escoamento em transição adotada nesta análise espacial, recorre-se aos critérios clássicos da hidráulica de canais abertos consolidados na literatura (Chapra, 2008; Porto, 2006). A caracterização teórica do regime de escoamento baseia-se nas faixas de valores adimensionais do Re e do Fr (Haider; Ali; Haydar, 2013). Em canais com superfície livre, o regime é classificado como laminar para $Re < 500$, turbulento para $Re > 2000$, e de transição para o intervalo de $500 \leq Re \leq 2000$. Simultaneamente, o escoamento é definido como subcrítico (ou fluvial) quando o Fr é menor que a unidade ($Fr < 1$) (Porto, 2006), uma condição hidrodinâmica típica e amplamente validada para a maioria dos sistemas aquáticos naturais e canais de laboratório (Ferreira; Jordão; *et al.*, 2020; Nuruzzaman; Al-Mamun; Salleh, 2018). Conforme os dados consolidados na Tabela 8, o canal experimental operou estritamente dentro destas delimitações, com o Re variando de um pico de 1736 na entrada para uma mínima de 1048 na saída, e o Fr oscilando entre 0,157 e 0,201. Essa delimitação comprova, com respaldo analítico, que o sistema operou continuamente sob um regime de transição fluvial, condição esta que justifica a perda inercial observada, a relaminarização do trecho final e a alta sensibilidade da interface à influência reológica dos surfactantes.

A aplicação dos modelos preditivos clássicos indicou uma disparidade substancial em relação aos dados experimentais discretizados por zona. Enquanto as equações empíricas baseadas em U e H calcularam taxas de transferência de oxigênio contínuas e estáveis para o canal, devido à pequena variação da profundidade (0,0210 m a 0,0230 m) e da velocidade (0,0711 m/s a 0,0941 m/s), os dados reais medidos demonstraram uma drástica não linearidade impulsionada pelos fenômenos interfaciais. As equações de O'Connor e Dobbins (1938) e Owens *et al.* (1964) tenderam a superestimar a capacidade de aeração, um comportamento típico dessas equações quando aplicadas a escoamentos com baixa profundidade (Gonçalves *et al.*, 2017; Queiroz; Matos; Sperling, 2015) sem fatores de correção para o amortecimento turbulento longitudinal (ausência do termo $e^{-\lambda x}$).

Em cenários contaminados, o erro de estimativa foi ainda maior: os modelos baseados puramente na hidrodinâmica não contabilizaram a significativa variação térmica do sistema, estatisticamente incapazes de prever a elevação acentuada do ocorrida na “Zona Morta” a 20°C impulsionada pela Convecção de Marangoni e falharam de forma crítica em simular a degeneração da transferência de massa a 27°C, determinado exclusivamente pelo “Efeito Barreira” dos surfactantes. A Tabela 9 mostra a divergência ao contrastar diretamente as

predições teóricas puramente hidrodinâmicas com as faixas de valores experimentais observados (Apêndice C4).

Tabela 9. Comparativo entre as predições dos modelos empíricos (k_2 teórico) e os resultados experimentais ($k_{2,20}$)

Trecho (Zona)	Velocidade U (m/s)	Profundidade H (m)	k_2 O'Connor e Dobbins (dia^{-1})	k_2 Owens et al. (dia^{-1})	k_2 Churchill et al. (dia^{-1})	$k_{2,20}$ Observado (Água Limpa)	$k_{2,20}$ Observado (Com Surfactantes)
Zona 1 (Entrada a 1/3)	0,0941	0,023	345,62	1176,66	279,53	8,44 - 9,55	6,28 - 10,12
Zona 2 (1/3 a 2/3)	0,0921	0,0213	383,67	1336,88	311,3	8,43 - 9,54	6,20 - 10,14
Zona 3 (2/3 à Saída)	0,0711	0,021	344,35	1153,95	248,07	8,43 - 9,50	6,28 - 10,11
Global (Entrada a Saída)	0,0873	0,0218	360,76	1235,6	284,31	8,43 - 9,57	6,20 - 10,26

Fonte: elaborado pelo autor.

Nota: Os cálculos teóricos utilizaram as formas métricas das equações listadas na metodologia ($k_2 = 3,93 U^{0,5} H^{-1,5}$; $k_2 = 5,34 U^{0,67} H^{-1,85}$; $k_2 = 5,014 U^{0,969} H^{-1,673}$)

O tempo de residência dinâmico (Tabela 8) aumenta de $\tau_1 \approx 10,63$ s na entrada para $\tau_2 \approx 14,06$ s na saída, cálculo consistente com a definição de tempo de trânsito em canais descrita por Nuruzzaman et al. (2018) e Chapra (2008). Se o k_2 for menor na Zona 3 mesmo com um t_e 30% maior, confirma-se o domínio das forças de barreira química sobre a difusão, fenômeno explicado por Rosso et al. (2006), que demonstraram que, conforme o t_e da interface aumenta, moléculas de surfactante migram e se acumulam, consolidando uma barreira que reduz o kL mais rapidamente do que a renovação superficial pode compensar. O Apêndice C5 detalha valores pontuais de k_{20} (Apêndice C1, Figura B):

- Controle: 8,43 a 9,57 dia⁻¹.
- Tratamento 1 (1,99–2,13 mg L⁻¹, 20°C): 8,34 a 9,95 dia⁻¹ (próximo ao controle).
- Tratamento 2 (0,97–1,04 mg L⁻¹, 20°C): 6,91 a 10,26 dia⁻¹ (redução acentuada em alguns casos).
- Tratamento 3 (1,99–2,07 mg L⁻¹, 27°C): 6,20 a 8,12 dia⁻¹ (redução significativa).
- Tratamento 4 (0,99–1,06 mg L⁻¹, 27°C): 7,39 a 8,74 dia⁻¹ (intermediário).

5.3.1. Identificação e Caracterização Hidrodinâmica da Zona de Baixa Turbulência (Trecho 3 a 20°C)

Ao decompor os dados globais do estudo original identificou-se que o aumento observado no k_2 global a 20°C não foi uniforme (de 7,11 para 8,98 dia⁻¹), com o aumento da concentração de SDS de 1 mg L⁻¹ para 2 mg L⁻¹. É fisicamente improvável que esse aumento tenha ocorrido na entrada turbulenta (Trecho 1), onde a energia inercial domina qualquer efeito de σ . O ganho de reaeração deve ter se concentrado quase inteiramente no Trecho 3 (Saída).

A análise zonal permite identificar regiões onde a turbulência decai a níveis onde a interface se torna rígida. A matriz de efeitos mistos do modelo ANCOVA mostrou o comportamento termodinâmico dual da interface ar-água. A 20°C, o coeficiente isolado da concentração de surfactante (Conc) apresentou valor positivo e estatisticamente significativo (Tabela 10; $\beta = 1,136$; $p = 0,021$), que comprova matematicamente o Efeito Marangoni. Em um cenário de maior viscosidade cinemática e menor difusividade, a adição de tensoativos não bloqueia a transferência de massa, mas atua como promotora. Visualmente, a Figura 11 (painel 20°C) ilustra esse efeito na “Zona Morta”, onde as retas de tendência apresentam inclinação positiva, mostrando a Convecção de Marangoni promovendo a aeração. A renovação superficial hidrodinâmica tende a zero, e a transferência de massa torna-se dependente quase

exclusivamente da difusão molecular ou de instabilidades induzidas quimicamente, desafiando a visão tradicional de que “água parada” reaerada menos na presença de tensoativo.

Tabela 10. Parâmetros do Modelo ANCOVA Fatorial com Efeitos Mistos

Efeito Fixo	Estimativa (Beta)	Erro Padrão	Valor t	P-valor (Pr > t)
(Intercept)	6,24384	0,70929	8,803	0,000000157
Conc	1,13613	0,44411	2,558	0,021051
Temp_cat27°C	2,80135	0,99288	2,821	0,012285
TipoREWOFORM SL ONE	2,17772	0,96684	2,252	0,038692
TipoRHEANCE One	3,11465	0,97801	3,185	0,005760
TipoSDS	-1,07259	1,00091	-1,072	0,299792
ZonaZona 2	-0,02312	0,01250	-1,851	0,068986
ZonaZona 3	0,04938	0,01250	3,951	0,000202
Conc:Temp_cat27°C	-2,40900	0,62052	-3,882	0,001322
Conc:TipoREWOFORM SL ONE	-0,86273	0,59504	-1,450	0,166415
Conc:TipoRHEANCE One	-1,02826	0,60514	-1,699	0,108634
Conc:TipoSDS	0,78032	0,63048	1,238	0,233697
Temp_cat27°C: TipoREWOFORM SL ONE	-2,31497	1,37646	-1,682	0,112015
Temp_cat27°C: TipoRHEANCE One	-2,98246	1,40126	-2,128	0,049192
Temp_cat27°C:TipoSDS	0,92286	1,40150	0,658	0,519593
Conc : Temp_cat27°C: TipoREWOFORM SL ONE	1,00826	0,85207	1,183	0,253970
Conc :Temp_cat27°C: TipoRHEANCE One	1,46334	0,86566	1,690	0,110328
Conc:Temp_cat27°C:TipoSDS	-0,79303	0,88134	-0,900	0,381573

Fonte: elaborado pelo autor.

O modelo estatístico corrobora essa exigência de tratamento localizado, com o fator espacial da Zona 3 apresentando alta significância (Tabela 10; $\beta = 0,049$; $p = 0,0002$). Bai et al. (2024) demonstraram que contaminantes afetam o coeficiente de transferência de massa de forma diferenciada dependendo do regime hidrodinâmico, com surfactantes reduzindo a difusão e criando resistência interfacial. A saturação da interface e o efeito de “capa estagnada” foram modelados recentemente por Lebrun et al. (2022), que correlacionaram o comprimento da cadeia do surfactante e sua adsorção com a redução na transferência de oxigênio, corroborando a hipótese de comportamento diferenciado em zonas de baixa turbulência.

No Trecho 3, o $Re \approx 1048$ implica um escoamento laminarizado. A adição de 2 mg L^{-1} de surfactante criou gradientes de tensão suficientes para induzir convecção de Marangoni. Como a viscosidade a 20°C é alta, essas células não foram dissipadas, configurando a zona de baixa energia como um domínio de mistura interfacial ativa.

5.3.2. Inibição Acentuada da Transferência de Massa de Oxigênio a 27°C

A transição mecanicista governada pela temperatura foi inequivocamente validada pelo modelo ANCOVA (Tabela 10). A 20°C , a interface opera sob a Convecção de Marangoni, comprovada pelo coeficiente positivo para a concentração de surfactante ($\beta = +1,136$; $p = 0,021$). Em contrapartida, a elevação para 27°C reduz o k_{20} em todas as seções (inclusive na turbulenta Zona 1), indicando o domínio de um mecanismo uniforme de barreira física. O Efeito Marangoni e a ativação do Efeito Barreira são matematicamente provados pela interação $\text{Conc:Temp_cat}27^\circ\text{C}$, que apresenta forte inclinação negativa (Tabela 10; $\beta = -2,409$; $p = 0,0013$). Essa inversão de resposta (*slope reversal*), nítida na Figura 11 (painel 27°C), ocorre porque a queda da viscosidade (para $\approx 0,8539 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) impede a formação de células de Marangoni estáveis no Trecho 3.

Adicionalmente, a investigação do SDS a 27°C na Zona Morta (Zona 3) caracterizou a cinética de adensamento progressivo e não-linear da barreira. O ajuste quase perfeito do modelo quadrático ($R^2 = 0,9816$; $p = 0,0003$), aliado à matriz de Tukey (Tabela 11c), elucidou o fenômeno irrefutavelmente através de duas fases: a degradação primária na adição do primeiro miligrama ($\Delta = -0,930 \text{ dia}^{-1}$; $p = 0,007$) e um adensamento severo na redução de 1 mg L^{-1} para 2 mg L^{-1} ($\Delta = -1,355 \text{ dia}^{-1}$; $p = 0,0025$) (Tabela 11b).

Os pontos plotados na linha de tendência curva e a banda de confiança observadas na Figura 11B representam as MMEs pelo modelo quadrático, que controlam as demais

covariáveis do sistema. O detalhamento com o valor central estimado e a amplitude da variância residual encontra-se sumarizado na Tabela 11c.

Conforme explicitado na Tabela 11c, a estimativa ajustada do decai expressivamente de $8,65 \text{ dia}^{-1}$ (Controle, com erro padrão estipulado em $\pm 0,10$) para $7,72 \text{ dia}^{-1}$ na concentração de 1 mg L^{-1} (erro de $\pm 0,13$) e atinge o patamar de sufocamento de $6,37 \text{ dia}^{-1}$ em 2 mg L^{-1} (erro de $\pm 0,13$).

Tabela 11. a) Termos do Modelo Quadrático; b) Contrastes de Tukey para Análise de Saturação (SDS a 27°C); c) MMEs e Erro Padrão (SDS a 27°C – Zona 3)

a)

Termo	Estimativa	Erro Padrão	Valor t	P-valor
(Intercept)	8,65044	0,09891	87,456	0,000000102
Conc	-0,74111	0,28981	-2,557	0,0628
I(Conc^2)	-0,19823	0,14331	-1,383	0,2388

b)

Comparação (mg L^{-1})	Diferença Média (diff)	Limite Inferior (lwr)	Limite Superior (upr)	P-valor Ajustado (p adj)
1 vs 0	-0,930	-1,462242	-0,3977581	0,0074492
2 vs 0	-2,285	-2,817242	-1,7527581	0,0002418
2 vs 1	-1,355	-1,938042	-0,7719582	0,0025713

c)

Concentração de SDS (mg L^{-1})	MME do k2,20 (dia^{-1})	Erro Padrão (SE)	Limite Inferior (IC 95%)	Limite Superior (IC 95%)
0,0 (Controle)	8,65	0,10	8,45	8,85
1,0	7,72	0,13	7,46	7,98
2,0	6,37	0,13	6,11	6,63

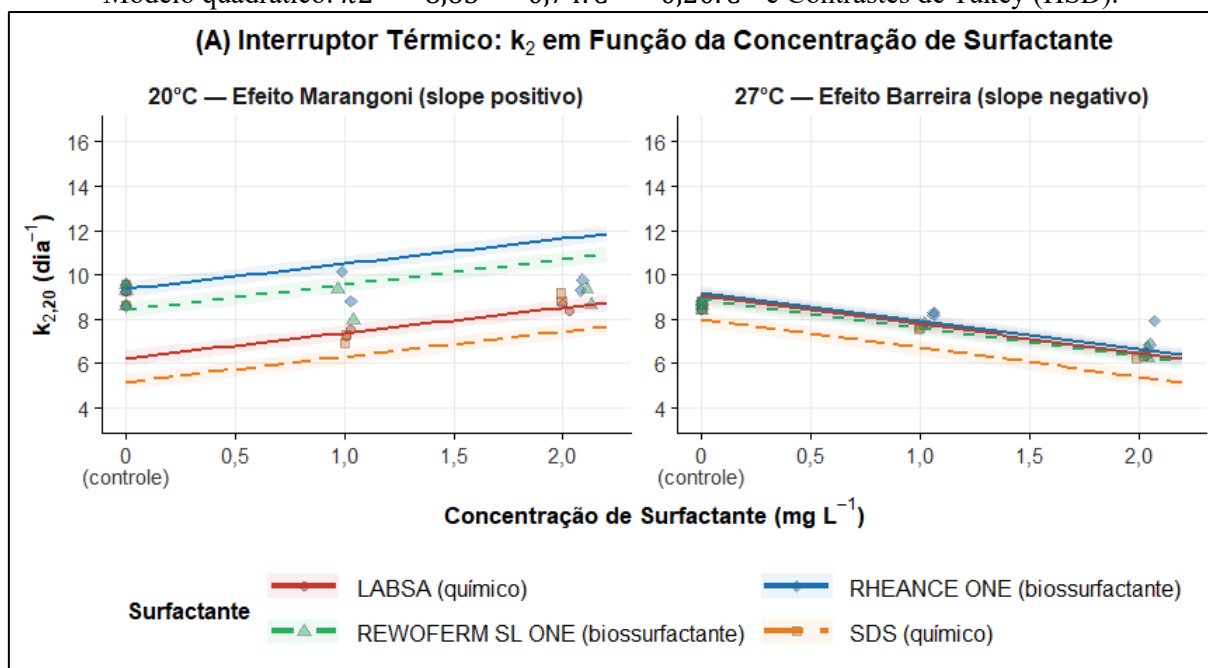
Fonte: elaborado pelo autor.

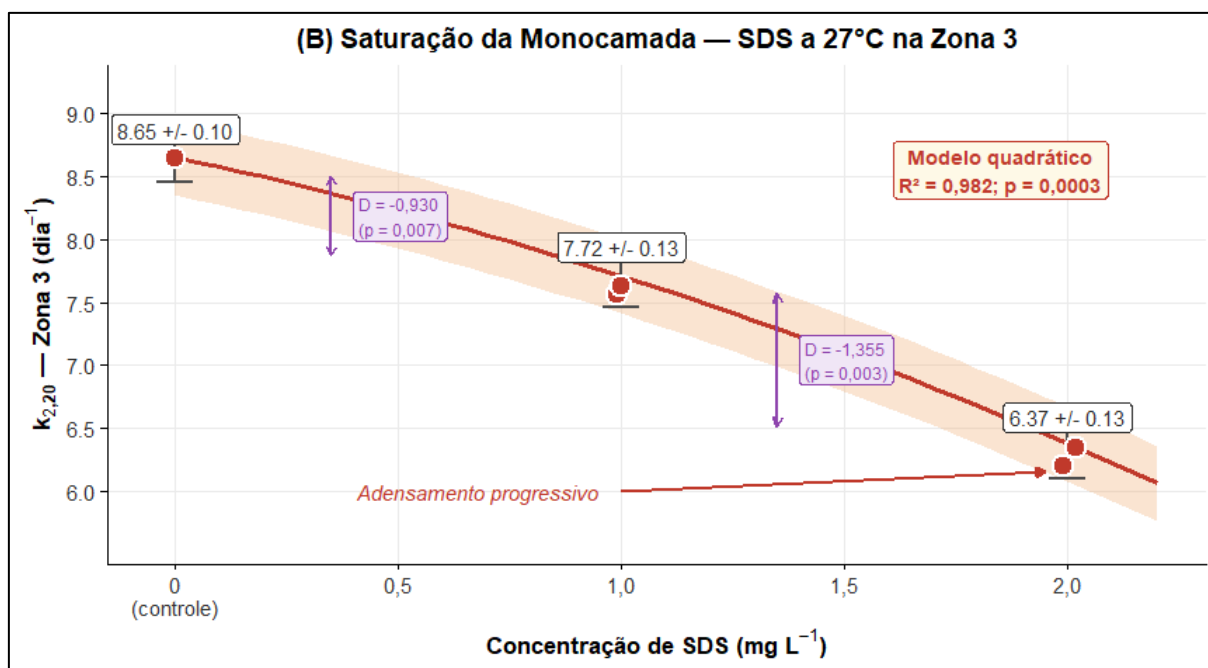
A Figura 11 visualiza esse adensamento com nitidez, traçando o degrau de degeneração seguido por uma redução acentuada, provando que a película de detergente continua a se adensar em concentrações crescentes. A expressiva diferença mecânica entre os biossurfactantes (RHEANCE® One e REWOFORM® SL ONE) e os surfactantes químicos (SDS) nas zonas de baixa energia cinética corrobora a tese da “Porosidade Estérica”. Segundo Kouzbou et al. (2023), o acúmulo rápido de tensoativos converte uma superfície móvel (*free-slip*) em uma fronteira rígida (*no-slip*), que atua como uma capa estagnada capaz de amortecer as flutuações verticais da turbulência (u') oriundas do volume do fluido. O SDS, por possuir uma cadeia hidrofóbica alquílica linear simples, favorece um empacotamento interfacial

crystalino e denso, maximizando a resistência à deformação compressional imposta pelos vórtices, fenômeno alinhado às observações de Lebrun et al. (2022) sobre o comprimento e saturação da cadeia do surfactante.

Em significativo contraste, a composição macromolecular dos glicolipídeos (biossurfactantes) impõe um grave impedimento estérico devido ao elevado volume tridimensional dos seus grupos hidrofílicos. A impossibilidade física de empacotamento compacto resulta na formação de “vacâncias estéricas” ou “orifícios livres” na monocamada. Esta desorganização estrutural preserva uma difusividade residual que permite a permeação do oxigênio mesmo sob as condições de amortecimento viscoso severo na Zona 3, explicando por que os biossurfactantes são mecanicamente e termodinamicamente superiores para a preservação de corpos d'água impactados.

Figura 11. Efeito da Temperatura: Inversão do Mecanismo Interfacial e Fenômeno de Saturação, com β positivo a 20°C (Marangoni) e β negativo a 27°C (Barreira): (A) ANCOVA: $\beta_{Conc} = +1,136$ ($p = 0,021$) a 20°C; $\beta_{Conc:Temp27} = -2,409$ ($p = 0,001$) com inversão a 27°C; (B) Modelo quadrático: $k_2 = 8,65 - 0,74.C - 0,20.C^2$ e Contrastes de Tukey (HSD).





Fonte: elaborado pelo autor no software “R”.

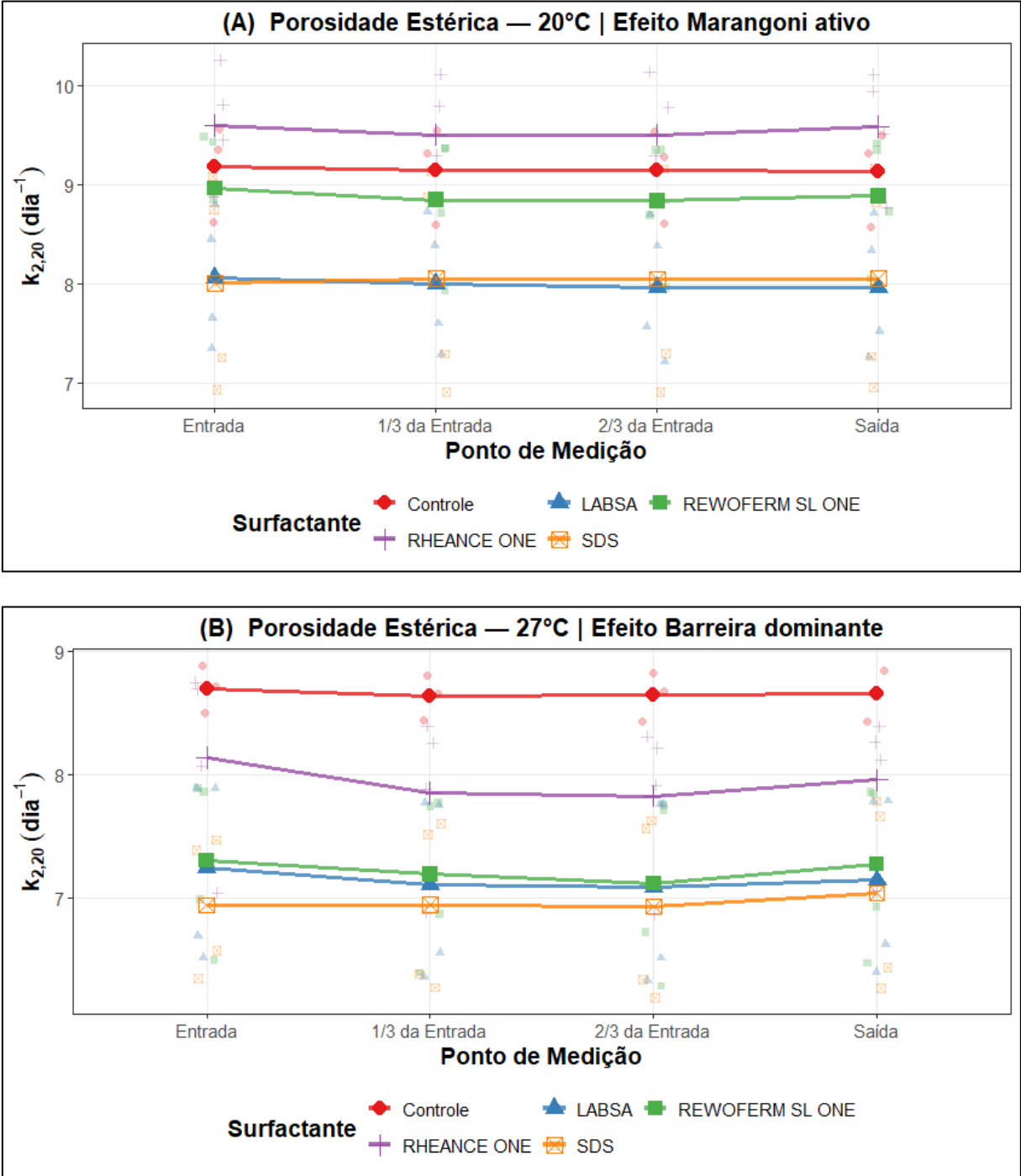
Sem esse mecanismo de auxílio, e com a barreira física do filme mais móvel e difusa cobrindo todo o canal, a reaeração foi suprimida uniformemente em todas as seções. O modulador térmico interrompeu o efeito Marangoni.

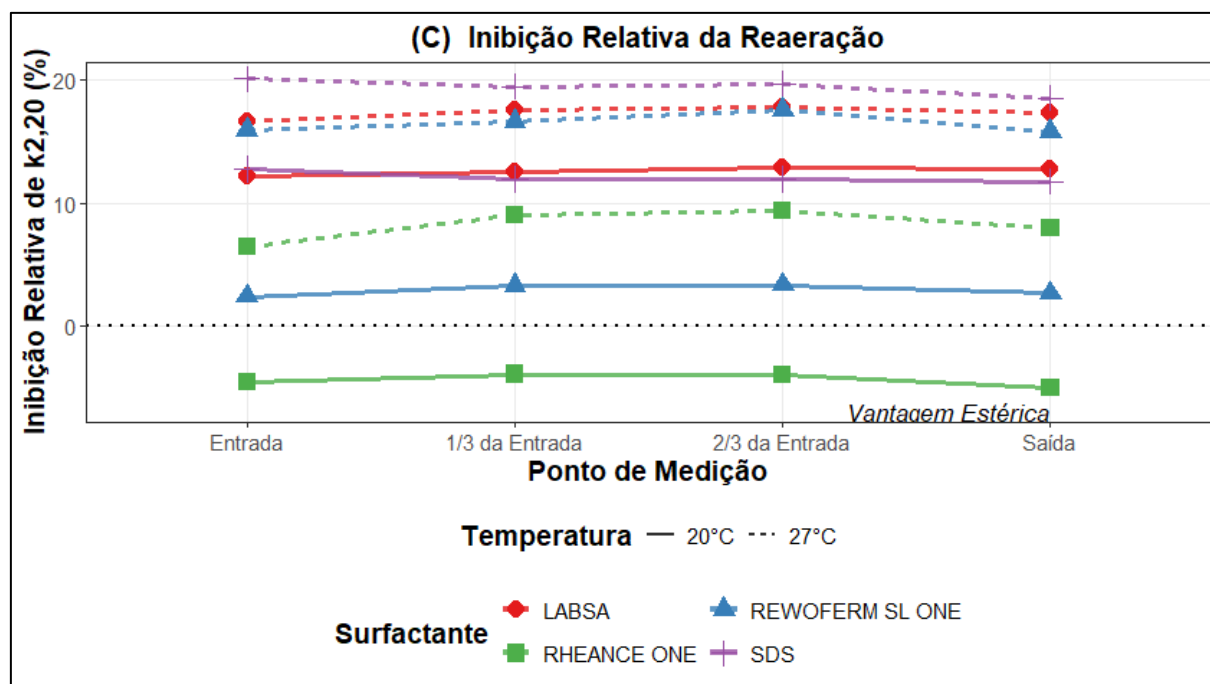
5.3.3. Características Estruturais dos Biossurfactantes

A análise comparativa local entre os biossurfactantes (RHEANCE® One) e os químicos (SDS), cujas médias foram apresentadas no Capítulo 4 indicaram que a inibição causada pelos biossurfactantes é sistematicamente menor em todas as zonas, mantendo uma permeabilidade residual mesmo nas zonas de menor energia cinética (Zona 3). O modelo estatístico isolou os efeitos dos biossurfactantes em relação aos químicos, evidenciando coeficientes expressivamente positivos para o RHEANCE® One (Tabela 10; $\beta = 3,114$; $p = 0,0057$) e para o REWOFORM® SL ONE (Tabela 10; $\beta = 2,177$; $p = 0,0386$).

A diferença estatística chancela o conceito de “Porosidade Estérica”. A estrutura ramnose-lipídeo é volumosa e cria falhas na rede interfacial (“vacâncias estéricas”) por onde o oxigênio pode difundir. Em contraste, o SDS forma uma “camada” compacta. A Figura 12 comprova visualmente: as linhas dos biossurfactantes flutuam expressivamente acima das linhas dos químicos em ambas as temperaturas, validando que a arquitetura das moléculas dita a inibição interfacial.

Figura 12. Efeito do Impedimento Estérico na Permeabilidade de Filmes de Biossurfactantes ao Longo do Canal: (A) Marangoni ativo na Zona 3: biossurfactantes flutuam acima dos químicos; (B) Barreira dominante: vantagem estérica dos biossurfactantes persiste; (C) Inibição relativa: biossurfactantes aumentam k_2 (Marangoni a 20°C).





Fonte: elaborado pelo autor no software “R”.

5.4. DISCUSSÃO

A abordagem zonal permitiu explicar as “anomalias” que o estudo desenvolvido no Capítulo 4 identificou apenas como estatísticas globais. A ANCOVA com efeitos mistos integrou simultaneamente a termodinâmica, a estrutura química e a espacialidade do canal, comprovando que o k_2 não é uma constante ambiental governada apenas pela vazão, mas uma variável altamente dinâmica ditada pelo balanço exato entre a energia inercial da água e as forças reológicas da película superficial (Marangoni vs. Barreira).

O fato de o canal apresentar um gradiente de energia cinética severo implica que mecanismos distintos governam a entrada e a saída. Além disso, a introdução de surfactantes químicos (SDS, LABSA) e biosurfactantes (RHEANCE® One, REWOFORM® SL ONE) neste sistema heterogêneo cria uma complexidade adicional. A interação entre a molécula anfífila e a interface não é constante; depende da energia turbulenta local disponível para romper o filme superficial. O fenômeno observado no estudo original, onde a temperatura atua como uma variável de controle térmico invertendo o efeito dos surfactantes (promovendo a reaeração a 20°C e inibindo a 27°C), pode ser plenamente explicado se considerarmos a variação local da viscosidade e da turbulência, e não apenas as médias globais.

$$\tau_s = \frac{d\sigma}{dx} \quad (\text{Equação 76})$$

5.4.1. Análise Comparativa entre a Convecção de Marangoni e o Efeito Barreira Interfacial

Na saída do canal, onde a turbulência de fundo é amenizada ($Re \approx 1048$), a elevação do k_2 na Zona 3 a 20°C sugere a atuação da Convecção de Marangoni, superando a barreira física em condições de baixa energia cinética. Ao isolar o fator Zona, o preditor estatístico para a Zona 3 apresentou alta significância (Tabela 10; $p = 0,0002$) com comportamento divergente da entrada, que invalida completamente o uso de uma “média global” (Viés de Agregação), mostrando que a transferência de gás na zona morta depende da química da interface e não da turbulência de fundo.

Gradientes locais de concentração de surfactante, causados por evaporação ou micro-flutuações, geram gradientes de tensão superficial ($\nabla\sigma$). A distribuição desigual ocasiona uma tensão tangencial (τ_S), configurando um mecanismo no qual o estresse de Marangoni se opõe ao cisalhamento do fluxo, quantificado pela relação (Alves; Orvalho; Vasconcelos, 2005) da Equação 76.

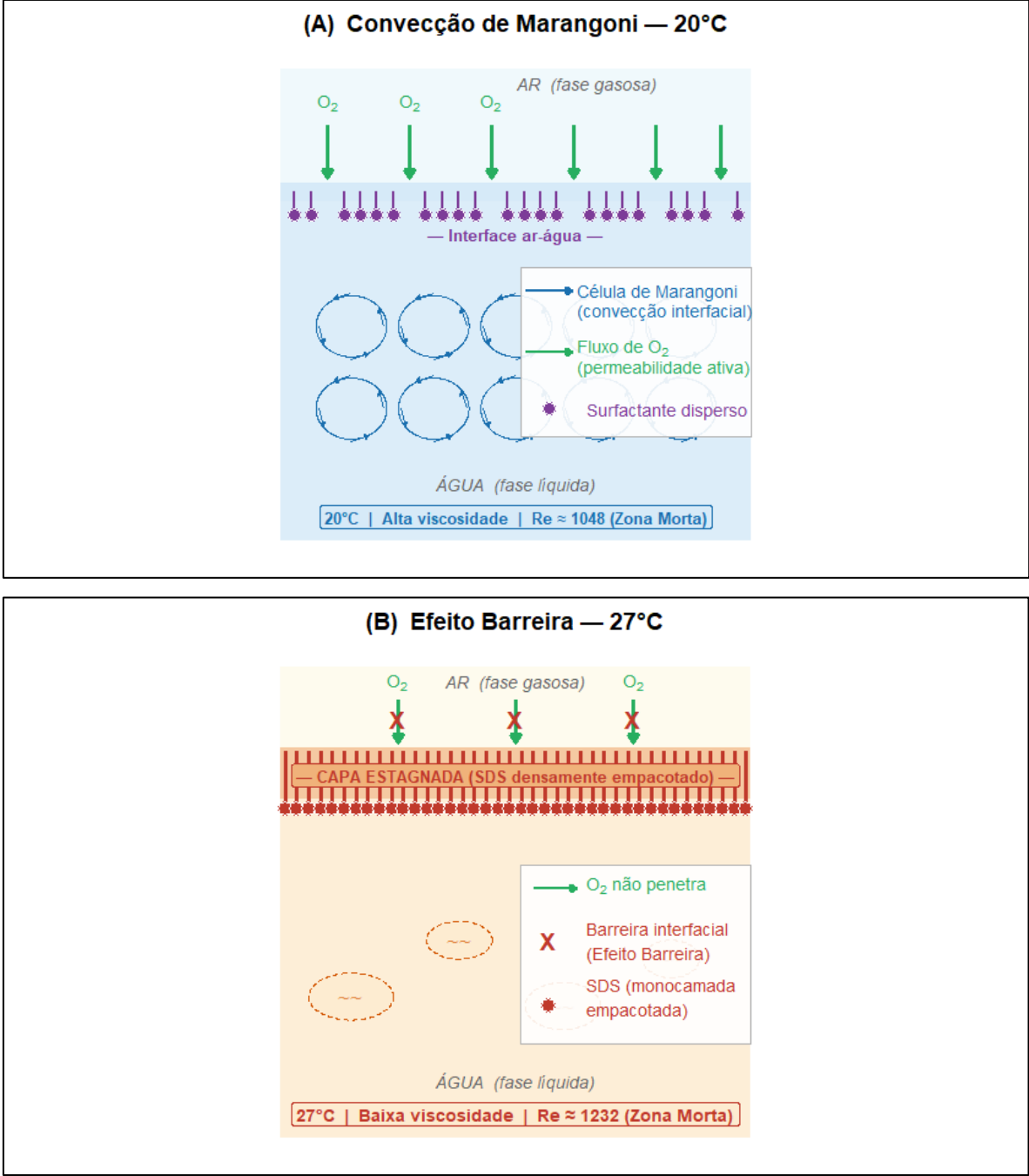
Estas tensões induzem o movimento do fluido subjacente, criando células de convecção (Células de Marangoni) que renovam a superfície independentemente da turbulência hidrodinâmica (Alves; Orvalho; Vasconcelos, 2005). A dualidade deste fenômeno dita que, em escoamentos de alta rotação ou forte turbulência, as instabilidades seriam destruídas e o efeito barreira prevaleceria (Zhang *et al.*, 2013). Contudo, na “zona morta” da saída do canal a 20°C , a maior viscosidade amortece as perturbações externas e estabiliza essas células.

Nesse cenário de baixo Re , o equilíbrio dinâmico entre a rigidez interfacial e a convecção induzida (Gómez-Díaz; Navaza; Sanjurjo, 2009) permite que as células persistam como estruturas convectivas interfaciais, que caracteriza o resultado de que a adição de tensoativos a 20°C pode atuar como promotora da transferência de massa. Gómez-Díaz *et al.* (2009) e Zhang *et al.* (2013) demonstraram como gradientes locais de tensão induzem convecção interfacial do fluido subjacente, explicando o ganho de reaeração em zonas de baixa turbulência, corroborando com autores que identificaram que o efeito redutor dos surfactantes se torna inexistente ou positivo sob baixa agitação, especialmente considerando que pesquisas de Ferreira *et al.* (2022; 2020; 2019) comprovam experimentalmente que o Efeito Marangoni pode coexistir e compensar o Efeito Barreira (capa estagnada) em regimes de baixa agitação, validando diretamente a “anomalia” do aumento de a 20°C na Zona Morta do canal.

A indução dessa convecção gerou forças macroscópicas substanciais a partir de micro-flutuações (Weiner *et al.*, 2019). O modelo estatístico comprovou o Efeito Marangoni a 20°C

com um coeficiente positivo (Tabela 10; $\beta = 1,136$; $p = 0,021$). O esquema conceitual ilustrado na Figura 13 consolida a dinâmica interfacial contrastante entre os dois regimes térmicos.

Figura 13. Esquema Conceitual dos Mecanismos Interfaciais na Zona Morta (Zona 3): Competição entre Convecção de Marangoni (20°C) e Efeito Barreira (27°C) na reaeração: (A) Gradientes de tensão superficial induzem células convectivas na qual a interface é renovada ativamente; (B) Menor viscosidade permite empacotamento denso do SDS onde a capa estagnada bloqueia o oxigênio.



Fonte: elaborado pelo autor no software “R”.

A 27°C, a viscosidade reduzida ($\nu \approx 0,8539 \cdot 10^{-6} m^2 s^{-1}$) e a maior energia térmica conferem alta difusividade superficial às moléculas de surfactantes, eliminando gradientes

locais e impedindo a formação de correntes de Marangoni. Nesse cenário, a interação entre a química dos surfactantes e a física do escoamento passa a ser mediada pela reologia da interface, exigindo a consideração da adsorção dinâmica. Os estudos de Lebrun et al. (2025; 2022) e Kouzbou et al. (2023, 2021) fornecem a base teórica e matemática rigorosa para o fator de correção reológica (ψ_{surf}), detalhando exatamente como os surfactantes alteram a interface de uma condição móvel para uma superfície rígida (*no-slip*).

A magnitude dessa imobilização (grau de cobertura superficial θ) é regida por isotermas de adsorção, como as de Langmuir ou Frumkin. Contudo, a análise dos dados indicam que a severidade desse selamento difere drasticamente entre os compostos em função do CPP. Enquanto moléculas lineares e sintéticas, como o SDS, possuem uma arquitetura que permite um empacotamento denso e altamente saturado na interface, maximizando o “efeito barreira”, os biosurfactantes testados apresentam volumosos grupos hidrofílicos em suas cabeças polares. Essa configuração eleva o fator estérico do CPP, forçando um rearranjo espacial nas micelas e na monocamada que impede a oclusão total da superfície (Israelachvili, 2011). É exatamente esta limitação geométrica molecular que confere a “porosidade estérica” observada na prática, garantindo que os biosurfactantes mantenham uma permeabilidade residual à transferência de massa de oxigênio, mesmo sob o amortecimento turbulento característico das zonas mortas do escoamento.

O rápido acúmulo cria um filme viscoelástico que atua como uma “capa estagnada”. Quando um vórtice tenta renovar a superfície, ele comprime o filme, cuja resistência à deformação compressional é quantificada pelo E_G (Equação 77), determinando o mecanismo de amortecimento viscoelástico (Lee; Saylor, 2010; Hasegawa; Kasagi, 2008).

$$E_G = -A \cdot \frac{d\pi}{dA} \quad (\text{Equação 77})$$

Sob essa condição de alta difusividade, a barreira elástica amortece a turbulência vertical (u'), impedindo fisicamente que os vórtices rompam a interface e reduzindo a difusividade efetiva do oxigênio (Kouzbou et al., 2023, 2021). O domínio do Efeito Barreira, classicamente documentado por Rosso & Stenstrom (2006) no estudo que consolida o conceito de “capa estagnada” justificando a inibição física da transferência de gás observada a 27°C e Alves et al. (2005), e corroborado por Ferreira, Soeira, et al. (2020), foi provado irrefutavelmente a 27°C pela interação tripla negativa (Tabela 10; $\beta = -2,409$; $p = 0,0013$), confirmando que a elevação térmica desliga o efeito Marangoni em favor de um bloqueio físico.

A incorporação das MMEs e seus respectivos erros (Tabela 11c) corrobora a estabilidade e a severidade do “Efeito Barreira” termicamente induzido na Zona 3. O erro padrão residual constante de $\pm 0,13$ associado às médias estimadas para os níveis de concentração com adição de SDS (1 mg L^{-1} e 2 mg L^{-1}) demonstra a homogeneidade da variância do modelo misto. Esse comportamento estatístico atesta que a inibição da transferência de massa não é fruto de instabilidade hidrodinâmica local, mas sim de uma barreira estrutural constante ditada pelo empacotamento denso da monocamada.

Essa base de dados exata confere robustez à análise de Tukey (Saturação) (Tabela 11b) demonstrou adicionalmente que esse efeito térmico a 27°C ocorre de forma abrupta logo na barreira inicial de 1 mg L^{-1} ($p = 0,007$) e prova mecanisticamente que o impedimento difusional aumenta progressivamente sob baixa inércia viscosa.

O amortecimento das flutuações verticais de velocidade próximo à interface foi confirmado por Silva et al. (2020), que utilizaram PIV para demonstrar que substâncias anfifílicas reduzem drasticamente o componente vertical da turbulência (u'_{RMS}) na subcamada viscosa, comportando-se como uma parede sólida que limita a renovação superficial. O modulador térmico descrito estatisticamente no Capítulo 4 é, portanto, explicado fisicamente pela transição entre o domínio de Marangoni (baixa energia, alta viscosidade) e o domínio de Barreira (alta mobilidade molecular).

5.4.2. Porosidade Estérica dos Biossurfactantes

Os resultados zonais reforçam a vantagem estrutural dos biossurfactantes, quantificada pela proposta do índice de “Permeabilidade ao Oxigênio”, evidenciando que a arquitetura molecular dita a inibição interfacial. Enquanto compostos químicos como o SDS formam um empacotamento denso e cristalino que maximiza o “efeito barreira” e bloqueia drasticamente a transferência de massa em regimes de baixo Re (Lebrun; El Mokdad; *et al.*, 2022; Ferreira; Soeira; *et al.*, 2020; Rosso; Huo; Stenstrom, 2006; Alves; Orvalho; Vasconcelos, 2005), os biossurfactantes exibem propriedades radicalmente distintas (Datta *et al.*, 2024; Fung *et al.*, 2023; Pardhi *et al.*, 2022). O impedimento estérico gerado pelas cabeças volumosas dos Rhamnolipídeos (RHEANCE® One) e Soforolipídeos (REWOFORM® SL ONE) impede a compactação severa observada nos lineares, validando a hipótese da “porosidade estérica” ao resultar em um filme mais poroso e elasticamente menos rígido (Jiménez-Peñalver *et al.*, 2020; Pornsunthorntawe; Chavadej; Rujiravanit, 2009).

O desarranjo cria “vacâncias estéricas” na monocamada adsorvida que mantém uma permeabilidade residual superior na Zona 3 (Roy; Khan; Mukherjee, 2024; Fung *et al.*, 2023),

que corrobora a teoria de permeabilidade de Farajzadeh et al. (2008), baseada na probabilidade de formação de “orifícios livres” na rede. A difusão gasosa interage com esses vazios estruturais, superando o comportamento de “parede sólida” de anfífilos comuns que amortecem severamente as flutuações verticais da turbulência na subcamada viscosa, conforme evidenciado por estudos de velocimetria (PIV) (Bai *et al.*, 2024, 2023; Silva *et al.*, 2020; Alves; Orvalho; Vasconcelos, 2005). Essa vantagem mecânica foi irrefutavelmente comprovada pelo modelo estatístico zonal, que evidenciou coeficientes fortemente positivos para o RHEANCE® One ($\beta = 3,114, p = 0,005$) e o REWOFORM® SL ONE ($\beta = 2,177, p = 0,038$).

A inserção do ψ_{surf} no modelo ajustado comprova e corrige a falha estrutural primária das equações empíricas globais (como a de O'Connor e Dobbins), que historicamente assumem corpos hídricos como possuindo interfaces de troca livre (*free-slip*) ilimitadas (Liu *et al.*, 2025). Em regimes transicionais lênticos impactados por esgotos domésticos, a matriz orgânica impõe um gargalo físico-químico que degrada a aeração, não contabilizado pelas médias hidráulicas de profundidade e velocidade.

O balanço entre forças convectivas e contaminação fundamenta a inversão mecânica observada neste estudo. Em menores temperaturas (20°C), a viscosidade estabiliza as células de convecção de Marangoni, que atua como micro-agitadores capazes de romper o bloqueio. Sob alta difusividade (27°C), o fluxo de contaminação vence a convecção, isolando as “vacâncias estéricas” promovidas pelos biossurfactantes. A termodinâmica justifica tal desarranjo: as cabeças polares volumosas impedem a condensação interfacial descrita pelas interações moleculares na Isoterma de Frumkin (1925), garantindo rotas de difusividade residual que o denso empacotamento das cadeias químicas do SDS não permite (Lebrun *et al.*, 2025).

A abordagem conduzida neste estudo busca transpor fenômenos da microescala para a engenharia de rios. Enquanto as técnicas ópticas avançadas (PLIFI) comprovaram que a rigidez de uma capa estagnada extingue a esteira convectiva de oxigênio de microbolhas isoladas (Lebrun *et al.*, 2025), a segmentação por rastreamento Lagrangiano e a análise zonal da “Zona Morta” atestam inequivocamente que a perda inercial (decaimento do Re) acoplada à variável v causa redução abrupta da interface planar macroscópica obedecendo rigorosamente à mesma termodinâmica de restrição.

5.4.3. Implicações para a Modelagem

Ao calcular um k_2 médio, o estudo original inadvertidamente ocultou a física das zonas de baixa energia. A constatação de que o k_2 varia drasticamente ao longo de um canal curto de 3,0 metros de comprimento implica que modelos aplicados a rios lentos ou trechos de remanso (análogos ao Trecho 3) podem estar superestimando a autodepuração se baseados apenas em médias globais, especialmente em cenários de aquecimento, onde o auxílio da convecção de Marangoni desaparece e o efeito barreira dos contaminantes se intensifica, criando um cenário negativo: além de reter menos oxigênio (Lei de Henry), águas mais quentes sofrem maior bloqueio de reaeração por contaminantes.

A corroboração definitiva para a adoção do termo de decaimento espacial ($e^{-\lambda x}$) no modelo ajustado ancora-se na superação do “viés de agregação espaço-temporal”. O recente estudo de Liu et al. (2025) atesta que modelos empíricos tradicionais, fundamentados em médias hidráulicas, negligenciam a complexa dinâmica de atenuação do fluxo, resultando em previsões de OD enviesadas. A substituição dessas médias globais por um termo contínuo de decaimento é mecanisticamente sustentada pelas rigorosas observações fluidodinâmicas de Herlina e Jirka (2008) e Janzen et al. (2010). Utilizando as técnicas de PIV e LIF, estes autores provaram que a energia cinética e a taxa ε decaem substancialmente conforme se distanciam da fonte motriz, governando uma redução proporcional do coeficiente de transferência de gás na interface ar-água. O acoplamento do fator exponencial ($e^{-\lambda x}$) atua, portanto, como a formulação matemática que traduz o declínio hidrodinâmico documentado na literatura para a macroescala, garantindo que o cálculo de aeração responda dinamicamente à extrema desaceleração imposta pela “Zona Morta” do canal.

Os achados zonais deste estudo oferecem uma solução concreta para as limitações empíricas historicamente apontadas na literatura. Jha et al. (2001) alertaram que a não-uniformidade hidrodinâmica ao longo do escoamento inviabiliza equações preditivas gerais, enquanto Gualtieri et al. (2002) demonstraram que a agregação dimensional em leis de potência amplifica multiplicativamente os erros. A segmentação aplicada neste trabalho contorna esse “viés de agregação” ao resolver o balanço de massa localmente. Mais além, se o sistema operasse sob a ótica estrita do SEM de Lamont & Scott (1970) para interfaces limpas e escoamento *free-slip*, a taxa de transferência kL decairia invariavelmente na Zona 3 em proporção à queda da dissipação da energia turbulenta ($\varepsilon^{0,25}$). Contudo, a estabilização das Células de Marangoni a 20°C e o denso empacotamento interfacial a 27°C provam que a contaminação química domina a condição de contorno superficial, alterando drasticamente o

expoente da lei de potência clássica e exigindo, portanto, um fator de correção reológica acoplado à taxa de dissipação local.

A dominância contundente da termodinâmica interfacial sobre a mecânica dos fluidos é evidenciada pela transição da dependência do coeficiente de transferência em relação ao Sc . Sob as condições de tamponamento causadas pelos surfactantes no trecho final do canal, a correlação de transferência abandona a proporcionalidade $kL \propto Sc^{-1/2}$, típica de interfaces limpas e móveis regidas pelo regime de penetração e renovação de Danckwerts (1951), e converge aceleradamente para $kL \propto Sc^{-2/3}$. Esta mudança reflete a completa imobilização da superfície livre, instante em que o sistema se desvia das equações baseadas na dissipação turbulenta no volume do fluido e passa a ser majoritariamente governado pelo modelo analítico de interface rígida de Frössling (1938). Nesse estado limite, o bloqueio físico-químico se torna tão denso que consegue amortecer e blindar a penetração até mesmo dos pequenos turbilhões de microescala na subcamada viscosa (Wissink *et al.*, 2017; Hasegawa; Kasagi, 2008).

A enorme divergência quantificada na Tabela 9, entre as estimativas excessivamente elevadas das equações hidrodinâmicas clássicas (superiores a 1000 dia^{-1} em alguns trechos) e a mecânica observada *in loco* (com k_2 variando de 6 a 10 dia^{-1}), expõe uma vulnerabilidade premente na modelagem convencional de qualidade da água. Modelos empíricos como os de O'Connor e Dobbins (1938), Churchill (1962) e Owens (1964) assumem implicitamente a existência de uma interface ar-água móvel (*free-slip*), na qual a renovação superficial depende exclusivamente das variáveis macroscópicas (U e H).

Entretanto, conforme evidenciado pelo aumento do tempo de residência dinâmico na Zona 3, a maior exposição temporal da interface permite que os produtos anfifílicos migrem e formem a “capa estagnada” (*stagnant cap*). Esse mecanismo enrijece a superfície (*no-slip*) e bloqueia a penetração da turbulência, dissociando completamente a reaeração da velocidade média do escoamento.

A comparação rigorosa desenvolvida neste estudo prova que a extrapolação do k_2 utilizando apenas as clássicas leis de potência em ambientes rasos e sujeitos à contaminação resulta em estimativas irreais e arriscadas. Fica evidente que para sistemas transicionais, lênticos ou que recebam esgotos, a formulação analítica precisa ser expandida. Torna-se indispensável o acoplamento de um fator de decaimento espacial para a inércia do fluxo ($e^{-\lambda x}$) e, de forma imperativa, a introdução de um fator de correção reológica (ψ_{surf}). Este fator ajusta a correlação de transferência para contabilizar o bloqueio termodinâmico da isoterma de adsorção e a porosidade estérica da interface. Ao omitir essa correção, modelos tradicionais

superestimam criticamente o OD em corpos hídricos de baixo fluxo impactados por esgotos domésticos (contaminados por surfactantes), prejudicando o cálculo do suporte de carga e podendo sentenciar os rios à anóxia sob os impactos sinérgicos do aquecimento global.

Neste contexto, a adoção do termo insere diretamente o “impedimento físico-químico” na macroescala, contornando matematicamente o problema histórico das equações globais que superestimam a aeração em águas lânticas contaminadas (Alves; Orvalho; Vasconcelos, 2005). A necessidade teórica de um termo corretivo havia sido validada por Rosso et al. (2006), que propuseram a introdução de um “número de contaminação superficial” (Ro) no denominador de equações preditivas do tipo Frössling para escalar adequadamente a redução da transferência de massa causada por surfactantes. A justificativa física para a aplicação desse fator de correção reside no mecanismo de “Capa Estagnada” (*Stagnant Cap*): conforme descrito por Kouzbou et al. (2023) e Alves et al. (2005), os tensoativos alteram a condição de contorno da interface, transformando uma superfície livre (*free-slip*) em uma película rígida (*no-slip*). Essa alteração cria um efeito de barreira limitante que amortece severamente a turbulência local e reduz o kL .

A especificidade e a urgência da adoção deste modelo unificado para corpos lânticos ou impactados por esgotos justificam-se pela predominância dos efeitos químicos sobre os físicos nas águas estagnadas ou contaminadas. Avaliando o impacto de efluentes, Ferreira et al. (2020) demonstraram que a presença de surfactantes comuns em esgotos domésticos, como o SDS, reduz o k_2 em cerca de 20% a 26% em comparação com a água limpa devido ao efeito barreira e confirma que modelos preditivos desprovidos do fator superestimarão perigosamente a oxigenação em rios receptores. Além dos esgotos, Silva et al. (2020) constataram que, em ambientes estritamente lânticos, mesmo substâncias húmicas naturais atuam de forma análoga a surfactantes, reduzindo o kLa independentemente da intensidade da turbulência, o que reforça a necessidade imperativa de correção reológica também em águas naturais paradas. Adicionalmente, em regimes de baixa agitação, Gómez-Díaz et al. (2009) e Ferreira et al. (2020) observaram que a presença de tensoativos pode induzir correntes de convecção associadas ao Efeito Marangoni, alterando o transporte de massa de forma não linear e exigindo um modelo ajustado capaz de capturar esses fenômenos complexos, os quais são inexistentes em águas turbulentas limpas.

Em suma, o objetivo de formular o modelo empírico ajustado encontra um respaldo robusto e abrangente na literatura, ao combinar magistralmente a hidrodinâmica do decaimento da turbulência (Liu et al., 2025; Janzen et al., 2010) com a rigorosa termodinâmica e físico-química de interfaces contaminadas (Lebrun et al., 2025; Ferreira; Soeira; et al., 2020).

A aplicação prática do modelo empírico proposto (Equação 66) quantifica a magnitude desse duplo viés. Ao avaliar a Zona 3 (saída do canal) a 27°C , as equações puramente hidrodinâmicas, como o modelo clássico de O'Connor e Dobbins (1958), predizem um k_2 teórico superestimado de $344,35 \text{ dia}^{-1}$ (Costa *et al.*, 2015). Contudo, isolando-se o termo de decaimento espacial na água limpa, onde o Fator de Correção Reológica (Efeito Barreira) é nulo ($\psi_{surf} = 1$), o k_{20} experimental atinge apenas $8,68 \text{ dia}^{-1}$, que comprova que a turbulência relaminarizada representa apenas 2,52% da estimativa global teórica ($e^{-\lambda x} = 0,0252$).

É necessário distinguir o decaimento mecânico da turbulência do clássico Decaimento Cinético do Déficit de Oxigênio. Embora ambos possam ser representados pela notação de atenuação exponencial ($e^{-\lambda x}$), eles parametrizam fenômenos distintos na fluidodinâmica e na cinética do escoamento. Enquanto o fator mecânico de 0,0252 dimensiona o colapso hidrodinâmico local frente à predição de turbulência plena, a avaliação da atenuação contínua da massa de oxigênio apoia-se na conversão espacial do modelo de Streeter e Phelps ($D(x) = D_0 \cdot e^{-k_2 x/U}$), utilizando as relações da cinemática para escoamentos unidimensionais validadas por Chapra (2008). Ao transpor esse embasamento cinético para os dados operacionais da Zona 3 (distância $x = 3\text{m}$, velocidade local $U = 0,071 \text{ m s}^{-1}$ e adotando-se um coeficiente base k_2 convertido para a unidade de $\approx 0,0001 \text{ s}^{-1}$), determina-se o coeficiente de atenuação espacial isolado ($\lambda = k_2/U$) como sendo aproximadamente $0,001406 \text{ m}^{-1}$. A resolução do termo de decaimento exponencial cinético ($e^{-0,001406 \cdot 3,0}$), consolida o fator de 0,9957. Diferentemente do colapso mecânico, este índice (0,9957) traduz a taxa contínua de evolução do oxigênio, assegurando matematicamente que o déficit tenha seu respectivo decaimento inercial na água limpa ao longo do percurso, servindo como o balanço preparatório exato antes que o modelo aplique a pesada restrição química interfacial (ψ_{surf}) da capa estagnada.

Ao introduzir a contaminação química linear (SDS a $1,99 \text{ mg L}^{-1}$, $C \approx 0,0069 \text{ mol/m}^3$), o coeficiente empírico decai para $6,28 \text{ dia}^{-1}$. Aplicando-se a formulação físico-química de Lebrun et al. (2025) e a Isoterma de Frumkin (1925), a integração dos parâmetros de adsorção para surfactantes ($K = 330 \text{ m}^3/\text{mol}$, $a_F = -1,26$) contra a convecção de dissipação da Zona Morta ($Re \approx 1232$) determina uma área coberta de $\theta = 0,4332$. Na transposição para o Ajuste Global da Transferência de Massa, avalia-se o Fator de Correção Reológica por sua função de decaimento completa (Equação 78).

$$\psi_{surf} = \left(\frac{K \cdot C}{e^{-2a_F\theta}} \right) \psi = \left(\frac{2,277}{2,98} \right)^{0,13} \approx 0,966 \text{ (Equação 78)}$$

A fundamentação fenomenológica que legitima o uso deste Fator de Correção Reológica na macroescala alicerça-se no Ajuste Global da Transferência de Massa, estruturado na microescala através do Número de Sherwood correlacionado ($Sh_{correlated}$). Conforme os desdobramentos matemáticos detalhados no Apêndice C2, o modelo avalia a interface como um mosaico de duas regiões com condições de contorno opostas. A primeira consiste na parcela livre e perfeitamente móvel (*free-slip*), cuja taxa de transferência é regida por grandes vórtices ($Re^{0,5}.Sc^{0,5}$). Para a condição avaliada na Zona 3 a 27°C ($Re = 1232$ e $Sc \approx 354$), esta parcela atinge uma magnitude teórica de difusão de 660,2. A segunda é a parcela contaminada, onde a formação da “capa estagnada” impõe uma película rígida (*no-slip*), reduzindo severamente a dependência difusional ($Sh_{contaminated} = Re^{0,5}.Sc^{0,33}$) e restringindo a magnitude da transferência local para apenas 244,3.

A consolidação mecânica do grau de bloqueio ocorre ao compor as frações destas duas áreas com a penalidade físico-química do tensoativo, originando a Equação 79:

$$Sh_{correlated} = \left((1 - R_{cap}).Sh_{clean} + R_{cap}.Sh_{contaminated} \right) . \psi_{surf} \quad (\text{Equação 79})$$

Onde R_{cap} representa a fração da área superficial estagnada pela película. A estrutura matemática da Equação 79, que envelopa obrigatoriamente a soma ponderada dos *Sherwoods* antes de multiplicá-la pela penalidade de Frumkin (ψ_{surf}), e constitui a prova fenomenológica do modelo de Lebrun et al. (2025), evidenciando que o empacotamento denso da monocamada não reduz a oxigenação apenas na área especificamente recoberta, mas atua como um inibidor termodinâmico sistêmico em toda a interface do escoamento. Este fato constitui a confirmação da acentuada queda inercial evidenciada pelo $Sh_{correlated}$ na microescala que justifica a transposição do índice como um modulador multiplicativo direto nas equações integradas de canal.

Substituindo estes valores na estrutura do modelo ($k2_{ajustado} = 344,35 . 0,0252 . 0,966$), a nova predição corrige a anomalia e atinge o patamar tangível de $8,38 \text{ dia}^{-1}$. O decréscimo residual documentado em laboratório ($6,28 \text{ dia}^{-1}$) expõe precisamente que a pureza do SDS exerce um bloqueio e empacotamento (a_F) ainda mais significativo sobre na interface gás-líquido, A transição da superfície livre para uma película rígida (*no-slip*) e o conseqüente redução drástica da transferência de oxigênio na macroescala corroboram com exatidão a fenomenologia interfacial detalhada por Kouzbou et al. (2023, 2021). A degradação da aeração na Zona 3 é justificado fenomenologicamente pelo limiar de sensibilidade do modelo ($\varepsilon = -4,04$): assim que o denso empacotamento químico suplanta a

dissipação cinética da zona relaminarizada, a interface atinge seu limite termodinâmico e o “Efeito Barreira” é ativado em sua totalidade.

O desdobramento matemático completo das equações de microescala que governam a variável ψ encontra-se detalhado no Apêndice C2. Portanto, a transposição do modelo (do micro para o macro) utilizou as variáveis hidrodinâmica local (“ Re ” da Zona Morta) e contaminação (“ C ” de SDS), processadas através das três constantes de ajuste empíricas universais da matriz fluida (α, β e ε) e dos dois parâmetros termodinâmicos de adsorção específicos do soluto (K_F e a_F), validados por Lebrun et al. (2025).

Cabe ressaltar uma limitação fundamental na aplicação direta deste modelo preditivo para outros cenários de contaminação: enquanto as constantes da função do expoente de restrição interfacial (α, β e ε) possuem aplicabilidade universal para quantificar a restrição física da interface ar-água, os parâmetros termodinâmicos da Isoterma de Frumkin ($K_F = 330 \text{ m}^3/\text{mol}$ e $a_F = -1,26$) são propriedades termodinâmicas exclusivas do surfactante e descrevem o comportamento de misturas de cadeias lineares sintéticas, como o SDS. A adoção irrestrita destes exatos parâmetros de adsorção para modelar biossurfactantes (como o RHEANCE® One e REWOFORM® SL ONE) ou outros contaminantes de arquitetura complexa é inviável. Conforme evidenciado pela dinâmica da “porosidade estérica”, os biossurfactantes possuem cabeças polares volumosas que geram forte repulsão e impedimento estérico estrutural. Essa arquitetura impede a compactação severa e não gera as mesmas interações eletrostáticas atrativas entre os monômeros (representadas pelo a_F negativo) observadas no empacotamento denso e cristalino característico do SDS. Portanto, para estender esta modelagem matemática a biossurfactantes ou novos contaminantes, os parâmetros K_F e a_F não podem ser importados indiscriminadamente, devendo ser obtidos ou ajustados numericamente de forma específica para cada contaminante, a fim de refletir adequadamente sua topologia, volume molecular e afinidade interfacial.

A presença de detergentes pode criar zonas de anoxia localizada que elimina a biota bentônica, mesmo que a concentração média de OD do rio pareça segura. O estudo sugere a necessidade de monitoramento multiponto em áreas de baixa velocidade. A substituição de surfactantes químicos por biossurfactantes (como Rhamnolipídeos) torna-se uma estratégia de adaptação climática, pois sua “porosidade estérica” mantém a reaeração viável mesmo em condições térmicas adversas onde o SDS causaria condições de anoxia do corpo hídrico.

5.5. CONCLUSÃO

A reanálise dos dados desenvolvidos no Capítulo 4 através de uma abordagem zonal e mecanicista demonstrou que a variabilidade hidrodinâmica longitudinal é determinante para a transferência de massa em regimes de transição.

Observa-se avanços fundamentais em relação à abordagem preliminar dos dados: a) Enquanto o estudo original tratava o canal experimental como sendo heterogêneo, aplicando uma análise global, a nova abordagem adota uma escala zonal e discretizada, segmentando o sistema em seções de entrada, meio e saída para capturar as nuances locais; b) Abandona-se a simplificação baseada em uma média de Re ($Re \approx 1321$ a 20°C e 1553 a 27°C) para considerar o gradiente de decaimento da turbulência, onde o Re varia de 1477 na entrada para 1048 na saída, refletindo a física real do escoamento em transição; c) A temperatura deixa de ser tratada apenas como um fator de correção cinética convencional para ser compreendida como uma variável de controle térmico de mecanismos, determinando a alternância entre a Convecção de Marangoni (ativa a temperaturas mais baixas) e o Efeito Barreira (dominante a temperaturas mais altas); d) A investigação evolui de uma simples comparação de eficiência (se o k_2 é maior ou menor) para a análise do mecanismo molecular, focando especificamente no impedimento estérico e na elasticidade do filme interfacial formados pelos diferentes surfactantes; e) O objetivo final transcende a avaliação de impacto de contaminantes para propor um novo modelo conceitual aplicável a escoamentos de transição, preenchendo uma lacuna teórica na modelagem de qualidade da água.

O estudo concluiu que: a) Médias globais mascaram o decaimento da turbulência e a alternância de mecanismos interfaciais; b) A “anomalia” de aumento da reaeração a 20°C ocorre nas zonas de baixa turbulência (saída), impulsionada pela Convecção de Marangoni; c) A temperatura atua como um modelador térmico, interrompendo o efeito Marangoni e ativando o efeito Barreira a 27°C ; d) Equações puramente hidrodinâmicas, como a de O'Connor e Dobbins, superestimam perigosamente a reaeração (ex: previsões teóricas $> 344 \text{ dia}^{-1}$ contra observações $< 9 \text{ dia}^{-1}$); e) A transposição do modelo hidrodinâmico-químico zonal corrige esta falha ao acoplar o queda inercial do escoamento ($e^{-\lambda x}$) a um fator multiplicador de restrição de Frumkin (ψ_{surf}), atingindo precisão preditiva. Contudo, adverte-se que os parâmetros termodinâmicos da interface (como a K_F e a atração eletrostática a_F) não são universais e exigem parametrização específica para cada contaminante a fim de refletir adequadamente a sua topologia e afinidade interfacial.

INFORMAÇÕES DE APOIO

As informações complementares podem ser consultadas nos Apêndices C1 a C5, no diretório “Apêndice C”, disponível em [OSF | Tese de doutorado PPGCiamb/UFG](#).

REFERÊNCIAS

ADENEY; BECKER. spheric Nitrogen and Oxygen by Water. Part 1. By. **Roy. Dubl. Soc.**, [S.l.], v. 38, n. 225, p. 317–337, set. 1919.

AL-SAADI, B. J. M.; AL-ZUBAIDI, H. A. M. Reaeration Coefficient Empirical Equation Selection for Water Quality Modeling in Surface Waterbodies: An Integrated Numerical-Modeling-Based Technique with Field Case Study. **Limnological Review**, [S.l.], v. 25, n. 2, p. 15, 25 abr. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/limnolrev25020015>.

ALVES, S. S.; ORVALHO, S. P.; VASCONCELOS, J. M. T. Effect of bubble contamination on rise velocity and mass transfer. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 60, n. 1, p. 1–9, jan. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.07.053>.

BAI; LIU, Z.; LIU, Z.; HE, C.; FAN, Z.; YUAN, M. Effect of surfactant frequently used in soil flushing on oxygen mass transfer in micro-nano-bubble aeration system. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [S.l.], v. 67, p. 174–181, mar. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2023.11.009>.

BAI, M.; LIU, Z.; ZHAN, L.; FAN, Z.; YUAN, M.; LIU, Z. Effect of Chemical Agents on the Diffusion Behavior of Oxygen in Groundwater Under Combined Remediation Technique of Air Sparging and Soil Flushing. **Water, Air, & Soil Pollution**, [S.l.], v. 234, n. 11, p. 680, nov. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06707-9>.

BANERJEE, S.; SCOTT, D. S.; RHODES, E. Mass Transfer to Falling Wavy Liquid Films in Turbulent Flow. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, [S.l.], v. 7, n. 1, p. 22–27, fev. 1968. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/i160025a004>.

BERGMAN, T. L.; INCROPERA, F. P. (org.). **Fundamentals of heat and mass transfer**. 7th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2014. 1048 p.

CALMET, I.; MAGNAUDET, J. High-Schmidt number mass transfer through turbulent gas–liquid interfaces. **International Journal of Heat and Fluid Flow**, [S.l.], v. 19, n. 5, p. 522–532, out. 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0142-727X\(98\)10017-6](https://doi.org/10.1016/S0142-727X(98)10017-6).

CHAPRA, S. C. **Surface water-quality modeling**. Reissued. Long Grove, Ill: Waveland Press, 2008. 844 p.

COSTA, D.; GONÇALVES, J.; PORTO, R.; GIORGETTI, M. Modelo semi-empírico para obtenção do coeficiente de reoxigenação superficial em canais hidráulicos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, [S.l.], v. 20, n. 1, p. 16–23, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.21168/rbrh.v20n1.p16-23>.

COX, B. A review of dissolved oxygen modelling techniques for lowland rivers. **The Science of The Total Environment**, [S.l.], v. 314–316, p. 303–334, 1 out. 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00062-7](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00062-7).

DANCKWERTS, P. V. Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption. **INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY**, [S.l.], v. 43, n. 6, p. 1460–1467, 1951.

DATTA, D.; GHOSH, S.; KUMAR, S.; GANGOLA, S.; MAJUMDAR, B.; SAHA, R.; MAZUMDAR, S. P.; SINGH, S. V.; KAR, G. Microbial biosurfactants: Multifarious applications in sustainable agriculture. **Microbiological Research**, [S.l.], v. 279, p. 127551, fev. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micres.2023.127551>.

FARAJZADEH, R.; KRASSTEV, R.; ZITHA, P. L. J. Foam film permeability: Theory and experiment. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S.l.], v. 137, n. 1, p. 27–44, fev. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.08.002>.

FERREIRA, M. S.; DA LUZ, M. S.; SILVEIRA, A.; PINHEIRO, H. D.; GONÇALVES, J. C. D. S. I. Evaluation of dissolved oxygen sinks in water-stirring setups used in reaeration experiments. **Water Science and Technology**, [S.l.], v. 85, n. 7, p. 2265–2276, 1 abr. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/wst.2022.081>.

FERREIRA, M. S.; JORDÃO, C. E. K. M. A.; GONÇALVES, J. C. D. S. I.; DODDS, W. K.; CUNHA, D. G. F. Surface Reaeration in Tropical Headwater Streams: the Dissolution Rate of a Soluble Floating Probe as a New Variable for Reaeration Coefficient Prediction. **Water, Air, & Soil Pollution**, [S.l.], v. 231, n. 2, p. 58, fev. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4391-7>.

FERREIRA; OLIVEIRA, R. V. D.; URZÊDO, L. E. D. S.; LOPES JÚNIOR, G. B.; GONÇALVES, J. C. D. S. I. Estimativa do coeficiente de transferência de massa de oxigênio com o uso da técnica das sondas solúveis flutuantes: um estudo de laboratório. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S.l.], v. 24, n. 2, p. 391–402, abr. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1413-41522019173205>.

FERREIRA; SOEIRA, T. V. R.; FERREIRA, D. C.; LUZ, M. S. D.; POLETO, C.; GONÇALVES, J. C. D. S. I. The effect of SDS surfactant on surface reaeration coefficient: a laboratory scale approach. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, [S.l.], v. 15, n. 4, p. 1, 23 jul. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2536>.

FORTESCUE, G. E.; PEARSON, J. R. A. On gas absorption into a turbulent liquid. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 22, n. 9, p. 1163–1176, set. 1967. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(67\)80183-0](https://doi.org/10.1016/0009-2509(67)80183-0).

FRUMKIN, A. Die Kapillarkurve der höheren Fettsäuren und die Zustandsgleichung der Oberflächenschicht. [S.l.], 1925.

FUNG, K. C. L.; DORNELLES, H. S.; VARESCHE, M. B. A.; GUTIERREZ, T. From Wastewater Treatment Plants to the Oceans: A Review on Synthetic Chemical Surfactants (SCSs) and Perspectives on Marine-Safe Biosurfactants. **Sustainability**, [S.l.], v. 15, n. 14, p. 11436, 24 jul. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/su151411436>.

GÓMEZ-DÍAZ, D.; NAVAZA, J. M.; SANJURJO, B. Gas–Liquid Interfacial Area in the Presence of Different Chain Length Surfactants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.l.], v. 48, n. 12, p. 5894–5900, 17 jun. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie900205q>.

GONÇALVES, J.; COSTA, D.; SILVEIRA, A.; GIORGETTI, M. Reoxigenação Superficial e Sumidouro Físico de Oxigênio Dissolvido em um Tanque Agitado por Jatos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, [S.l.], v. 18, n. 3, p. 231–240, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.21168/rbrh.v18n3.p231-240>.

GONÇALVES; SILVEIRA; LOPES, G. B. L.; LUZ, M. S. D.; SIMÕES, A. L. A. Reaeration Coefficient Estimate: New Parameter for Predictive Equations. **Water, Air, & Soil Pollution**, [S.l.], v. 228, n. 8, p. 307, ago. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3491-5>.

GUALTIERI, C.; GUALTIERI, P.; DORIA, G. P. Dimensional Analysis of Reaeration Rate in Streams. **Journal of Environmental Engineering**, [S.l.], v. 128, n. 1, p. 12–18, jan. 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2002\)128:1\(12\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:1(12)).

HAIDER, H.; ALI, W.; HAYDAR, S. Evaluation of various relationships of reaeration rate coefficient for modeling dissolved oxygen in a river with extreme flow variations in Pakistan. **Hydrological Processes**, [S.l.], v. 27, n. 26, p. 3949–3963, 30 dez. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/hyp.9528>.

HASEGAWA, Y.; KASAGI, N. Systematic analysis of high Schmidt number turbulent mass transfer across clean, contaminated and solid interfaces. **International Journal of Heat and Fluid Flow**, [S.l.], v. 29, p. 765–773, 2008. Disponível em: <https://doi.org/0.1016/j.ijheatfluidflow.2008.03.002>.

HERLINA; JIRKA, G. H. Experiments on gas transfer at the air–water interface induced by oscillating grid turbulence. **Journal of Fluid Mechanics**, [S.l.], v. 594, p. 183–208, 10 jan. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/S0022112007008968>.

ISRAELACHVILI. **Intermolecular and Surface Forces**. [S.l.]: Academic Press is an imprint of Elsevier, 2011.

JANZEN; HERLINA, H.; JIRKA, G. H.; SCHULZ, H. E.; GULLIVER, J. S. Estimation of mass transfer velocity based on measured turbulence parameters. **AIChE Journal**, [S.l.], v. 56, n. 8, p. 2005–2017, ago. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic.12123>.

JANZEN, J. G.; SCHULZ, H. E.; LAMON, A. W. Medidas da concentração de oxigênio dissolvido na superfície da água. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S.l.], v. 13, n. 3, p. 278–283, set. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522008000300006>.

JHA, R.; OJHA, C. S. P.; BHATIA, K. K. S. Refinement of predictive reaeration equations for a typical Indian river. **Hydrological Processes**, [S.l.], v. 15, n. 6, p. 1047–1060, 30 abr. 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/hyp.177>.

JIMÉNEZ-PEÑALVER, P.; KOH, A.; GROSS, R.; GEA, T.; FONT, X. Biosurfactants from Waste: Structures and Interfacial Properties of Sophorolipids Produced from a Residual Oil Cake. **JOURNAL OF SURFACTANTS AND DETERGENTS**, [S.l.], v. 23, n. 2, p. 481–486, mar. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jsde.12366>.

KATUL, G.; LIU, H. Multiple mechanisms generate a universal scaling with dissipation for the air-water gas transfer velocity. **Geophysical Research Letters**, [S.l.], v. 44, n. 4, p. 1892–1898, 28 fev. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/2016GL072256>.

KOTTI, M.; KSENTINI, I.; MANSOUR, L. B. Impact of anionic surfactants on oxygen transfer rate in the electroflotation process. **Desalination and Water Treatment**, [S.l.], v. 36, n. 1–3, p. 34–40, dez. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.1427>.

KOUZBOUR, S.; GOURICH, B.; STIRIBA, Y.; VIAL, C.; GROS, F.; SOTUDEH-GHAREBAGH, R. Experimental analysis of the effects of liquid phase surface tension on the hydrodynamics and mass transfer in a square bubble column. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, [S.l.], v. 170, p. 121009, maio 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121009>.

KOUZBOUR, S.; MANISCALCO, F.; BUFFO, A.; VANNI, M.; GRAU, F. X.; GOURICH, B.; STIRIBA, Y. Effects of SDS surface-active agents on hydrodynamics and oxygen mass transfer in a square bubble column reactor: Experimental and CFD modeling study. **International Journal of Multiphase Flow**, [S.l.], v. 165, p. 104486, ago. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2023.104486>.

LAMONT, J. C.; SCOTT, D. S. An eddy cell model of mass transfer into the surface of a turbulent liquid. **AIChE Journal**, [S.l.], v. 16, n. 4, p. 513–519, jul. 1970. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic.690160403>.

LEBRUN, G.; BENAÏSSA, S.; LE MEN, C.; PIMIENTA, V.; HÉBRARD, G.; DIETRICH, N. Effect of surfactant lengths on gas-liquid oxygen mass transfer from a single rising bubble. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 247, p. 117102, jan. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.117102>.

LEBRUN, G.; CLERGERIE, N.; HÉBRARD, G.; DIETRICH, N. Modeling oxygen mass transfer in surfactant solutions considering hydrodynamics and physico-chemical phenomena. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 304, p. 121076, fev. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.121076>.

LEBRUN, G.; EL MOKDAD, B.; LE MEN, C.; PIMIENTA, V.; COUDRET, C.; ROUX, C.; HÉBRARD, G.; DIETRICH, N. Luminescent probe synthesis for oxygen visualization technique: Application to the effect of surfactant structure on oxygen mass transfer. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 260, p. 117921, out. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117921>.

LEE, R. J.; SAYLOR, J. R. The effect of a surfactant monolayer on oxygen transfer across an air/water interface during mixed convection. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, [S.l.], v. 53, n. 17–18, p. 3405–3413, ago. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.03.037>.

LIU, X.; FU, X.; HU, X.; ZHANG, B.; LIU, Y.; FENG, D. Impact of hydrodynamic factors on atmospheric reaeration based on dynamic reaeration coefficient model. **Physics of Fluids**, [S.l.], v. 37, n. 3, p. 036629, 1 mar. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/5.0263332>.

MELCHING, C. S.; FLORES, H. E. Reaeration Equations Derived from U.S. Geological Survey Database. **Journal of Environmental Engineering**, [S.l.], v. 125, n. 5, p. 407–414, maio 1999.

MONTEIRO, M. J. G.; PENNER, G. C.; COSTA, A. L. Ensaios laboratoriais para futura determinação do coeficiente de reoxigenação (k_2) no igarapé sapucajuba em belém/pa: Laboratory tests for future determination of the reoxygenation coefficient (k_2) in the

sapucajuba creek in belém/pa. **STUDIES IN ENVIRONMENTAL AND ANIMAL SCIENCES**, [S.l.], v. 3, n. 1, p. 16–36, 10 jan. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.54020/seasv3n1-002>.

MOOG, D. B.; JIRKA, G. H. Air-Water Gas Transfer in Uniform Channel Flow. **Journal of Hydraulic Engineering**, [S.l.], v. 125, n. 1, p. 3–10, jan. 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9429\(1999\)125:1\(3\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9429(1999)125:1(3)).

NURUZZAMAN, M.; AL-MAMUN, A.; SALLEH, M. N. B. A Modified Laboratory Approach to Determine Reaeration Rate for River Water. **Arabian Journal for Science and Engineering**, [S.l.], v. 43, n. 4, p. 2037–2051, abr. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13369-017-2897-0>.

PARDHI, D. S.; PANCHAL, R. R.; RAVAL, V. H.; JOSHI, R. G.; POCZAI, P.; ALMALKI, W. H.; RAJPUT, K. N. Microbial surfactants: A journey from fundamentals to recent advances. **Frontiers in Microbiology**, [S.l.], v. 13, p. 982603, 4 ago. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.982603>.

PORNSUNTHORNTAWEE, O.; CHAVADEJ, S.; RUJIRAVANIT, R. Solution properties and vesicle formation of rhamnolipid biosurfactants produced by *Pseudomonas aeruginosa* SP4. **COLLOIDS AND SURFACES B-BIOINTERFACES**, [S.l.], v. 72, n. 1, p. 6–15, 1 ago. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.03.006>.

PORTO, R. de M. **Hidráulica Básica**. 4ª. [S.l.]: Rima Editora, 2006.

QUEIROZ, F. M. D.; MATOS, A. T. D.; SPERLING, M. V. Estimativa do coeficiente de reaeração da água em canal raso de fundo deslizante. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S.l.], v. 20, n. 1, p. 79–88, mar. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522015020000113819>.

ROSSO, D.; HUO, D. L.; STENSTROM, M. K. Effects of interfacial surfactant contamination on bubble gas transfer. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 61, n. 16, p. 5500–5514, ago. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.04.018>.

ROSSO, D.; STENSTROM, M. K. Surfactant effects on α -factors in aeration systems. **Water Research**, [S.l.], v. 40, n. 7, p. 1397–1404, abr. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.01.044>.

ROY, A.; KHAN, M. R.; MUKHERJEE, A. K. Recent advances in the application of microbial biosurfactants in food industries: Opportunities and challenges. **Food Control**, [S.l.], v. 163, p. 110465, set. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2024.110465>.

SILVA, P. D. S. L.; MATEUS, M. V.; FERREIRA, D. C.; DA LUZ, M. S.; ARAÚJO NAVES, E. A.; MARTINS, M. M.; GOULART, L. R.; CUNHA, L. C. S.; DE SOUZA INÁCIO GONÇALVES, J. C. Humic substances reduce the oxygen mass transfer in the air–water interface. **AIChE Journal**, [S.l.], v. 66, n. 6, p. e16971, jun. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic.16971>.

STREETER, H. W.; PHELPS, E. B. ID. FACTORS CONCERNED IN THE PHENOMENA OF OXIDATION AND REAERATION. **PUBLIC HEALTH BULLETIN**, [S.l.], n. 146, p. 1–75, fev. 1925.

TSENG, C.-Y.; TINOCO, R. O. A model to predict surface gas transfer rate in streams based on turbulence production by aquatic vegetation. **Advances in Water Resources**, [S.l.], v. 143, p. 103666, set. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2020.103666>.

WEINER; TIMMERMAN, J.; PESCI, C.; GREWE, J.; HOFFMANN, M.; SCHLÜTER, M.; BOTHE, D. Experimental and numerical investigation of reactive species transport around a small rising bubble. **Chemical Engineering Science: X**, [S.l.], v. 1, p. 100007, fev. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cesx.2019.100007>.

WISSINK, J. G.; HERLINA, H.; AKAR, Y.; UHLMANN, M. Effect of surface contamination on interfacial mass transfer rate. **Journal of Fluid Mechanics**, [S.l.], v. 830, p. 5–34, 10 nov. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/jfm.2017.566>.

ZHANG, S.; WANG, D.; BU, F.; ZHANG, X.; FAN, P. Gas–liquid mass transfer in the presence of ionic surfactant: effect of counter-ions and interfacial turbulence. **Surface and Interface Analysis**, [S.l.], v. 45, n. 7, p. 1152–1157, jul. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/sia.5242>.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

O objetivo central da tese foi investigar a complexa influência de surfactantes de origem química e biológica sobre o k_2 , investigando como a natureza e a concentração desses contaminantes interagem com a temperatura da fase líquida para modular a transferência de massa na interface ar-água. Por meio de um delineamento experimental fatorial rigoroso conduzido em um canal hidráulico, ancorado por um vasto mapeamento sistemático da literatura e por reanálises hidrodinâmicas zonais, foi possível não apenas quantificar essas interações, mas também obter insights sobre os mecanismos subjacentes que governam o processo. As conclusões derivadas deste trabalho representam um avanço significativo na compreensão da dinâmica de autodepuração em ecossistemas aquáticos impactados. As principais conclusões desta pesquisa são:

1. Síntese do Mapeamento Sistemático da Literatura (Capítulo 3): A execução do mapa sistemático de evidências (abrangendo 54 estudos rigorosos entre 1963 e 2024) evidenciou que, embora a literatura reconheça que a contaminação por surfactantes químicos reduz os coeficientes k_L e kLa (Rosso; Stenstrom, 2006; Hwang; Stenstrom, 1985), o entendimento mecanicista tem sido historicamente fragmentado. Constatou-se uma significativa lacuna no estado da arte: apenas cerca de 5% das pesquisas avaliaram os impactos de biosurfactantes ecológicos, e a maioria dos ensaios foi restrita a matrizes de água pura ou destilada em condições de laboratório super-simplificadas (Jamnongwong *et al.*, 2010). Ademais, mais de 90% das interações possíveis entre o tipo de molécula, a hidrodinâmica (Re), o pH e a matriz reológica contínua (Viscosidade) nunca haviam sido testadas conjuntamente. A tese preencheu diretamente esta lacuna, fornecendo a primeira análise comparativa robusta entre agentes químicos sintéticos e biosurfactantes sob modulação térmica.

2. A Dinâmica Interfacial e o Efeito Reológico da Redução da Viscosidade (Capítulo 4): A investigação laboratorial provou que a temperatura atua como um modulador térmico na interface gás-líquido. A redução do coeficiente k_2 não obedece a uma lógica linear e isolada. Ao invés disso, ela é determinada pela intensificação da cinética de adsorção, no qual o aquecimento da massa líquida (a 27°C) reduz o atrito interno do solvente, atuando como um acelerador cinético que direciona rapidamente as moléculas de surfactante para a superfície. O resultado é o declínio da transferência de massa devido à formação precoce de uma rígida “Capa Estagnada” (Stagnant Cap) que inibe a microturbulência (Lebrun *et al.*, 2025; Bai *et al.*, 2024; Alves; Orvalho; Vasconcelos, 2005).

3. Por outro lado, o estudo validou estatisticamente a resiliência dos biossurfactantes. Enquanto os químicos sintéticos (SDS e LABSA) alinham suas cadeias lineares para criar um bloqueio denso (“Efeito Barreira”), a arquitetura tridimensional volumosa dos biossurfactantes promove repulsão e severo impedimento estérico. Essa estrutura garante a manutenção de uma “porosidade estérica” interfacial, que mantém a permeabilidade ao oxigênio muito superior à dos químicos, mesmo sob ruptura cinética das altas temperaturas (Datta *et al.*, 2024; Jimoh; Lin, 2019; Zhang *et al.*, 2013).

4. Aplicações da Modelagem Zonal em Sistemas Hidrodinâmicos de Transição (Capítulo 5): A reanálise mecanicista evidenciou que a engenharia sanitária e as equações preditivas clássicas frequentemente falham ao tratar rios e canais como sistemas hidrodinamicamente homogêneos (Lebrun *et al.*, 2025; Al-Zubaidi *et al.*, 2024). A adoção da modelagem zonal ao longo do eixo longitudinal demonstrou o drástico decaimento inercial da turbulência (com o Re decaindo da entrada para a saída do canal) e a formação de “zonas mortas”. Surpreendentemente, provou-se que em zonas de baixa turbulência e alta resistência viscosa ($\approx 20^\circ C$), a adição de tensoativos induz gradientes de tensão que ativam a “Convecção de Marangoni” (Gómez-Díaz; Navaza; Sanjurjo, 2009; Marangoni, 1871). Essas células convectivas rompem a barreira química e podem, paradoxalmente, promover a reaeração local em águas paradas. A substituição de um “ k_2 médio” pelo mapeamento espacial acoplado à matriz da ν corrige o viés de agregação histórico dos modelos de O’Connor e Dobbins (1958) e de Streeter-Phelps (1925). De forma inédita, a tese soluciona o viés de agregação estruturando um modelo empírico ajustado que acopla o declínio inercial do escoamento (representado pelo termo de decaimento espacial $e^{-\lambda x}$) à restrição química da isoterma de adsorção de Frumkin (fator de correção reológica ψ_{surf}). A aplicação dessa modelagem provou que as equações puramente hidrodinâmicas superestimam perigosamente a capacidade de autodepuração de corpos hídricos contaminados sob baixo fluxo, e que a incorporação do rigor termodinâmico corrige falhas críticas de predição.

Implicações da Pesquisa

As conclusões desta tese têm implicações profundas tanto para a ciência fundamental quanto para a gestão ambiental aplicada.

1. Implicações Teóricas e para Modelagem: A integração das três dimensões investigativas (a constatação da lacuna sistemática, a prova empírica da cinética interfacial e a adoção da hidrodinâmica zonal) consolida uma nova fronteira do conhecimento para a

engenharia sanitária. A caracterização da interação entre temperatura e concentração e decaimento espacial desafia os modelos de qualidade da água existentes, que frequentemente tratam o k_2 como uma função exclusiva de parâmetros hidráulicos macroscópicos (velocidade e profundidade), aplicando fatores de correção de temperatura e de poluição de forma independente e limitante (Ferreira *et al.*, 2020; Cox, 2003). Os resultados indicam a necessidade imediata de desenvolver modelos de k_2 não lineares e multivariados que incorporem os efeitos interativos de contaminantes e temperatura da fase líquida, baseados no rigor físico-químico da estrutura adimensional de Sherwood (Gualtieri; Gualtieri; Doria, 2002; Jha; Ojha; Bhatia, 2001), para prever com precisão a capacidade de autodepuração de corpos d'água, especialmente em regiões com variações sazonais de temperatura do ar e em ecossistemas de transição.

2. Implicações Práticas e para Políticas Públicas: A demonstração do menor impacto dos biossurfactantes fornece uma justificativa técnica robusta para políticas de incentivo à substituição de surfactantes sintéticos persistentes por alternativas “verdes”. Para a gestão de bacias hidrográficas, os resultados alertam que, durante períodos mais quentes, rios contaminados com surfactantes estão sob um risco acentuado de esgotamento de oxigênio, exigindo limites de lançamento de efluentes mais rigorosos.

Limitações do Estudo

É fundamental reconhecer as limitações inerentes a este trabalho, que abrem caminho para futuras investigações. Primeiramente, a utilização de água potável, embora representativa de um cenário real, introduz uma variabilidade de fundo que pode omitir efeitos mais sutis; o uso de água purificada em estudos futuros permitiria isolar com maior precisão o efeito intrínseco de cada surfactante. Em segundo lugar, os experimentos foram conduzidos sob condições hidrodinâmicas constantes, caracterizando uma simplificação da complexa e variável turbulência encontrada em rios naturais. Por fim, os surfactantes foram avaliados isoladamente, enquanto efluentes reais contêm misturas complexas cuja interação pode gerar efeitos sinérgicos ou antagônicos não capturados neste estudo.

Adicionalmente, no que se refere à modelagem preditiva, destaca-se que os parâmetros termodinâmicos da Isoterma de Frumkin (como a K_F e o fator de atração eletrostática a_F) não são propriedades universais. No modelo proposto, descrevem o comportamento de cadeias lineares sintéticas (como o SDS) e não podem ser importados indiscriminadamente para modelar biossurfactantes ou contaminantes de arquitetura complexa. A aplicação do fator de correção reológica (ψ_{surf}) a novos cenários exige que esses parâmetros sejam ajustados

numericamente de forma específica para cada contaminante, de modo a refletir corretamente sua topologia e afinidade interfacial

Recomendações para Pesquisas Futuras

Com base nas conclusões e limitações, as seguintes direções para pesquisas futuras são propostas:

1. Investigação de Misturas de Surfactantes: Realizar estudos que avaliem misturas de diferentes classes de surfactantes (aniônicos, não iônicos, químicos e biossurfactantes) em concentrações ambientalmente relevantes para simular de forma mais realista as condições de efluentes complexos.

2. Caracterização Avançada da Turbulência Interfacial: Aprofundar o entendimento dos mecanismos físicos combinando a medição de k_2 com técnicas avançadas de visualização e medição de fluxo, como a PIV ou simulações de CFD. Tais estudos permitiriam quantificar a supressão de vórtices e a intensidade do Efeito Marangoni sob diferentes condições.

3. Estudos em Escalas Maiores e Condições Variáveis: Expandir a pesquisa para canais de maior escala ou com condições hidrodinâmicas variáveis (e.g., matrizes reais de efluentes brutos ou águas ambientais complexas com presença de substâncias húmicas) para validar os achados de laboratório (Ferreira *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2020) e desenvolver modelos de k_2 mais robustos e aplicáveis a sistemas lóticos reais. O uso acoplado de PIV aliado a técnicas de Dinâmica dos Fluidos Computacional (CFD) desponta como o próximo passo lógico para mapear a inibição dos vórtices na subcamada viscosa (Ertekin *et al.*, 2021; Weiner *et al.*, 2019).

Em suma, esta tese contribui de forma significativa para a ciência ambiental ao demonstrar que o impacto dos surfactantes na reaeração aquática é um fenômeno multifacetado, onde a temperatura da fase líquida desempenha um papel regulador inesperado e crucial. Ao fornecer uma comparação quantitativa entre surfactantes químicos e biossurfactantes e comprovar a superioridade da modelagem zonal fundamentada na resposta da transferência de massa à redução da viscosidade, o trabalho oferece evidências valiosas que podem guiar o desenvolvimento de produtos mais sustentáveis, no âmbito da química verde, e a formulação de políticas de gestão de recursos hídricos mais eficazes, evitando a superestimação da autodepuração e adaptadas às realidades de um mundo em constante mudança climática e química assegurando a manutenção dos níveis de OD essenciais para a resiliência e a sobrevivência dos ecossistemas aquáticos.

REFERÊNCIAS

- ALVES, S. S.; ORVALHO, S. P.; VASCONCELOS, J. M. T. Effect of bubble contamination on rise velocity and mass transfer. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 60, n. 1, p. 1–9, jan. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.07.053>.
- AL-ZUBAIDI, H. A. M.; NAJE, A. S.; AL-RIDAH, Z. A.; CHELLIAPAN, S.; SOPIAN, K. Numerical Modeling of Reaeration Coefficient for Lakes: A Case Study of Sawa Lake, Iraq. **Ecological Engineering & Environmental Technology**, [S.l.], v. 25, n. 5, p. 145–153, 1 maio 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.12912/27197050/185312>.
- BAI; LIU, Z.; LIU, Z.; HE, C.; FAN, Z.; YUAN, M. Effect of surfactant frequently used in soil flushing on oxygen mass transfer in micro-nano-bubble aeration system. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [S.l.], v. 67, p. 174–181, mar. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2023.11.009>.
- COX, B. A review of dissolved oxygen modelling techniques for lowland rivers. **The Science of The Total Environment**, [S.l.], v. 314–316, p. 303–334, 1 out. 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00062-7](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00062-7).
- DATTA, D.; GHOSH, S.; KUMAR, S.; GANGOLA, S.; MAJUMDAR, B.; SAHA, R.; MAZUMDAR, S. P.; SINGH, S. V.; KAR, G. Microbial biosurfactants: Multifarious applications in sustainable agriculture. **Microbiological Research**, [S.l.], v. 279, p. 127551, fev. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micres.2023.127551>.
- ERTEKIN, E.; KAVANAGH, J. M.; FLETCHER, D. F.; MCCLURE, D. D. Validation studies to assist in the development of scale and system independent CFD models for industrial bubble columns. **Chemical Engineering Research and Design**, [S.l.], v. 171, p. 1–12, jul. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.04.023>.
- FERREIRA; SOEIRA, T. V. R.; FERREIRA, D. C.; LUZ, M. S. D.; POLETO, C.; GONÇALVES, J. C. D. S. I. The effect of SDS surfactant on surface reaeration coefficient: a laboratory scale approach. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, [S.l.], v. 15, n. 4, p. 1, 23 jul. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2536>.
- GÓMEZ-DÍAZ, D.; NAVAZA, J. M.; SANJURJO, B. Gas–Liquid Interfacial Area in the Presence of Different Chain Length Surfactants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.l.], v. 48, n. 12, p. 5894–5900, 17 jun. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie900205q>.
- GUALTIERI, C.; GUALTIERI, P.; DORIA, G. P. Dimensional Analysis of Reaeration Rate in Streams. **Journal of Environmental Engineering**, [S.l.], v. 128, n. 1, p. 12–18, jan. 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2002\)128:1\(12\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:1(12)).
- HWANG, H. J.; STENSTROM, M. K. Evaluation of fine-bubble alpha factors in near full-scale equipment. [S.l.], 1985.
- JAMNONGWONG, M.; LOUBIERE, K.; DIETRICH, N.; HÉBRARD, G. Experimental study of oxygen diffusion coefficients in clean water containing salt, glucose or surfactant:

Consequences on the liquid-side mass transfer coefficients. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 165, n. 3, p. 758–768, dez. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.09.040>.

JHA, R.; OJHA, C. S. P.; BHATIA, K. K. S. Refinement of predictive reaeration equations for a typical Indian river. **Hydrological Processes**, [S.l.], v. 15, n. 6, p. 1047–1060, 30 abr. 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/hyp.177>.

JIMOH, A. A. I.; LIN, J. Biosurfactant: A new frontier for greener technology and environmental sustainability. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.l.], v. 184, p. 109607, nov. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109607>.

LEBRUN, G.; CLERGERIE, N.; HÉBRARD, G.; DIETRICH, N. Modeling oxygen mass transfer in surfactant solutions considering hydrodynamics and physico-chemical phenomena. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 304, p. 121076, fev. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.121076>.

MARANGONI, C. Ueber die Ausbreitung der Tropfen einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer anderen. **Annalen der Physik**, [S.l.], v. 219, n. 7, p. 337–354, jan. 1871. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/andp.18712190702>.

ROSSO, D.; STENSTROM, M. K. Surfactant effects on α -factors in aeration systems. **Water Research**, [S.l.], v. 40, n. 7, p. 1397–1404, abr. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.01.044>.

SILVA, P. D. S. L.; MATEUS, M. V.; FERREIRA, D. C.; DA LUZ, M. S.; ARAÚJO NAVES, E. A.; MARTINS, M. M.; GOULART, L. R.; CUNHA, L. C. S.; DE SOUZA INÁCIO GONÇALVES, J. C. Humic substances reduce the oxygen mass transfer in the air–water interface. **AIChE Journal**, [S.l.], v. 66, n. 6, p. e16971, jun. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic.16971>.

STREETTER, H. W.; PHELPS, E. B. ID. FACTORS CONCERNED IN THE PHENOMENA OF OXIDATION AND REAERATION. **PUBLIC HEALTH BULLETIN**, [S.l.], n. 146, p. 1–75, fev. 1925.

WEINER, A.; TIMMERMAN, J.; PESCI, C.; GREWE, J.; HOFFMANN, M.; SCHLÜTER, M.; BOTHE, D. Experimental and numerical investigation of reactive species transport around a small rising bubble. **Chemical Engineering Science: X**, [S.l.], v. 1, p. 100007, fev. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cesx.2019.100007>.

ZHANG, S.; WANG, D.; BU, F.; ZHANG, X.; FAN, P. Gas–liquid mass transfer in the presence of ionic surfactant: effect of counter-ions and interfacial turbulence. **Surface and Interface Analysis**, [S.l.], v. 45, n. 7, p. 1152–1157, jul. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/sia.5242>.