

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Parcer

Este exemplar corresponde a relação  
final da Tese defendida por Maria  
Helena Miguel e aprovada pela Co.  
curso Julfesta em 11.12.87.  
Campinas, 11 de dezembro de 1987.

*Herbert G. Wirth*

Presidente da Banca

ESTUDO DO SINERGISMO ENTRE OS TENSOATIVOS  
ANIÔNICO E NÃO IÔNICO NO FRACIONAMENTO  
POR ESPUMA.

Maria Helena Miguel

Engenheira de Alimentos

16/87

Prof. Dr. Herbert G. Wirth

Orientador

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da  
Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título  
de Mestre em Engenharia de Alimentos.

- 1987 -

UNICA P

BIBLIOTECA CENTRAL

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Herbert Wirth pela orientação, acompanhamento e amizade ao longo dos anos.

Ao professor Mário Cilense pela permissão e atenção com que me recebeu no laboratório de Físico-química do Instituto de Química da UNESP.

Aos professores Frederick Carl Strong III e Lireny A. Guaraldo por me haverem facilitado o uso de seus laboratórios.

À Mara Gabriela Novy, amiga de tantos anos... tantos que já não os conto, agradeço a presteza e boa vontade com que fez todos os trabalhos gráficos da tese.

À professora Florência pelas sugestões, amizade e tolerância do dia a dia.

À FAPESP pela bolsa de mestrado concedida.

À Associação Brasileira de Engenharia de Alimentos (ABIA) pelas cópias da tese.

## ÍNDICE

RESUMO .....	i
SUMMARY .....	ii
NOMENCLATURA .....	iii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. ANTECEDENTES .....	
2.1. TIPOS DE TENSOATIVOS .....	5
2.1.1. IÔNICOS .....	6
A. <u>Aniônicos</u> .....	7
B. <u>Catiônicos</u> .....	12
C. <u>Anfotéricos</u> .....	13
2.1.2. NÃO IÔNICOS .....	14
2.2. SINERGISMO .....	16
2.2.1. INSETICIDAS .....	17
2.2.2. SOLVENTES .....	17
2.2.3. AGENTES TENSOATIVOS .....	19
2.2.4. ALIMENTOS .....	20
2.2.5. ANTIOXIDANTES .....	22
2.2.6. ANTI-ESPUMANTES .....	22
2.2.7. SINERGISMO EM ESPUMA .....	23
3. ESPUMA .....	
3.1. GENERALIDADES .....	27
3.1.1. ESPUMAS EM ALIMENTOS .....	36
3.2. CARACTERIZAÇÃO .....	39
3.2.1. PRODUÇÃO .....	40
3.2.2. ESTRUTURA .....	43
3.3. MEDIDAS FÍSICAS DAS ESPUMAS .....	46

4. ESPUMICIDADE .....	
4.1. OBJETIVO .....	52
4.2. INTRODUÇÃO .....	52
4.3. ANTECEDENTES .....	55
4.3.1. FORMAÇÃO DE ESPUMA .....	55
4.3.1.1. MECANISMO DE FORMAÇÃO DA ESPUMA ..	55
4.3.1.2. FATORES QUE INFLUENCIAM A FORMAÇÃO DE ESPUMA .....	59
4.3.2. ESTABILIDADE DA ESPUMA .....	63
4.3.2.1. FATORES QUE INFLUENCIAM A ESTABILI DADE .....	63
4.4. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL .....	74
4.4.1. TESTES PRELIMINARES .....	75
4.4.2. DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE DA ESPUMA PELO MÉTODO DINÂMICO .....	76
4.4.3. DETERMINAÇÃO DO PODER ESPUMÍGENO E ESTABILI DADE .....	81
5. FRACIONAMENTO EM ESPUMA .....	
5.1. OBJETIVO .....	88
5.2. INTRODUÇÃO .....	89
5.3. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR ADSORÇÃO SOBRE BOLHAS .	93
5.3.1. APLICAÇÕES GERAIS .....	93
5.3.2. APLICAÇÕES DE FRACIONAMENTO EM ESPUMA .....	99
5.4. MODOS DE OPERAÇÃO DA COLUNA DE FRACIONAMENTO .....	108
5.5. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL .....	114
5.5.1. FRACIONAMENTO EM FASE ESPUMA COM NaDBS .....	114
5.6. CONCLUSÕES .....	124
6. ADSORÇÃO .....	
6.1. OBJETIVO .....	126

6.2. FUNDAMENTOS E ANTECEDENTES PARA A PESQUISA .....	127
6.3. TEORIA .....	130
6.3.1. A ADSORÇÃO DA SOLUÇÃO DE ACORDO COM A EQUA- ÇÃO DE GIBBS .....	131
6.3.2. A ADSORÇÃO DA SOLUÇÃO DE ACORDO COM A ISO- TERMA DE ADSORÇÃO DE LANGMUIR .....	133
6.4. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL .....	137
6.5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	149
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	158
8. APÊNDICES .....	
APÊNDICE A .....	168
APÊNDICE B .....	174
APÊNDICE C .....	177
APÊNDICE D .....	184

## RESUMO

Partindo-se da hipótese de que o tensoativo aniônico e não iônico quando presentes em uma solução produzem sistemas sinergísticos quanto à formação de espuma, buscou-se:

- Caracterizar estes sistemas e quantificá-los
- Submetê-los ao processo de separação por fracionamento em fase espuma
- Sugerir o comportamento do sistema na adsorção líquido-gás tentando-se determinar a relação entre o excesso de concentração superficial e a sua concentração volumétrica.

## SUMMARY

The hypothesis of synergistic effects in terms of foam formation and stability of anionic and monionic surfactants in aqueous solutions was tested.

Considerations are given to:

- Characterization and quantification of surface properties of these systems.

- Application of a foam fractionation process to the system at different concentrations.

The behavior of the system during liquid-gas ad sorption is suggested and a relationship between excess of surface concentration and its bulk concentration is proposed.

## NOMENCLATURA

a	atividade
A	área ocupada por uma molécula ( $\text{cm}^2/\text{g mol}$ )
$A_0$	área ocupada por uma molécula em uma superfície completamente ocupada por uma monocamada molecular ( $\text{cm}^2/\text{g mol}$ )
c	concentração (moles/l)
$\bar{d}$	diâmetro da bolha (eq.5.3.)
$d_i$	diâmetro individual da bolha (cm) (eq.5.3.)
F	vazão volumétrica da alimentação ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )
FD	fator de descontaminação
FE	fator de enriquecimento
FR	fator de recuperação
G	vazão volumétrica do gás ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )
k	constante característica de cada líquido do qual a espuma se originou ( $\text{min}^{-1}$ )
$N_i$	número de bolhas com diâmetro $d_i$ (eq.5.3.)
Q	vazão volumétrica do espumado ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )
R	razão de refluxo
R	constante dos gases (Joules/g mol. $^{\circ}$ K)
S	razão entre a superfície para o volume de uma bolha esférica ( $\text{cm}^{-1}$ )
T	temperatura absoluta ( $^{\circ}$ K)
V	volume de líquido contido na espuma decorrido um tempo t (eq.4.4 e 4.5)
$V_0$	volume de líquido presente na espuma em t = 0 (eq.4.5)
$\Gamma$	excesso de concentração superficial ( $\text{g mol}/\text{m}^2$ )
$\sigma$	tensão superficial (dina/cm)
$\mu$	potencial químico
w	vazão volumétrica da solução residual ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos era frequente noticiar-se sobre o aparecimento de grandes quantidades de espuma em alguns dos nossos rios, principalmente o Tietê e Pinheiros, que se estendiam às vezes por vários quilômetros. A espuma que se formava era notória por sua estabilidade chegando a atingir alguns metros de altura; seu aparecimento não se limitava aos rios que recebiam os efluentes industriais e domésticos mal tratados, mas, também nas próprias estações de tratamento. Aí ela dificultava o controle do processo e as sobrecarregava.

Na localidade de Pirapora do Bom Jesus as queixas da população eram justificadas já que a espuma invadia as casas próximas às margens do rio trazendo consigo o mal cheiro dos gases que transportava além de depositar um resíduo com aspecto de graxa após a sua secagem.

Como é sabido, a espuma é um concentrador de íons metálicos e microorganismos que se encontrem nas águas residuárias mesmo em concentrações bem baixas.

A tabela 2.1. apresenta as concentrações de íons metálicos encontrados nos resíduos de espumas coletados junto à barragem do Summit Control na represa Billings. Estes dados foram obtidos pelos pesquisadores da CETESB que ainda analisaram o resíduo da espuma pelo método do azul de metileno, que acusou uma porcentagem de 50% do resíduo seco como sendo de material análogo aos alquil benzeno sulfonatos. Este resultado foi encarado com reservas pelos pesquisadores. Vale salientar que como estes dados foram obtidos em 1979, o tensoativo aniônico utilizado nesta época na formulação dos detergentes domésticos era o alquil benzeno sulfonato não biodegradável. Por este motivo todos os problemas decorrentes da formação

indesejável de espuma eram atribuídos ao uso crescente dos detergentes domésticos nos lares, instituições e indústrias (por exemplo as alimentícias) que por serem não biodegradáveis permaneciam intactos nos rios por muito tempo.

Tabela 1.1 Análises de metais em amostra de água e de espuma coletadas junto ao Summit Control.

METAIS	ÁGUA (mg/l)	ESPUMA (mg/kg)	ENRIQUECIMENTO (aproximado)
Alumínio	0,040	2253	$5,6 \times 10^4$
Arsênio	<0,015	1,45	96
Boro	0,127	7,2	56
Cádmio	<0,01	3,3	330
Cálcio	59,0	30600	518
Chumbo	<0,04	16,8	420
Cobre	0,005	1335	$2,6 \times 10^5$
Cromo-Total	0,019	27,4	$1,4 \times 10^3$
Ferro	0,18	1375	$7,6 \times 10^3$
Magnésio	7,1	2943	414
Manganês	0,12	316	$2,6 \times 10^3$
Mercúrio	0,00017	1,83	$1,0 \times 10^4$
Potássio	6,5	970	149
Sódio	82,6	3793	46

Esta pesquisa iniciou-se em 1981 utilizando-se o dodecil benzeno sulfonato de sódio (NaDBS) e o tensoativo não iônico no nil fenol etoxilado. Buscava-se comprovar que o tensoativo aniônico não era capaz de produzir espuma na concentração em se achava nas águas dos rios, mas, que poderia começar a produzi-las caso o tensoativo não iônico também estivesse presente. Em resumo, os

dois tensoativos constituiriam um sistema sinérgico quanto à formação de espuma. Este fato não é novo e no próprio Rio Tietê foram observadas diferenças no comportamento das espumas formadas sendo que em algumas barragens ela não ocorria; uma das explicações aventadas foi que um trecho do Rio Tietê recebeu derivados de uma indústria de celulose que usa o processo sulfito e são formadores de espuma.

Em outubro de 1982 os detergentes brasileiros passaram a utilizar o tensoativo biodegradável alquil benzeno sulfonato de sódio linear. Com esta substituição os problemas de formação de espuma deveriam cessar. Isto, no entanto, não ocorreu devido às más condições do rio Tietê e o não tratamento biológico dos esgotos o que fez com que os tensoativos continuassem.

Em vista disto, a pesquisa foi repetida para o par de tensoativos alquil benzeno sulfonato de sódio linear e o nonil fenol etoxilado. Estes produtos empregados foram todos comerciais.

O Capítulo 2 foi dedicado à descrição dos principais grupos de tensoativos, sua obtenção e usos principais; procurou-se ilustrar a existência do sinérgico em vários casos com ênfase especial à formação sinérgica de espuma em águas residuárias.

O capítulo 3 trata especificamente da espuma: como produzi-la, tipos de espuma, estrutura, medidas físicas.

A avaliação dos sistemas sinérgicos quanto à formação da espuma foi feita no capítulo 4 - Espumicidade. Neste capítulo são discutidos os fatores que podem influir na espumicidade, como deve ser a composição da interface líquido-gás para que haja formação de espuma. Aí são apresentados teorias sobre a formação das películas e como a presença de aditivos pode favorecer o aparecimento da espuma mediante a produção de uma película mista. As pro-

priedades do sistema que podem influir sobre a estabilidade da espuma formada foram também discutidas. Foram obtidos dados experimentais que permitissem fazer uma avaliação da capacidade de formar espuma e estabilidade da espuma formada por estes sistemas bi-componentes.

No capítulo 5, referente ao fracionamento por espuma, procurou-se averiguar o comportamento destes sistemas já estudados frente a este processo de separação. Procurou-se a fatibilidade deste processo de separação demonstrando-se que os tensoativos eram retirados da solução concentrando-se inúmeras vezes em um volume reduzido do espumado (líquido resultante do rompimento da espuma). Como o nonil fenol etoxilado foi retirado preferencialmente pela espuma provou ser o de maior atividade superficial.

Esta seletividade para a absorção sobre as bolhas de ar foi analisada no capítulo 6 que trata da adsorção líquido-gás. A relação entre as concentrações volumétricas dos componentes do sistema e os excessos de concentração superficial foram estudados.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 TIPOS DE TENSOATIVOS

Certas substâncias, como ácidos graxos e álcoois de cadeia carbônica curta, são capazes de se solubilizar tanto em água como em óleo. A sua solubilidade em óleo lhe é conferida pela cadeia carbônica enquanto que o grupo polar por sua alta afinidade com a água é capaz de arrastar consigo uma cadeia carbônica não muito longa e constituir uma solução aquosa. Quando estas substâncias são colocadas em um meio óleo-água ou água-ar elas se orientam de modo a manter os grupos hidrofílicos na fase aquosa e as cadeias carbônicas na fase oleosa ou ar. Esta orientação molecular é energeticamente mais favorável do que a dissolução completa em qualquer uma das fases. Este comportamento destas substâncias, que se adsorvem fortemente na superfície de líquidos ou na interface de separação entre dois líquidos imiscíveis formando monocamadas moleculares orientadas, é denominado atividade superficial. Os materiais que apresentam atividade superficial são os tensoativos que são responsáveis pelo abaixamento da tensão superficial de um solvente quando são adicionados a ele.

O abaixamento da tensão superficial de um sistema prossegue com o aumento da concentração do tensoativo até que, a uma determinada concentração do tensoativo este abaixamento cessa. Esta concentração é conhecida como concentração crítica de micela (c.c.m.). O aumento da concentração do tensoativo acima da c.m.c. não produz mais alteração da tensão superficial do sistema. Isto sugere a ocorrência de associação entre as partículas.

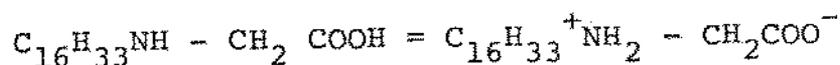
Cada tensoativo apresenta um balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) que permite que se defina o seu melhor emprego observan-

observando-se a propriedade em que ele possui ação prevalectente ( ver Apêndice A).

A maior parte dos tensoativos são caracterizados estruturalmente por possuírem uma cadeia hidrocarbônica de natureza lipofílica ligada a um grupo de alta afinidade com a água (hidrofílico), que pode ser iônico ou não iônico. A natureza do grupo hidrofílico é que determina a classificação dos tensoativos. Quimicamente, há duas grandes classes de compostos, os iônicos e os não iônicos. A classe dos não iônicos compreende compostos que possuem grupos com alta afinidade pela água e contêm geralmente átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre em formas não ionizáveis.

A classe dos iônicos apresenta duas divisões principais, os aniônicos e catiônicos. Se o tensoativo presente em uma solução aquosa se ionizar fornecendo um ânion contendo a cadeia carbônica é dito ânion ativo, ou simplesmente aniônico, por ser o ânion responsável pela atividade de superfície. Os catiônicos, da mesma forma, quando ionizados em solução aquosa apresentam a porção hidrófoba do tensoativo contida no cátion.

O terceiro grupo de menor importância é dos anfóteros, como o ácido cetilaminoacético, que em solução aquosa atinge o equilíbrio da seguinte forma:



### 2.1.1. IÔNICOS :

#### A. Aniônico

a) Carboxil - COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>

- b) Sulfato orgânico -  $\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$   
 c) Sulfonato orgânico -  $\text{SO}_3^- \text{Na}^+$   
 d) Éter de ácido fosfórico -  $\text{OPO}_3^- (\text{Na}^+)_2$

### B. Catiônico

- a) Amina primária -  $\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$   
 b) Amina secundária -  $\text{NH}_2^+ \text{Cl}^-$   
 c) Amina terciária -  $\text{NH}^+ \text{Cl}^-$   
 d) Amina quaternária -  $\text{N}^+ \text{Cl}^-$

### C. Anfótero

#### 2.1.2 NÃO IONICOS :

- Éter -  $\text{O}-$   
 Hidroxi -  $\text{OH}-$   
 Éster de ácido carboxílico -  $\text{COO}-$   
 Carboamida -  $\text{CONH}-$   
 Sulfoamida -  $\text{SO}_2 \text{NH}-$   
 Compostos com ( = ) (alcenos) -  $\text{CH} = \text{CH}-$

A seguir descrevemos sucintamente cada grupo e os compostos mais importantes que pertencem a ele (Atlas Indústrias Químicas S.A., Davidsohn, Milwidsky, 1972).

#### A. Aniônicos

##### a) Ácidos carboxílicos

Os mais antigos, bem conhecidos e importantes agentes tensoativos são os sabões, que pertencem a este grupo e são sais de ácidos graxos naturais que podem apresentar cadeia carbônica re

ta ou ramificada, saturada ou insaturada, e inclusive ácidos hidroxi - substituídos como aqueles presentes no óleo de mamona e na graxa da lã.

Estes ácidos graxos ocorrem na natureza como ésteres de glicerol (os óleos e gorduras) e de alcoois alifáticos superiores (as ceras) animais e vegetais.

As propriedades típicas de um sabão são significativamente dependentes do número de átomos de carbono do ácido graxo correspondente. Para a série homóloga de cadeia reta, saturada, o aparecimento das propriedades de um sabão principia para os membros dessa série que possuam, no mínimo, oito átomos de carbono em sua molécula. Acima de 20 a 22 átomos obtêm-se sabões tão insolúveis que geralmente não são utilizados. De um ponto de vista prático, os ácidos graxos de cadeia linear contendo doze a dezoito átomos de carbono são as melhores matérias-primas.

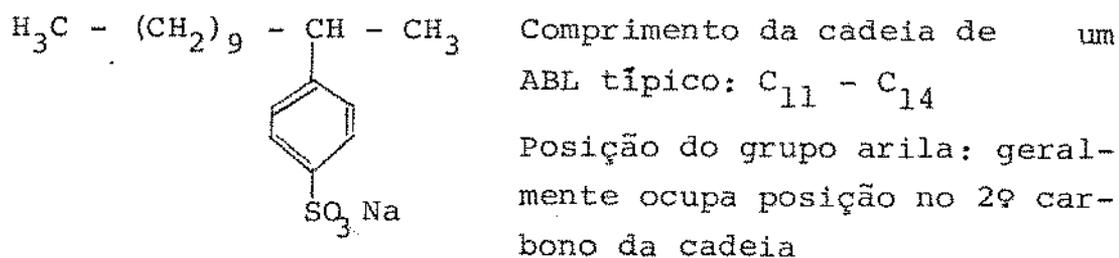
#### b) Sulfonatos de alquil arila

Este é o maior grupo em uso geral, pois o dodecil benzeno sulfonato, o principal membro deste grupo, quer na forma ramificada ou como alquil benzeno linear totaliza cerca de 60% dos detergentes usados no mundo (DAVIDSOHN, MILWIDSKY, 1972, p.15).  
p. 15).

Há razões importantes que justificam este uso. Além de apresentarem propriedades excepcionais como detergentes, estão baseados em matérias-primas mais baratas e de mais fácil obtenção que aquelas usadas na manufatura da maioria dos outros detergentes. A principal fonte de alquil aril sulfonatos é a indústria de petróleo.

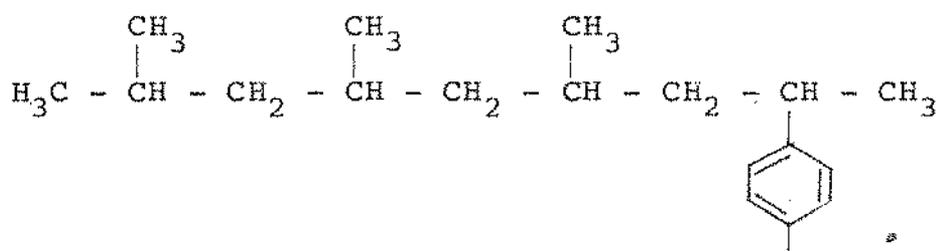
Dentre os condensados de alquil arila, o mais impor

tante é o sulfonato de alquil benzeno linear que tem a seguinte fórmula estrutural:



Sulfonato de alquil benzeno linear (ABL).

Em meados de 1982, a indústria nacional de detergentes começou a utilizar o ABL em substituição ao dodecil benzeno sulfonato ramificado (DBS) usado até então. Atualmente, uma grande porcentagem do DBS já foi substituída, principalmente no que se refere aos detergentes domésticos para uso geral, persistindo seu uso em algumas aplicações industriais e formulações multi-uso para limpeza em geral.



Dodecil benzeno sulfonato de sódio (NaDBS) SO<sub>3</sub>Na

O alquil linear é preparado a partir das n-parafinas, que podem ser monocloradas e, após a cloração participar da reação de alquilação com o benzeno na presença do cloreto de alumínio como catalisador (reação de Friedel-Crafts). Em outro processo as n-parafinas são inicialmente desidrogenadas cataliticamente produzindo olefinas internas que são usadas para alquilar o benzeno. A sulfonação do alquil benzeno linear resultante seguida por neutralização, dá origem ao sulfonato de alquila linear.

Por sua vez, o DBS é derivado do benzeno e do propile

no que são condensados para produzir um tetrâmero ou pentâmero. Esses polímeros são então usados para alquilar o benzeno, que após uma destilação cuidadosa, fornece um material reprodutível que é então sulfonado e finalmente neutralizado com hidróxido de sódio para formar o NADBS.

O DBS consiste de muitos isômeros que se originam de três fontes principais: (1) a presença de outras olefinas como etileno e butileno no estoque de propileno usado, (2) formas alternadas de polimerização que são possíveis e (3) reações de fragmentação e isomerização que podem ocorrer durante a alquilação do benzeno.

Uma das principais características do sulfonato de alquil benzeno é sua cadeia alquila bastante ramificada que inibe sua bio-degradação em águas residuárias e dá origem ao termo detergente "duro" ou não bio-degradável. As bactérias que estão presentes normalmente nos detritos ou nas superfícies de lagos e rios podem degradar facilmente compostos orgânicos de cadeia reta como os sabões e sulfatos de álcoois para dióxido de carbono e água; mas, encontram dificuldade em degradar compostos ramificados (JUSTICE, LAMBERTI, 1964). Na realidade somente poucos microrganismos são capazes de romperem ligações de carbono terciário e/ou quaternário. Assim, frações consideráveis do detergente atravessam intactas as estações de tratamento de esgoto persistindo por longos períodos nas águas receptoras.

No Quadro 2.1 apresentado a seguir encontram-se alguns dados referentes à remoção do DBS e ABL de águas residuárias.

Quadro. 2.1 Remoção do DBS e do ABL por alguns processos de tratamento de esgoto (BRAILE, CAVALCANTI, 1979, p.502):

PROCESSO	Porcentagem de remoção média	
	DBS	ABL
Sedimentação primária	2 - 3	2 - 3
Lagoa de estabilização aeróbica	15	56
Lagoa de estabilização facultativa	30	93
Filtros biológicos	35	85
Lodo ativado	45	90

A menos que as águas residuárias apresentem uma concentração inferior a 1 ppm de ABS, a presença de espuma na superfície da água é evidente (JUSTICE, LAMBERTI, 1964).

As objeções à presença de detergentes nos despejos são devido às influências negativas que apresentam nas diversas fases de tratamento, como a ineficiência na remoção de graxas e a diminuição da taxa de transferência de oxigênio, motivadas pelas alterações físico-químicas que provocam na superfície da água. A espuma emulsiona uma grande quantidade de óleos e graxas e já constatou-se a presença de até 90% de graxas em espumas secas depositadas nas paredes de tanques de aeração, além de transportar consigo uma série de microrganismos, principalmente bactérias, constituindo-se em um problema sanitário grave.

A maior dificuldade causada pelos detergentes ocorre em estações de tratamento de águas servidas mediante o processo de lodo ativado. O turbilhonamento causado na água pelos aeradores de superfície ou difusores de ar, provoca em decorrência da presença de detergentes a formação tão abundante de espuma que muitas vezes chega a envolver a estação de tratamento de esgotos. Esta espuma, interferindo na transferência de oxigênio, chega a anular a ação dos aeradores, transformando o tratamento aeróbico em anaeróbico, e o esgoto torna-se séptico. Muitas vezes, chega-se a um processo misto de tratamento totalmente incontrolável. Nestes casos, os problemas de efluente industrial se avolumam e complicam, escapando aos requisitos exigidos pela classificação da maioria dos rios. Mesmo que o detergente seja biodegradável o problema persiste, pois depende da velocidade de biodegração e do tempo de retenção de detergente nas diferentes etapas na estação de tratamento. A substituição do grupo alquila ramificado por uma estrutura hidrocarbônica olefínica ou parafínica de cadeia linear reta faz com que ele seja mais rapidamente biodegradado pela flora bacteriana presente nos resíduos. Esta é a razão pela qual a indústria brasileira foi obrigada a substituir o tensoativo NADBS pelo alquil benzeno sulfonato de sódio nas suas formulações (BRAILE, CAVALCANTI, 1979, p.504).

E, para complementar, pode-se citar os alcoóis sulfatados que foram os primeiros tensoativos sintéticos empregados comercialmente e ainda hoje são usados em algumas formulações em combinação com outros detergentes.

#### B. Catiônicos

Estes tensoativos são constituídos basicamente por

dois grandes grupos de compostos, os sais de amina e amônio quaternário. Quando dissolvidos em água se ionizam para produzir um cátion, que contém a porção lipofílica da molécula, e pode ser considerado o responsável por suas propriedades de atividade superficial.

Os acetatos de amina são produzidos pela reação das aminas graxas com ácido acético e são solúveis em água. Os compostos quaternários de amônio são obtidos pela alquilação de aminas primárias, secundárias ou terciárias com alquil aril haletos ou haletos de ácidos graxos. Para que essas substâncias sejam tensoativas é necessário que pelo menos um grupo substituinte tenha cadeia longa de característica hidrofóbica.

Os tensoativos catiônicos, comparados com os aniônicos e não iônicos, possuem detergência inferior e custo mais alto. A maior parte das suas aplicações se dá onde há a necessidade de sua capacidade de aderir a superfícies sólidas ou quando se utiliza suas propriedades germicidas ou anti-corrosivas.

Estes produtos são empregados como agentes anti-estáticos em plásticos e resinas, como amaciantes de tecidos, na inibição da corrosão e do mofo. Na elaboração de tintas, quando presentes, melhoram a aderência do produto nas superfícies; no processo de tingimento do papel e do couro eles atuam como fixadores da tinta. Como bactericidas exercem essa função na esterilização da planta e dos equipamentos nas indústrias de alimentos, cervejarias e similares; na medicina como agente anti-séptico da pele.

### C. Anfotéricos

São compostos que possuem caráter tanto aniônico como catiônico. São empregados como desinfetantes, espessantes, deter

gentes e, quando iônica e balanceados, encontram aplicação em cosmética.

### 2.1.2 NÃO IÔNICOS

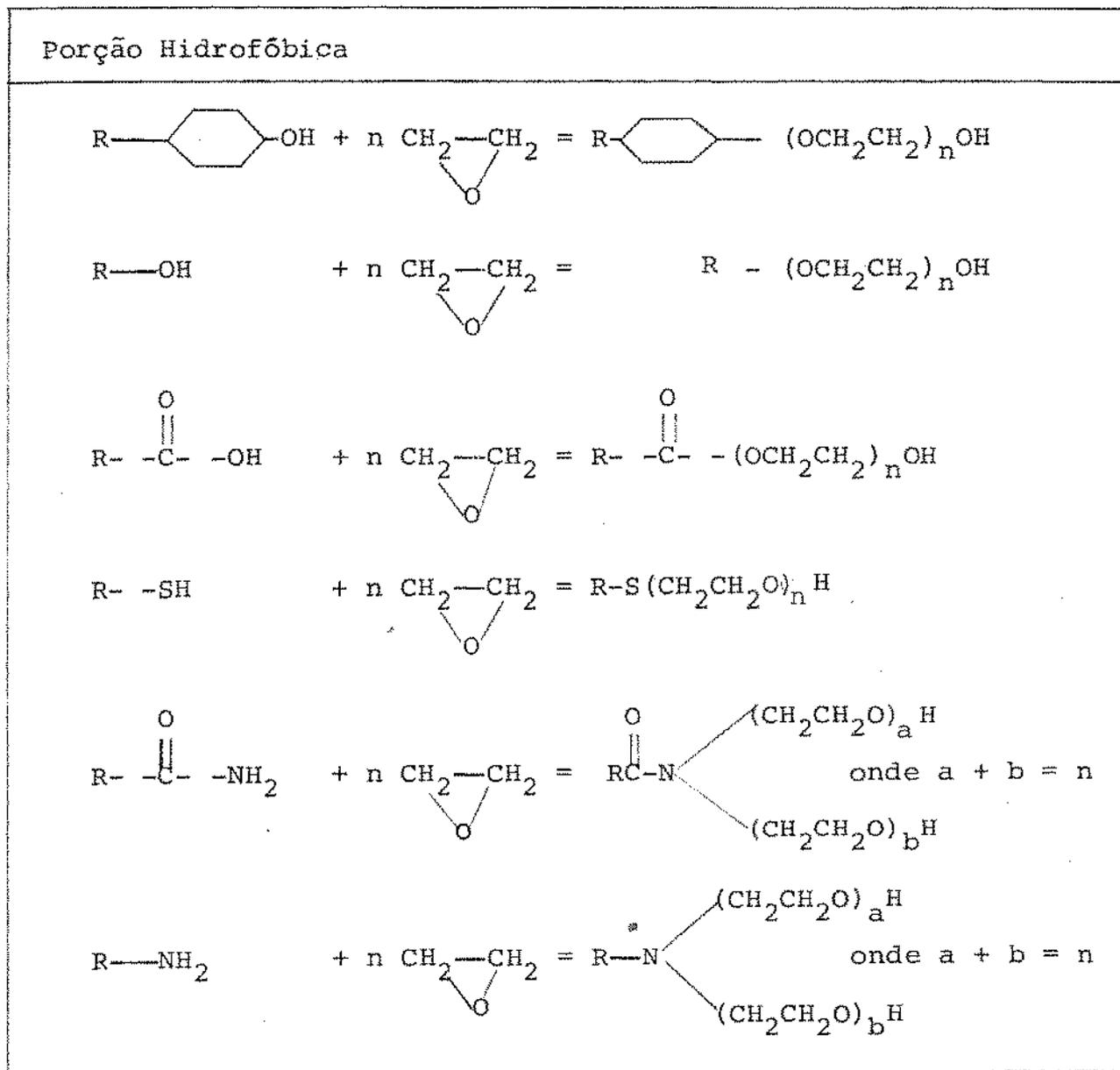
Sem dúvida alguma, é a espécie de tensoativos que contém a maior variedade de compostos e em maior crescimento. Devido a sua natureza química independem da dureza da água e do pH do meio.

O grupo mais importante de tensoativos não iônicos é obtido pela reação de diversos grupos hidrofóbicos como os óxidos de etileno ou propileno (Quadro 2.2).

O BHL de um tensoativo não iônico pode ser alterado pela introdução de modificações nas partes hidrofóbicas e hidrofílicas da molécula de tal forma que o produto seja feito "sob medida" para cada aplicação específica. Sem dúvida há muito mais diversificações de compostos não iônicos manufaturados do que os aniônicos ou catiônicos, o que permite uma versatilidade no desempenho de funções diferentes como detergir, umectar, emulsionar, etc.

A existência de uma grande variedade de compostos hidrofóbicos passíveis de oxietilação, como fenóis alquilados, ácidos graxos, álcoois graxos, mercaptanas (tioálcoois), aminas graxas, amidas de ácido graxo, álcoois amidas, polipropileno glicóis, naftóis, permite a preparação de um número quase ilimitado de não iônicos polioxietilados. Para uso em detergentes, os produtos de alquil fenóis com 8 - 10 carbonos no grupo alquila são os de maior importância. Estes produtos ainda compreendem uma proporção substancial da produção mundial total dos não iônicos e representam

Quadro 2.2 Preparação dos tensoativos não iônicos a partir do óxido de etileno (Davidshon, A., Milwidsky, B.M., 1972, p.146)



um problema no tratamento das águas residuárias, similar ao causa do pelos alquil benzeno ramificados (DAVIDSOHN, MILWIDSKY, p. 148); menos sério, entretanto, por ser pouco espumígeno.

Os tensoativos derivados do óxido de etileno não são compostos puros, mas, uma mistura de produtos com uma relação de números de moles de óxido de etileno/porção hidrofóbica dentro de uma faixa ampla representada por uma fórmula de distribuição de

Poisson. Portanto, o número de unidades de óxido de etileno atribuído a um certo produto representa apenas um valor médio. (JELINEK, MAYHEW, 1954).

Uma classe importante de não iônicos é derivada da condensação de alcanolaminas com ácidos graxos. Estas alcanolaminas são usadas raramente como detergentes, mas, em adição a outros tensoativos, por exemplo, os sulfonatos de alquil benzeno. Eles atuam como promotores da espuma, aumentam a detergência sinergisticamente e a viscosidade de formulações líquidas. São protetores da pele.

Os tensoativos não iônicos são usados na confecção de detergentes líquidos domésticos e industriais (particularmente quando a não formação de espuma é uma característica desejável), na indústria têxtil e de couro, na fabricação de tintas emulsionadas, látex natural e sintético. Sua versatilidade permite ainda o seu emprego em graxas lubrificantes, óleos de corte e protetores, na preparação de emulsões asfálticas para pavimentação, na fabricação de inseticidas, herbicidas, pós molháveis, etc.

## 2.2. SINERGISMO

Sinergismo ou sinergia é definido como a ação combinada de entidades distintas tal que o efeito total é maior que aquele obtido pela soma de seus efeitos tomados separadamente. Este princípio é muitas vezes encontrado sob outras denominações como potenciadores (pelos profissionais das ciências farmacêuticas), ativadores, coadjuvantes, promotores catalíticos e outros. Vamos expor muito brevemente alguns casos importantes e ilustrativos.

### 2.2.1 INSETICIDAS

Existem diversos exemplos de sinergismo comprovados, como por exemplo, o uso do óleo de gergelim em inseticidas de piretrinas e rotenonas (MACALUSO, 1944). Assim, uma solução milimolar de piretrina em querosene refinado causou a morte de apenas 8% das moscas de teste; a adição de 5% em volume do óleo de gergelim fez com que a mortalidade passasse de 8% a 88%. No entanto, este óleo quando puro ou diluído com querosene não exibiu ação tóxica sobre as moscas.

O trabalho de alguns pesquisadores conduziu à conclusão de que o óleo de gergelim aumentou a potência inseticida das piretrinas com a exclusão de todos os outros óleos testados. Uma destilação molecular deste óleo, realizada por Haller e seus colaboradores (citados em BEROZA, 1974), levou-os à descoberta de que as duas frações mais ativas continham a sesamina, que ostentou um sinergismo notável com as piretrinas. Nas pesquisas realizadas com o objetivo de procurar identificar qualquer composto, além da sesamina, que desempenhasse uma ação sinérgica também apreciável, procedeu-se ao fracionamento cromatográfico do óleo de gergelim. Um exame entomológico sistemático dessas frações indicou a presença de duas substâncias responsáveis por praticamente toda a atividade sinérgica do óleo com a piretrina, a sesamina e a sesamolina (BEROZA, 1954).

### 2.2.2. SOLVENTES

A utilização comercial da zeína com o objetivo de recobrir plásticos, adesivos, etc., exige uma compatibilidade destes

materiais com os sistemas solventes-zeína (EVANS, MANLEY, 1944 ) em que os solventes são constituídos geralmente por uma mistura de dois ou mais componentes associados para satisfazer os requerimentos das condições particulares de operação.

Os solventes para a zeína podem ser classificados em solventes primários, que são capazes de dispersá-la; secundários, que não a dissolvem mas contribuem para o poder solvente dos compostos primários (em sistemas binários); e diluentes, que não são capazes de solubilizar ou auxiliar aos solventes primários quando usados em sistemas ternários ou misturas mais complexas.

Os solventes orgânicos primários para a zeína são os ácidos, amidas, amins ou hidróxidos, embora nem todos os compostos pertencentes a estes grupos sejam capazes de solubilizá-la. Por exemplo, a água não atua como solvente primário e no entanto, é um excelente solvente secundário. Desta forma, uma mistura de 75% de álcool etílico e 25% de água age como um bom solvente já a temperatura acima de 0°C, se o álcool for utilizado isoladamente, precisa ser aquecido a 120°C ou a temperatura mais altas para solubilizar a zeína.

Outros exemplos podem ser dados com relação ao sinergismo em solventes. Em termos da recuperação terciária do óleo cru, que está se desenvolvendo nestes últimos anos, o anegamento com tensoativos aparece como um dos mais promissores. Este processo envolve a injeção da solução de tensoativo no poço que reduz a tensão interfacial entre ela e o óleo no reservatório. Sob condições imiscíveis, a variável mais significativa que afeta a recuperação do óleo é a tensão interfacial. Os sulfonatos de petróleo constituem o grupo mais importante de tensoativos capazes de produzir tensões interfaciais muito baixas entre o óleo cru e a fa-

se aquosa.

Com o intuito de melhorar a recuperação do óleo foram feitas pesquisas nas quais se constatou que a adição de lignosulfonatos aos sulfonatos de petróleo produziu um decréscimo surpreendente no valor da tensão interfacial obtida pelo uso dos sulfonatos de petróleo apenas. A aplicação destas misturas sinérgicas para a recuperação do óleo cru retido em leitos de areia utilizados como modelo, produziu resultados que foram claramente superiores àqueles obtidos pelo anegamento com sulfonatos de petróleo ou lignosulfonatos isoladamente (HORNOF, et al., 1981).

### 2.2.3 AGENTES TENSOATIVOS

Um exemplo típico de sinérgismo em tensoativos é o reforçamento de sabões e detergentes sintéticos por sais inorgânicos que manifestam pouca ou nenhuma atividade superficial. Muitos dos alquil arilasulfonatos de sódio, na forma como são comercializados, contêm sulfato de sódio resultante da neutralização do ácido sulfúrico excedente da sulfonação. Este material não pode ser considerado inerte já que aumenta a atividade superficial dos sulfonatos.

A adição de sais em quantidades adequadas às soluções de tensoativos iônicos promove a formação de micela, importante na ação dispersante e solubilizante, e o abaixamento da tensão superficial ou interfacial que é necessário para o molhamento e emulsificação. A redução da tensão seria devido à diminuição da repulsão entre os íons tensoativos adsorvidos, resultando em um empacotamento mais denso ou fechado com uma quantidade maior adsorvida (MACALUSO, 1944).

MERRIL e GETTY (MERRIL e GETTY, 1950) consta-

taram que uma mistura do sulfonato de alquil arila com pirofosfato, silicato e carbonato de sódio exibe uma detergência mais efetiva em uma grande variedade de aplicações práticas. O desempenho destas misturas era frequentemente maior que o previsto para cada constituinte tomado separadamente. Talvez parte do sinergismo pudesse ser explicada pela remoção de um ou mais constituintes da sujeira preferencialmente por um dado componente da mistura, o que está de acordo com o fato de que misturas de sujeira de maior complexidade foram responsáveis pelos maiores efeitos sinérgicos verificados.

#### 2.2.4 ALIMENTOS

Um exemplo de sinergismo em alimentos foi verificado na preservação de alimentos ácidos pela inativação térmica de leveduras e com a utilização do sorbato de potássio e benzoato de sódio (BEUCHAT, 1981). Esta pesquisa atesta os efeitos sinérgicos do sorbato de potássio, e em menor escala, do benzoato de sódio na inativação térmica de diversas linhagens de levedura. O fato de que preservativos, e em particular o sorbato de potássio, possam contribuir sinérgicamente para a inativação térmica de leveduras para  $pH < 5,5$ , oferece uma possibilidade de redução na quantidade de calor fornecida a certos alimentos, sem o sacrifício do grau de esterilidade.

Uma associação do eritorbato com o citrato de sódio propiciou um desenvolvimento máximo da cor e aumentou a sua estabilidade em alimentos curados, sendo efetiva em uma larga faixa de temperaturas de cura.

O eritorbato de sódio, usado sozinho no processo, re

duz o tempo de cura e a perda de cor dos alimentos curados; sua efetividade é ampliada acentuadamente pela ação sinérgica que o íon citrato produz quando misturado com ele.

Muitas misturas foram testadas com o objetivo de se obter a formulação ótima para o processo e com o menor custo. Esta associação sinérgica pode ser usada para proteger a cor de frutas frescas e congeladas, vegetais, compotas, geléias, molhos, etc. (NEWS SPOTLIGHT, 1965).

É bem conhecido o fato de que o etanol é o componente orgânico volátil presente em maiores quantidades nas bebidas alcoólicas. Em quantidades menores, é encontrado em muitos alimentos. Nas sidras, vinhos e licores, ele dá corpo, reduz a acidez aparente, aumenta a doçura e mascara o sabor adstringente. Portanto, com relação ao aroma destes produtos, o etanol ressalta as características peculiares de cada um e atenua os aspectos "ásperos" e menos desejáveis.

A sugestão de que os álcoois em geral apresentam sinérgismo com outros componentes do sabor, conduziu a pesquisas referentes à interação entre o etanol e outros voláteis da sidra, particularmente aqueles que contribuem para conferir o aroma de frutas ao produto.

Os resultados da análise sensorial do extrato de aroma da sidra com a presença de várias porcentagens de etanol mostraram que, a maior parte dos provadores detectou um aumento no aroma de fruta quando o teor de álcool esteve entre 0,1 e 0,75<sup>o</sup>GL. Abaixo dessa concentração nenhuma mudança foi detectada, e acima dela houve uma supressão do aroma.

A cromatografia gasosa realizada do espaço superior das misturas comprovou que, concentrações crescentes de etanol até

aproximadamente 0,8<sup>o</sup>GL conferiram um aumento na pressão de vapor dos outros componentes, especialmente os ésteres. Eles podem ter sido os responsáveis pela análise sensorial que apontou estas misturas como as mais aromáticas. Acima de 0,75<sup>o</sup>GL o etanol provocou um efeito contrário.

Isto sugere que o etanol, além da sua importância na modificação e definição do aroma de bebidas alcoólicas, pode também aumentar as características aromáticas de outros produtos.

#### 2.2.5 ANTIOXIDANTES

Constatou-se (THOMPSON, 1950) que determinadas combinações de antioxidantes testadas apresentaram sinergismo com relação à estabilidade do caroteno, facilmente oxidável, em rações de alfafa desidratadas quando armazenadas à temperatura ambiente.

#### 2.2.6 ANTI-ESPUMANTES

A tendência a formar espuma que a água de alimentação da caldeira pode apresentar é atribuível tanto às impurezas presentes na água como à construção da própria caldeira. Dos dois, as impurezas como sólidos dissolvidos e em suspensão, matérias orgânicas residuárias, materiais coloidais como óleos, sabões, etc, representam a contribuição mais importante para a formação de espuma.

Este problema pode ser controlado ou pela diluição da água presente no fervedor da caldeira com água nova ou pela adição de anti-espumantes, que economicamente é justificável pelo ganho resultante em combustível e água.

Entre os primeiros anti-espumantes figurava o óleo de mamona, adotado como padrão para a geração de vapor. Ele possui no entanto, a séria desvantagem de se hidrolisar rapidamente na presença de água quente alcalina para formar, entre outros, o sabão de sódio do ácido ricinoleico que contaminava a água e fazia com que ela espumasse mais. O uso de materiais orgânicos inertes como taninos, ligninas, amido, misturados com o óleo de rícino conferiram-lhe um aumento em seu poder anti-espumígeno, bem como aos outros produtos anti-espumígenos constituindo-se em um sinergismo em anti-espumantes (DENMAN, 1954).

#### 2.2.7 SINERGISMO EM ESPUMA

As duas propriedades mais importantes dos tensoativos do ponto de vista da detergência são: sua grande habilidade para abaixar as tensões superficial e interfacial mesmo em diluição extrema e a capacidade de solubilizar ou suspender substâncias que não são solúveis normalmente em água. Estas propriedades não são afetadas por mudanças no pH ou presença de cátions alcalino-terrosos, exceto no caso de sabões. Os detergentes sintéticos são, em geral, quimicamente estáveis. Suas propriedades de penetrar, dispersar, espumar, etc, persistem mesmo após a solução contendo o detergente haver sido descarregada nos efluentes sob condições de mudanças no pH, grande diluição, oxidação parcial e digestão por microrganismos.

A habilidade de um detergente para desflocular ou quebrar partículas dispersas é o aspecto da detergência que mais se opõe aos resultados desejados no tratamento dos efluentes.

A falta da espuma por parte do detergente não signifi-

ca ausência de detergência. Convencer aos usuários sobre esta condição não é fácil já que a noção de limpeza está associada com a formação de espuma. Por este motivo, os fabricantes de detergentes preferem formulações que produzam o máximo de espuma estável. Em pelo menos um caso, a ocupação de rios por espuma foi causada por um detergente não espumígeno contendo um aditivo espumígeno (STAFF REPORT, 1953).

Em certas partes do Reino Unido, particularmente a de Yorkshire, uma região onde se concentram muitas das indústrias de processamento de lã, o desenvolvimento de problemas graves de espuma nos rios obrigou a instalação de equipamentos para aspergí-las com água, a fim de evitar que elas atingissem a cidade (OFFILER, 1973). (Ver Quadro 2.3 e 2.4).

Quadro 2.3 Concentrações médias (em ppm) dos tensoativos aniônicos e não iônicos e de poliglicóis nos rios Aire e Calder (OFFILER, 1973).

Ano	Rio Calder			Rio Aire		
	Aniônico	Não iônico	Poliglicóis	Aniônico	Não iônico	Poliglicóis
1967	0,97	0,62	0,39	0,70	0,32	0,06
1968	0,91	0,37	0,24	0,68	0,26	0,11
1969	1,17	0,55	0,40	0,77	0,30	0,12
1970	0,97	0,50	0,37	0,65	0,37	0,23
1971 (1ª metade)	0,86	0,86	0,81	0,53	0,31	0,17

Quadro 2.4 O efeito de resíduos não iônicos e poliglicóis sobre as características espumígenas dos tensoativos aniônicos (OFFILER, 1973).

Tipo de poliglicol	Altura da espuma (mm)			
	Tipo de PEG	0,5 ppm de não iônico(i)	0,5ppm de aniônico(ii)	0,5ppm não iônico + 0,5ppm aniônico
nenhum	-	0	11	23
0,5 ppm PEG 450	0	0	10	33
10 ppm PEG 450	0	0	6	28
0,1 ppm PEG 1000	0	11	2	23
0,5 ppm PEG 1000	4	11	16	36
5,0 ppm PEG 1000	7	18	26	55
0,1 ppm PEG 3500	0	13	10	24
0,5 ppm PEG 3500	6	22	17	55
5,0 ppm PEG 3500	7	31	32	70

PEG 450 = H(O - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub> - OH

PEG 1000 = H(O - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub>)<sub>22</sub> - OH

PEG 3500 = H(O - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub>)<sub>79</sub> - OH

i) não iônico é o nonil aniônico é o sulfato de alquil benzeno linear

fenol etoxilado

ii) aniônico é o sulfato de alquil benzeno linear

zeno linear

Uma observação cuidadosa destes dados indica que a concentração do material aniônico é cerca de 0,65 ppm (para o rio Aire), que embora alta, não é excessiva. O que é importante, entretanto, são os níveis de tensoativo não iônico (cerca 0,34 ppm) e poliglicóis (0,23 ppm) presentes. Embora nenhum desses dois grupos de compostos seja profusamente espumígeno, ambos são conhecidos por serem muito eficientes em aumentar o poder espumígeno de detergentes aniônicos e de resíduos aniônicos parcialmente degradados.

Estas regiões que apresentaram os problemas mais acentuados com espuma, substituíram os tensoativos não iônicos não biodegradáveis por outros suscetíveis ao tratamento biológico, em aproximadamente 80% do total usado. No entanto, a análise de água dos rios praticamente não acusou nenhuma melhora sensível do problema, devido à deficiência das estações de tratamento que não foram capazes de degradar satisfatoriamente estes materiais. A junção destes dados apresentados atestam que a persistência e estabilidade da espuma nos rios ingleses se deve à presença nas águas de misturas de tensoativos que são sinergistas quanto à formação de espumas.

Podemos inferir que no Brasil o mesmo fenômeno ocorre em nossos rios ou que, pelo menos uma das causas do aparecimento de espuma abundante em nossos rios (notadamente o Tietê) e estações de tratamento se deve à presença simultânea do alquil benzeno sulfonato linear (que ora substitui praticamente todo o DBS ramificado usado para o consumo doméstico) e dos não iônicos do tipo alquil fenóis etoxilados.

### 3. ESPUMA

#### 3.1 GENERALIDADES

Uma das propriedades mais proeminente de certos tensoativos é sua habilidade para produzir espuma. A importância tecnológica que foi concedida ao poder espumígeno foi provavelmente exagerada quando se procurou relacioná-lo com a eficiência da detergência. Em algumas indústrias, entretanto, a formação de espuma apresenta interesse primordial, como por exemplo, na elaboração das borrachas e plásticos espumados, e extintores de incêndio, datando de 1877 a mais antiga sugestão para o uso da espuma com esta finalidade (RATZER, 1956).

Embora a água seja usada na maior parte dos casos em que é aplicável pelos aspectos de disponibilidade, facilidade de transporte, calores específico e latente de vaporização altos, apresenta uma limitação para o seu uso em líquidos inflamáveis por sua alta densidade. A conversão da água em uma espuma estável, imiscível com o combustível, de baixa densidade e grande área superficial, torna possível o esfriamento do líquido. Isto se dá através do fornecimento de uma extensa área para a absorção do calor emitido pelo corpo, e a exclusão do oxigênio pela cobertura da superfície resultando minimizada a evolução de vapores inflamáveis (RIVKIND, MYERSON, 1956).

Outro uso da espuma se dá na fabricação do concreto espumado (SCHWARTZ, PERRY, VOL. II, 1958, p.644). Há, basicamente, dois tipos gerais; um deles é usado na construção de estradas, fundações e outras estruturas que devem suportar grandes esforços, e contém uma quantidade de ar relativamente pequena, cerca de 3% a 6% por volume, alojada em poros diminutos. Esta pe

quena proporção é dada como efetiva em melhorar a plasticidade, durabilidade, dilatação e resistência ao congelamento-descongelamento no concreto em serviço.

Um outro tipo de concreto espumado contém uma grande proporção de ar e se caracteriza por sua leveza e baixa condutividade. A quantidade de ar e o tamanho das bolhas podem ser controlados e variados dentro de limites bastantes amplos.

Um estudo de transferência de massa em espuma, sugere a aplicação desta em colunas comerciais destinadas à absorção de gases, como o  $\text{CO}_2$  e vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  (METZNER, BROWN, 1956).

Em absorção e dessorção, um dos fatores mais importantes de controle da taxa de transferência de massa é a área de contato entre o gás e o líquido. Na espuma, a área interfacial entre o líquido e o gás oferece uma oportunidade para a obtenção de altas taxas de transferência de massa, já que ela apresenta uma área tão grande como  $50 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ , que corresponde a cerca de 25 vezes a área fornecida por uma coluna empacotada com anéis de Raschig. O desempenho da coluna de espuma é comparado com outros tipos de colunas de absorção na Figura 3.1

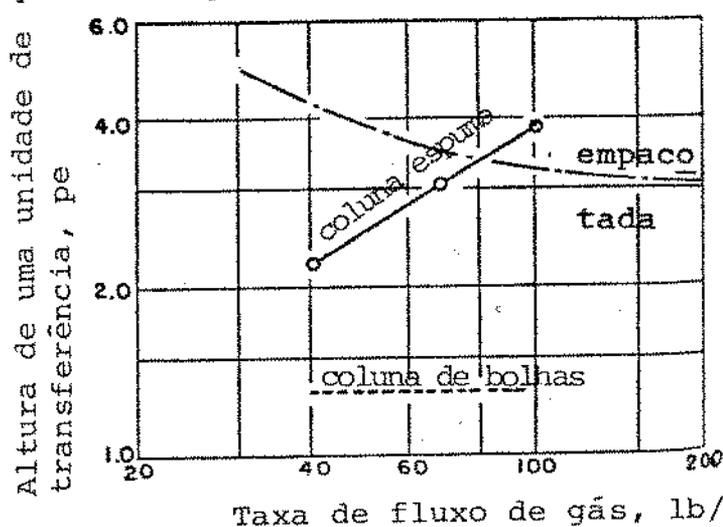


Figura 3.1 Comparação dos dados de transferência de massa para os vários tipos de colunas de absorção (METZNER, BROWN, 1956)

Como pode ser visto dos dados, para vazões de gás mais baixas, a transferência de massa é mais eficiente para a coluna de espuma do que para a empacotada, porém, é menor que para a coluna de bolha de gás que consiste, simplesmente, de um cilindro cheio de líquido através do qual borbulha o gás. Isto ocorre porque há um decréscimo nas taxas de transferência de massa devido à presença do detergente. Se o sistema em questão for constituído por um líquido que espume espontaneamente, pode-se esperar que a coluna de espuma exiba taxas de transferência de massa que se aproximam daquelas fornecidas por colunas de bolha de gás. Isto também se aplica aos sistemas em que a presença indesejável da espuma é decorrente da existência de materiais espumígenos.

Uma utilização recente que pode ser feita com a espuma foi estudada por KROCHTA et al. (KROCHTA, et al., 1977). Neste trabalho, avaliaram o uso da espuma dentro dos recipientes que recebem os tomates após a colheita. A passagem do sistema de colheita manual para a mecanizada, que despeja os tomates colhidos em caixões ou diretamente nos caminhões, provoca um aumento de 10 a 33% nos estragos. Durante o transporte até a indústria e no decorrer das etapas de recepção e limpeza o problema se agrava com uma perda em média de 6% do suco. Além disso, a colheita mecanizada aumenta a contaminação microbiana e a sujeira sobre o tomate que lhe reduzem a vida útil tanto no campo como na indústria. Os resultados do trabalho demonstram que o uso da espuma dentro dos recipientes que contiveram os tomates é promissor, pois diminuiu os estragos, realizou a limpeza e inibiu o crescimento de fungos. Estas vantagens obtidas permitem uma maleabilidade na época da colheita, sujeita a variações climáticas, podendo-se colher os tomates semi-maduros menos sujeitos a danos, e aguardar que atinjam um estado de maturação conveniente.

As separações e purificações por espuma têm despertado um interesse crescente, pois, os métodos de separação por adsorção representam técnicas simples, de construção fácil e econômica, capazes de separar compostos tensoativos contidos em soluções extremamente diluídas (LEMLICH, 1968 e 1972a). A passagem de gás através de uma solução faz com que a substância mais tensoativa seja adsorvida preferencialmente na superfície das bolhas e removida na espuma.

Historicamente a separação por espuma foi realizada em 1900, em escala de laboratório. O oleato de sódio foi removido de uma solução aquosa por intermédio da espuma, em uma tentativa de verificar experimentalmente a equação de adsorção de GIBBS. Mais recentemente, devido ao uso generalizado de detergentes biodegradáveis ou não, o processo de separação por espuma foi usado em diversas localidades para remover os detergentes dos resíduos municipais (BRUNNER, STEPHAN, 1965).

Os trabalhos realizados com separação por espuma mostraram que, até mesmo as substâncias que não apresentam atividade superficial podem ser removidas da solução. Se um tensoativo apropriado for adicionado ao sistema, ou se ele já estiver presente de qualquer outra forma, poderá se associar com a substância não ativa de tal forma que ela será adsorvida na superfície das bolhas. Isto pode ocorrer pela formação de um quelato ou outro complexo, por extração eletrostática entre a substância não ativa e a camada de tensoativo adsorvida na superfície, ou pelos dois tipos de mecanismos. Várias substâncias, inclusive traços metálicos radioativos foram removidos desta forma em escala de laboratório e planta piloto (SCHONFELD et al. 1960; JACOBELLI-TURI et al. 1967 a; JACOBELLI-TURI et al. 1967 b).

Pelas técnicas com espuma é possível separar e concentrar proteínas e enzimas de fluidos biológicos. Por exemplo, a pepsina e a renina puderam ser separadas uma da outra graças à diferença em suas atividades superficiais. A urease e a catalase foram separadas por espuma, sendo que a mais alta purificação foi obtida próximo ao ponto isoelétrico (LEMLICH, 1972a, p.158). A albumina também foi concentrada cerca de 80 vezes por espuma (LALCHEV e EXEROWA, 1981). É bem conhecido o fato de que as proteínas se acumulam na espuma de suas soluções e que a espuma da cerveja contém 73% de proteínas e 10% de água. Consequentemente, há um grande número de trabalhos publicados que descrevem a concentração de proteínas a partir de suas soluções.

No processo de produção do amido de batata, uma grande quantidade de suco é liberada contendo 1 - 2% de proteína que, após diluição com a água resultante do processamento, é descarregada em correntes de água dando origem a problemas sérios de poluição. Da observação do meio ambiente, tornou-se claro que as águas residuárias formavam espumas persistentes o que induziu a WEIJENBERG et al. (1978) testar a separação das proteínas pelo método de fracionamento em espuma.

Este método mostrou-se altamente satisfatório no fracionamento de um complexo proteico a partir de um extrato de tecido de maçã. Ele também evidenciou-se como um meio prático não somente para o isolamento de traços de material em solução ou suspensão, mas também para a purificação de certas misturas em que as substâncias indesejáveis são superficialmente ativas (DAVIS et al., 1949).

As características de adsorção sobre as bolhas de ar da caseína, hemoglobina, leveduras de crescimento em substratos

de hidrocarbonetos, alguns componentes orgânicos presentes normalmente em águas residuárias de indústrias de alimentos (óleo, proteína, bactérias, levedura) foram também estudadas (MIYAZU e TOSHIMASA, 1974; IIBUCHI et al. 1974; IIBUCHI et al. 1980; CHIANG, 1980).

Outras aplicações para a separação por espuma se dá na flotação de minerais, separação de íons orgânicos e inorgânicos por tensoativos, separação de tintas, hormônios, suco de beterraba, maçã e até mesmo bactérias. LEMLICH apresentou extensas revisões bibliográficas sobre o tema e com inúmeras aplicações (LEMLICH, 1968 e 1972a).

Até aqui enumeramos os aspectos em que a formação de espuma e sua estabilidade eram benéficas e desejadas. Em muitos casos, entretanto, a espuma é um fenômeno secundário e acidental, podendo se constituir, algumas vezes, em um sério problema no processo de tal forma que, uma grande parte do estudo que as indústrias realizam com referência ao assunto se relaciona com sua prevenção e eliminação. Isto reflete as dificuldades causadas pela espuma em operações químicas, notadamente nos tanques de reação, equipamentos onde existe contato gás-líquido, tanques de agitação e processos em que se produz uma vaporização. Caldeiras, evaporadores e colunas de destilação são exemplos importantes referentes ao último caso.

Provavelmente o melhor exemplo de processo químico, onde a espuma é tida como um de seus grandes problemas, é a indústria de fermentação. Aqui uma grande quantidade de líquido, contendo normalmente substâncias tensoativas e sólidos finamente divididos, é asperso com volumes consideráveis de ar o que provoca a formação rápida e persistente da espuma visto que as condições

vigentes são muito favoráveis a isso (HALL et al. 1973).

O meio de fermentação consiste normalmente de fontes de carbono e nitrogênio, sais inorgânicos e, algumas vezes, vitaminas ou outros compostos especiais. Certamente, qualquer meio baseado em tais componentes têm uma forte tendência a formar espuma, acentuadamente as proteínas. Na produção de antibióticos, o controle da espuma é fundamental. O aumento da produtividade que pode se dar pelo uso de variedade de microrganismos altamente selecionados, aumento das quantidades de nutrientes do meio, fornecimento das condições favoráveis ao processo como o suprimento de oxigênio e a remoção do dióxido de carbono, apresenta como consequência a formação de uma quantidade maior de espuma. As perdas causadas por uma espuma abundante podem diminuir significativamente a eficiência do processo a ponto de torná-lo inoperante. Porém, a observação do desenvolvimento do poder espumígeno com o tempo de fermentação conduziu à conclusão de que o mesmo diminuiu à medida que se aumentou a idade do organismo inoculado, decorrente das alterações bioquímicas que ele sofreu com o seu envelhecimento. Houve uma neutralização da habilidade espumígena (conferida pelo meio nutriente) pelos metabólitos dos microrganismos que atuaram como agentes anti-espumígenos. Foi possível, então, controlar a quantidade de espuma formada durante todo o período de fermentação através da variação da composição do meio nutriente e da quantidade e idade do inóculo, o que dispensou o uso de agentes químicos ou equipamentos mecânicos anti-espumígenos (SOIFER et al. 1974).

Como se mencionou, a indústria de fermentação tem a espuma como um problema considerável, que ocorre dia a dia. Em uma tentativa de responder sobre os fatores que influenciam no

seu aparecimento, ESCHENBRUCH (1982) quantificou a tendência espumígena dos sucos de uva e vinhos e caracterizou os agentes envolvidos. Os componentes da espuma do vinho foram identificados como sendo três frações proteicas que são uma contribuição tanto do suco da uva como de algumas variedades de leveduras empregadas. Isto foi demonstrado pelo fato de que o meio sintético de fermentação puro não espumou, o que deixa claro o desempenho da levedura empregada liberando proteínas solúveis no vinho, promotoras da espuma.

A formação de espuma estável no vinho durante o engarrafamento apontou também como responsáveis três frações principais que ficaram evidentes. Este mesmo vinho, após ter passado por uma ultrafiltração para remover as proteínas, apresentou uma extinção quase que completa de sua capacidade espumígena.

Na indústria de refrigerantes a presença de espuma excessiva durante o engarrafamento tem ocasionado periodicamente problemas atribuídos às impurezas no açúcar.

A formação de espuma e sua estabilidade, medida por seu tempo de duração, foi usada como indicativo da pureza do açúcar. Constatou-se a existência de uma relação entre a qualidade do açúcar e a estabilidade da espuma formada pelas soluções dos vários tipos de açúcar com melaço. A durabilidade da espuma aumentou linearmente de 5 a 15 min, de acordo com o aumento da pureza polarográfica do açúcar, ou seja, com a diminuição da quantidade de tensoativos naturalmente presentes nele. Os testes efetuados sugerem que estes tensoativos atuam como destruidores da espuma formada pela solução de melaço (KURKOWSKA-MIELCZAREK, 1980).

Entre os casos relatados, em que a formação de espuma é incidental, podemos citar mais um caso: uma torre de absorção

de gasolina do gás natural em que o óleo cru era o meio de absorção (GLAUSSER, 1964). Os ensaios de campo realizados constataram que a vazões menores que as projetadas se produzia a inundação da coluna, evidenciada pela queda de pressão excessiva através dos pratos de calotas e pelo arraste de óleo. Suspeitou-se que a formação de espuma do óleo de absorção era a causa do problema. As amostras de óleo foram então testadas no laboratório para comprovar esta teoria. As curvas de altura da espuma, determinadas para uma faixa de velocidade superficial do gás natural, confirmaram esta teoria.

Diversos agentes anti-espumantes foram testados com o óleo cru. Para este caso em particular apenas um dos anti-espumígenos testados foi efetivo já a concentração de 3 ppm.

A efetividade do anti-espumante na própria torre de absorção permitiu que se operasse com uma vazão de gás aumentada em 50% e a de líquido em 135%.

Um outro caso de aparecimento incidental de espuma tem se produzido em caldeiras.

A tendência espumígena da água alimentada a uma caldeira não resulta na formação de uma camada ou cobertura de espuma sobre a sua superfície; ao contrário, ela redundava em um aumento do volume aparente da água devido à presença em seu interior de um número muito grande de bolhas de vapor estáveis e pequenas. As bolhas de vapor formadas por águas espumígenas são pequenas por causa da resistência pronunciada à coalescência, enquanto que águas não espumígenas formam bolhas maiores pela tendência inversa.

A adição de um agente anti-espumante faz com que as bolhas menores coalesçam rapidamente em outras maiores que possuem

uma existência mais reduzida tanto no interior da água como sobre a superfície de aquecimento.

A espumicidade da água da caldeira pode ser controlada pela adição de anti-espumantes ou por diluição. A diluição consiste meramente da mistura de água nova à água já presente no interior da caldeira. O uso de anti-espumantes é justificado pelo ganho em combustível e água, principalmente quando se trabalha com estoques limitados da mesma (DENMAN, 1954).

### 3.1.1 ESPUMAS EM ALIMENTOS

A incorporação de gás em um alimento, na forma de pequenas células, conduz a uma estrutura esponjosa ou como a de uma espuma. Esta aeração tem uma influência acentuada sobre vários aspectos, incluindo a aparência, textura e consistência, digestibilidade, palatabilidade e, reduz a densidade e o custo por volume unitário do produto.

A presença de uma proporção bem definida de células gasosas com uma distribuição de tamanhos específica pode ser um aspecto essencial nas propriedades características de um dado alimento. A criação desta estrutura exige que esteja presente uma concentração adequada de tensoativo e que haja o fornecimento de energia necessária para o processo.

Os agentes de aeração ou batimento, essenciais na criação e manutenção da espuma, podem ocorrer naturalmente em um ou mais ingredientes utilizados no preparo dos alimentos, serem formados por algum mecanismo durante o processo ou serem adicionados. Eles podem ser classificados em dois grandes grupos: um deles baseia-se nas proteínas e o outro engloba todas as demais substâncias

cias como os ésteres parciais de ácidos graxos, certos glicosídeos, sulfatos de álcoois graxos, etc.

As proteínas e derivados devem satisfazer a alguns requisitos para que sejam considerados como agentes de aeração: (1) solúveis em água e, em algumas vezes, devem satisfazer este requisito em soluções concentradas de açúcar, (2) solúveis em uma ampla faixa de pH, (3) devem formar uma espuma excelente, (4) esta habilidade deve ser mantida em uma grande faixa de temperatura, (5) as espumas formadas devem ser suficientemente estáveis principalmente perante os lipídeos que são anti-espumantes, (6) deve apresentar um preço razoável e sobretudo, deve ser aceitável em todos os aspectos para o emprego em alimento.

Uma revisão dos agentes de aeração proteicos coloca a clara de ovo e seus derivados em primeiro lugar. Estes produtos são usados em uma grande variedade de alimentos que incluem os bolos, cremes, merengues, suflês, etc.

O segundo grupo de proteínas mais utilizado é aquele das gelatinas. Eles são os únicos que cumprem a dupla função de aeração e gelatinização e são bastante empregados em muitos tipos de sobremesa como maria-mole, musse, cremes espumosos.

O inconveniente destes dois grupos de materiais naturais é que o seu desempenho nos processos não pode ser padronizado. As diferenças entre os lotes diferentes de albumina ou gelatina talvez não causem problemas a uma produção pequena em batelada mas, podem ser suficientes para provocar dificuldades em um sistema contínuo automatizado. Conseqüentemente há, particularmente para a aplicação industrial, um interesse crescente por um novo grupo de agentes de aeração originados de uma transformação controlada das proteínas isoladas da soja, trigo e leite. O seu

processo de produção confere-lhes características específicas adaptáveis a qualquer conjunto particular de requerimentos do processo.

Os agentes não proteicos tem seu emprego restringido a alguns ésteres parciais de ácido graxo usados para obter os cremes de leite aerados.

Ao se estabelecer as fórmulas e técnicas de produção dos alimentos aerados deve-se dispensar uma atenção especial às composições globais. A performance do tensoativo é bastante influenciada por vários fatores como a viscosidade, conteúdo de sólidos solúveis e a presença de substâncias inibidoras da espuma como os óleos e gorduras, álcoois, alguns materiais flavorizantes etc. Estes fatores determinam a escolha do tensoativo que deve ser utilizado assim como a melhor maneira de se conduzir a aeração.

Entre os vários produtos sob consideração temos os de padaria, pães, biscoitos, bolos e similares que apresentam sua textura característica dependente de uma quantidade bem definida de ar. Nestes alimentos, o agente de aeração é o ovo. Nesta área tecnológica, os ésteres parciais de ácido graxo têm encontrado uma grande aplicação como auxiliares dos promotores de espuma. Os monoestearatos e produtos similares quando utilizados juntamente com o ovo, principalmente para a produção industrial, conduzem a um ganho de tempo e equipamento, pois, a aeração se processa em uma só etapa. Resultados semelhantes são obtidos pelo emprego de tensoativos baseados em proteínas, com a vantagem adicional de que eles apresentam uma solubilidade melhor. No entanto, os monoestearatos apesar de necessitarem de uma pré-dispersão em água quente têm a vantagem de melhorarem a aeração da massa, retardarem a reação de envelhecimento provavelmente devido a uma interação com o amido. Estes tensoativos são muito importantes para a indústria de pães,

bolos, pois auxiliam na geração e uniformidade das bolhas de ar com conseqüente benefício para o volume, maciez e umidade do produto além de aumentarem a sua vida de prateleira (MANSVELT, 1976).

O uso de tensoativos na confecção de sobremesas é conhecido de longa data. Uma aplicação clássica se dá no musse, maria-mole, suspiro, torrone, sorvetes etc. Na fabricação de sorvetes, o uso de tensoativos resulta em uma diminuição do tempo de batimento, no tamanho das células de ar e cristais de gelo, o que é favorável para a textura do produto final. Na maior parte destes produtos a espuma que lhes confere a característica bifásica é obtida pelo batimento de claras de ovo, gelatina ou creme de leite que, a seguir, é misturada com os demais ingredientes.

Finalmente devemos citar uma aplicação importante que se faz da espuma, a secagem de café, tomate, cítricos, especialmente a laranja, pelo processo de secagem em camada de espuma que conta com inúmeras patentes. A secagem por espuma de massa de tomate a 22°Brix foi realizada por UBOLDI, (1971) que se ocupou do estudo de algumas variáveis do processo.

### 3.2. CARACTERIZAÇÃO

A espuma é uma dispersão de um gás em líquido, isto é, o líquido é a fase contínua.

Existem diferenças qualitativas entre as características espumantes de diversos líquidos, o que se traduz na obtenção de espumas diferenciadas quanto ao seu comportamento físico. Algumas espumas são úmidas (baixa taxa de gás/líquido) e provavelmente sujeitas a uma drenagem rápida, a menos que a viscosidade do líquido se

ja muito alta, e a uma grande mobilidade interna. O alto conteúdo de líquido minimiza os contatos entre as bolhas e o conseqüente em pacotamento, e permite o movimento de deslizamento entre elas. Em um caso extermo, quando o volume de líquido torna-se consideravelmente maior que o do gás, as bolhas assumem uma forma esférica com interações mútuas débeis; estes sistemas são conhecidos por "emulsões gasosas" (BIKERMAN, 1965).

Uma espuma úmida, que seja suficientemente estável drenará até transformar-se em uma espuma seca, com baixo conteúdo de líquido. Neste tipo de espuma as bolhas estão tão aglomeradas que adquirem uma forma poliédrica; a quantidade de líquido presente res tringe-se às películas que separam os poliedros.

Considerações geométricas realizadas para um modelo de bolhas esféricas, de tamanho uniforme, perfeitamente empacotadas, resultaram na conclusão de que as bolhas seriam móveis somente quando o conteúdo de líquido da espuma fosse superior a 26% v/v. Entretanto, na prática, as bolhas começam a se mover com frações de lí quido bem menores, sobretudo devido à falta de homogeneidade em seu tamanho (LEMLICH, 1972c).

### 3.2.1 PRODUÇÃO

As espumas podem ser produzidas por coalescência ou dis persão. No primeiro caso, a futura fase dispersa já se encontra presente inicialmente no interior do líquido como moléculas separadas que então se juntam para formar as bolhas. A espuma da cerveja é um exemplo típico desse caso. O dióxido de carbono primeiro se dissolve no meio aquoso: quando a pressão sobre o líquido é su bitamente reduzida (ao se abrir a garrafa), a solução torna-se su persaturada e o excesso de soluto forma uma fase gasosa dispersa.

Este tipo de formação de espuma também pode resultar da vaporização de um componente da fase líquida.

A maioria das espumas são produzidas por equipamentos que podem ser agrupados em dois tipos: (1) aqueles nos quais a espuma é gerada mecanicamente por agitação ou batimento do ar no interior da solução e (2) dispositivos que sopram o ar através da solução. Equipamentos representativos de cada um dos tipos podem ser usados sob circunstâncias apropriadas para testes práticos ou pesquisas.

A pesquisa para a geração mecânica de espuma começou a fazer-se necessária pelo seu uso em extinção de incêndios, com características especiais para cada uso. Com esse intuito, buscou-se a obtenção de equipamentos de baixo custo inicial, de operação simples e flexível e pouco gasto de energia para o fornecimento de espumas estáveis (PETERSON et al., 1956).

Um método capaz de produzir espumas monodispersas (aquelas que consistem de bolhas de tamanho idêntico) é a introdução do ar no interior da solução através de um capilar. O controle sobre as propriedades da espuma é mais precário quando ela é produzida por agitação, que pode significar vascolear a solução do tensoativo (KITABATAKE e DOI, 1982; WANG e KINSELLA, 1976) ou derramar o líquido de um recipiente ao outro (BURCIK, 1950), ou causar turbulência pelo uso de equipamentos domésticos como batedeira de ovo (RICHERT et al., 1974), liquidificador como utilizaram GRUNDEN et al. (1974) ou qualquer equipamento similar ou ainda, mover uma placa perfurada para cima e para baixo no interior de um cilindro onde o líquido é mantido.

Possivelmente o método mais simples de gerar espuma seja o de vascolear a solução. Este método pode ser facilmente me

canizado pelo uso de um agitador capaz de imprimir uma aceleração controlada circular ou recíproca. Para soluções altamente viscosas que não sejam adequadas a este método pode-se utilizar os dispositivos de placa perfurada. Os métodos que utilizam os aparelhos domésticos como meio de introduzir ar na amostra usufruem da vantagem de poderem utilizar um recipiente graduado tal que o volume de espuma formado e sua taxa de colapso sejam mais facilmente observáveis. Além disso, a ação de anti-espumantes pode ser testada neste equipamento sem qualquer inconveniência em sua limpeza subsequente. A resistência da espuma dos detergentes a substâncias que a destroem é bastante importante para a aceitação destes produtos. Portanto, é necessário o uso de um método prático capaz de avaliar as estabilidades das espumas de detergentes diferentes perante os seus destruidores. Alguns eletro-domésticos foram adaptados como equipamentos geradores e para teste de espumas (WEEKS, et al. 1954).

Os geradores de espuma por insuflamento do gás no interior do líquido apresentam tanta variedade como aquela que há entre os geradores por agitação. Praticamente todos os geradores deste tipo consistem de um tubo cilíndrico graduado no qual uma quantidade conhecida da solução é colocada e através da qual o gás é insuflado. As diferenças entre os equipamentos individuais tem sido descritas e geralmente baseiam-se na propriedade particular que se quer medir. O dispositivo que admite o gás pode ser um único capilar ou uma placa contendo inúmeras saídas que podem ter o mesmo diâmetro ou não, tais como as de metal e vidro sintetizados. O capilar é a maneira mais fácil de se obter espumas monodispersas (LEONARD e LEMLICH, 1965; BLANCHARD e SYZDEK, 1977); também foram utilizadas placas que continham perfurações equidistantes e com o mesmo diâmetro. Estas perfurações fornece

ram bolhas com diâmetros que variaram segundo uma distribuição normal (HOFFER e RUBIN, 1969). BRUNNER e LEMLICH (1963) investigaram diversos tipos de borbulhadores para as suas colunas de fracionamento, incluindo uma placa perfurada e tubos de vidro sinterizados. Entretanto, o borbulhador que propiciou bolhas de tamanho mais uniforme e reprodutível foi um conjunto de 13 tubos capilares de 0,08 mm de diâmetro dispostos ao redor de um pedaço circular de borracha. Também são usados dispersores de metal sinterizado; porém, muitos pesquisadores preferem os dispersores de vidro sinterizado que fornecem uma distribuição adequada de diâmetros para as bolhas e são facilmente encontráveis e adaptáveis às colunas de fracionamento.

### 3.2.2 ESTRUTURA

A espuma pode ser considerada como um tipo de emulsão, pois, ambas são constituídas por dois fluidos parcialmente miscíveis e parecem necessitar da presença de um componente tensoativo para lhes conferir estabilidade; na emulsão, os dois fluidos são líquidos enquanto que na espuma um deles é gás. Estes sistemas são geralmente instáveis com relação à separação das duas fases fluidas, isto é, há a ocorrência de quebra no caso das emulsões, colapso para as espumas e seu grau de estabilidade é dependente das cargas e das películas interfaciais. Esta semelhança é particularmente observada no caso de espumas formadas por bolhas esféricas, separadas por películas relativamente espessas de líquido; sua drenagem pode resultar no segundo tipo de espuma, a poliédrica, que pode ainda se formar diretamente a partir de um líquido de baixa viscosidade.

A espuma esférica não ocorre sempre como uma etapa sim

ples de transição na vida de uma espuma. Esta forma pode persistir por um intervalo de tempo apreciável antes que a estrutura poliédrica se estabeleça. De VRIES (1958), citado por ROSS (1971) mostrou o efeito da viscosidade do líquido espumante sobre a persistência da espuma esférica. Uma espuma produzida a partir de uma emulsão óleo/água, de  $11 \times 10^{-3}$  Passec de viscosidade, mudou a sua estrutura morfológica para a forma poliédrica quinze minutos após a sua formação. Porém, uma emulsão de composição similar já usada, mas, com viscosidade de  $65 \times 10^{-3}$  Passec produziu uma espuma que apresentou uma drenagem menor sendo que, a sua morfologia esférica ainda era mantida decorridos os quinze minutos após a sua produção.

A espuma esférica é preferida para uso em extintores de incêndio pelo seu conteúdo mais elevado de água. A sua densidade maior é também uma propriedade desejável em borrachas e polímeros espumados, em cremes e leite batidos. Praticamente todas as espumas de vida longa que são de interesse para aplicação industrial são formuladas e desenvolvidas para que produzam e retenham uma estrutura esférica.

Sua estrutura consiste de esferas de tamanhos diferentes que variam principalmente devido à difusão do gás das bolhas menores para as maiores, e possivelmente, em alguma ocasião, pela coalescência das bolhas.

Na espuma poliédrica nenhuma difusão de gás espontânea e significativa tem lugar entre as células da espuma, pois, as películas que as separam são quase planas, o que indica que as pressões no interior de células adjacentes são praticamente iguais. Sua estrutura é bem definida. Tres películas se encontram em uma "linha" aproximadamente reta, também conhecida como ângulos de GIBBS ou limites de PLATEAU, como mostrado na Figura 3.2 e o ângulo entre cada par de películas é de  $120^\circ$ .

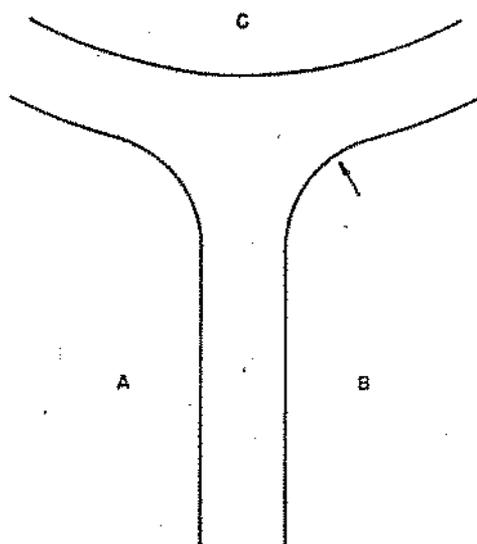


Figura 3.2 A "linha" em que tres bolhas de espuma (A, B,C) se encontram. A seta aponta para o limite de Plateau onde a pressão capilar é negativa.

Isto foi estabelecido por PLATEAU em 1861. A necessidade deste arranjo torna-se clara na Figura 3.2 (onde A, B, e C são bolhas contíguas separadas entre si pelas películas 1, 2 e 3) quando se recorda que cada película está sujeita a uma tensão igual a  $\sigma$  sobre cada uma de suas faces e que tende a contraí-la. Isto quer dizer que uma força de  $2\sigma$  atua por 1 cm no limite de PLATEAU em cada uma das 3 películas ( $\sigma$  é a tensão superficial do líquido e o fator 2 é devido a que cada película tem duas interfaces líquido-gás). Para ficarem em equilíbrio, estas tres forças devem estar espaçadas igualmente, isto é, formando ângulos de  $120^\circ$  entre si.

Um dodecaedro pentagonal - isto é, uma figura tridimensional formada por 12 pentágonos regulares, possui ângulos internos de  $120^\circ$ , e esta geometria pode preencher o espaço quase que completamente. Então, as bolhas de espuma tendem a apresentar uma forma similar a dos dodecaedros pentagonais, se seus volumes são iguais.

Apenas quatro limites de PLATEAU podem se encontrar em um "ponto", melhor descrito como uma gotícula.

### 3.3 MEDIDAS FÍSICAS DAS ESPUMAS

As espumas variam extensamente nos tamanhos das bolhas e em sua relação volumétrica de líquido para gás. Estas características das espumas podem variar com a maneira pela qual elas são produzidas, mas, além disso elas são também funções da composição e propriedades do próprio líquido.

Ao se estudar as características globais da espuma produzida por uma determinada solução pode-se observar e quantificar diversas propriedades individuais. O tamanho das bolhas, a relação líquido-gás mais conhecida como "densidade da espuma" já foram mencionadas e constituem algumas das propriedades mensuráveis da espuma. O volume, estabilidade, drenagem e a facilidade com que a espuma é produzida também são propriedades importantes. Tais propriedades não envolvem necessariamente uma relação direta de umas com as outras.

Para se estudar as espumas, é primordial que se disponha de equipamentos capazes de fornecer resultados reprodutíveis, o que não é difícil de se obter. Em muitos casos uma agitação manual simples, de um recipiente fechado e parcialmente ocupado pelo líquido é capaz de produzir espumas suficientemente reprodutíveis para uma análise quantitativa.

Quando os métodos de medida de espuma começaram a ser considerados e revistos, buscou-se enquadrá-los em alguma classificação geral, puramente fenomenológica. Assim, ROSS (1943a) reviu os métodos existentes e agrupou-os em estáticos e dinâmicos. Os méto

dos estáticos eram aqueles em que as medidas eram feitas após as espumas terem sido produzidas, sem qualquer referência sobre a maneira empregada. Os métodos dinâmicos, obviamente, realizam estas medidas enquanto a espuma se encontra em formação.

Os métodos estáticos consistem geralmente da formação de espuma, por qualquer uma das formas possíveis, e da observação da taxa na qual o líquido é drenado; estas medidas se iniciam somente quando já foi decorrido algum tempo a partir da sua produção. A análise dos dados obtidos constatou que a taxa de drenagem do líquido obedece à seguinte equação.

$$V = V_0 (1 - e^{-kt}) \quad (3.1)$$

na qual  $V$  = volume de líquido que ainda permanece após o tempo  $t$ ,  $V_0$  = volume de líquido presente na espuma quando  $t = 0$ , e  $k$  é uma constante característica de cada líquido do qual a espuma se formou (ROSS, 1943b). Verificou-se que esta equação se mantém para diversas substâncias o que permite supor que ela pode ser uma lei geral do comportamento das espumas. Alguns desvios são conhecidos, como por exemplo as espumas da albumina do ovo, mas eles podem ser explicados com base nas considerações específicas do caso em questão.

ARBUZOV e GREBENSHCHIKOV, referidos em ROSS (1944), consideram indesejável observar-se o rompimento da espuma enquanto ela permanecer sob a influência das condições que propiciaram a sua formação. Esta consideração manifesta a preferência que tinham pelo método estático com respeito ao dinâmico. Além disso a metodologia concebida por estes pesquisadores transforma o líquido,

gota a gota, em espuma o que reflete a preocupação de que fique uniformemente distribuído por toda a massa de espuma.

Nos métodos em que todo o líquido permanece presente enquanto a espuma está sendo formada, ocorre um empobrecimento contínuo do líquido em relação a um tensoativo, tal que as porções subsequentes da espuma são cada vez mais diferentes da inicial, produzindo-se uma espuma desuniforme. Por isso, o método de formação pode influir no valor experimental da estabilidade, o que parece particularmente importante quando se trabalha com soluções muito diluídas de tensoativos.

ARBUZOV e GREBENSHCHIKOV constataram que a relação exponencial se mantém para a última metade do período de drenagem da espuma, e consideraram que a recíproca da constante da exponencial é uma unidade satisfatória para quantificar a estabilidade da espuma.

A relação exponencial é normalmente obtida para a drenagem da espuma e os resultados experimentais obtidos são reprodutíveis dentro de limites bastante amplos. Em cada caso o líquido total coletado é medido, e embora o colapso das películas ocorra simultaneamente, ele não é medido como tal, embora seu efeito influia na taxa de drenagem de espumas com volumes pequenos.

São numerosos os trabalhos publicados que usam o método estático como forma de medir as propriedades das espumas. No entanto, é muito difícil comparar os valores obtidos por autores diferentes, pois, o poder espumígeno e a estabilidade da espuma não podem ser facilmente expressos em valores absolutos. Cada autor atribui definições a estas propriedades de acordo com as condições que padroniza para os seus experimentos.

Existe uma grande quantidade de artigos publicados sobre métodos de avaliação de espumas de proteínas, que é muito com-

preensível em face da sua importância para diversos tipos de alimentos que incluem os merengues, suflês, coberturas como "chantilly", sobremesas espumosas como maria-mole, musse, bolos e todos os produtos de padaria e confeitaria, levedados ou não. Um grande número de pesquisas tem sido conduzidas com o objetivo de examinar o comportamento das espumas das proteínas perante uma variedade de condições: elas têm demonstrado a influência de numerosos fatores tais como pH, temperatura, sais, açúcares, lipídios, e a própria proteína sobre estas espumas.

Assim, uma pesquisa foi realizada buscando uma relação entre a hidrofobicidade da proteína e a sua capacidade espumígena (TOWNSEND e NAKAI, 1983) que foi avaliada por um método estático. O volume da espuma, logo após a sua formação, foi tomado como um índice da capacidade espumante e o tempo necessário para que a espuma colapsasse até a metade do seu volume máximo foi medido e utilizado para definição de uma escala arbitrária de estabilidade.

Outros pesquisadores fizeram o mesmo, porém, diferenciaram-se pela forma de produção e pelo emprego de outras escalas, que julgaram mais convenientes mediante as condições de seus experimentos. Buscaram ainda comparar a influência exercida pelas diversas maneiras de produção de espuma sobre os valores das propriedades que desejam avaliar (KITABATAKE, DOI, 1982).

Evidentemente, a natureza da substância sob investigação é que determina a maneira pela qual obtem-se a melhor espuma. Os líquidos que apresentam uma atividade espumígena bastante ligeira requerem um tratamento mais vigoroso, tal como a incorporação de ar na mostra por batimento. Os líquidos com alta habilidade espumígena são capazes de produzir volumes grandes de espu-

mas se submetido a um borbulhamento de gás, que é um método mais brando.

Independentemente da forma utilizada na geração das espumas, os pesquisadores geralmente expressam o poder espumígeno a partir do volume inicial da espuma lido logo após a sua produção; quanto a estabilidade, existem pesquisas em que ela fica expressa pelas medidas do volume de líquido drenado em alguns intervalos de tempo especificados (GRONINGER, MILLER, 1975; WNAG, KINSELLA, 1976; RICHERT et al, 1974; GRUNDEN et al, 1974; WANISKA, KINSELLA, 1979; SAWYER, FOWKES, 1958; SHICK, FOWKES, 1957; FINEMAN et al, 1952).

Outros trabalhos estimaram a estabilidade pela medida do tempo requerido por uma coluna de espuma para atingir a metade de sua altura original (CAMP, DURHAM, 1955; TOWNSEND, NAKAI, 1983).

Existem muitos outros métodos de avaliação das propriedades das espumas, como por exemplo, utilizando-se a variação da condutividade elétrica específica ocorrida durante um certo intervalo de tempo: o poder espumígeno foi dado pela medida da condutividade da espuma imediatamente após a introdução do ar na amostra (KATO et al., 1983). KHRISTOV et al. (1981) argumentam que o tempo de vida de uma coluna de espuma (ou parte dela), parâmetro amplamente utilizado como critério de estabilidade, depende consideravelmente da pressão nos limites de PLATEAU. A aplicação de uma pressão reduzida sobre a superfície externa do cilindro de vidro poroso, que continha a espuma, produziu uma variação no seu tempo de vida da espuma. A dependência entre ambos é determinada principalmente pelo tipo de película que separa as bolhas de gás

no interior da espuma.

Ainda podemos citar o trabalho desenvolvido por BRADY e ROSS (1944) no qual procuraram estabelecer um método de determinação de estabilidade aplicável a todos os tipos de medições de espuma. Assim, propuseram que a estabilidade fosse quantificada pelos valores dos tempos de vida média do líquido ( $L_l$ ) e do gás na espuma ( $L_g$ ). Estas duas quantidades podem ser estabelecidas tanto para o método estático como para o dinâmico. Além disso, segundo esses dois pesquisadores, o desdobramento do tempo de vida da espuma nos dois valores, fornece uma informação mais detalhada com respeito à natureza da espuma. O fenômeno simultâneo da drenagem e ruptura da película ocorre durante a existência de cada espuma e alguma idéia sobre este fato é obtida por uma comparação dos dois valores. A drenagem é um processo que se produz devido à ação da gravidade e torna as paredes das películas mais finas, porém, sem rompimento, pelo menos no que se refere às espumas novas. Em uma espuma úmida e recém-formada, a perda de líquido se dá normalmente por drenagem que é o processo mais predominante sob estas condições. Neste caso, o líquido será removido da espuma a uma velocidade maior do que aquela na qual o gás é liberado. Consequentemente,  $L_g$  será maior que  $L_l$ .

Se, por outro lado, a ruptura ou coalescência das bolhas toma lugar antes que a drenagem tenha tido tempo de se estabelecer, então o gás é liberado da espuma mais rapidamente que o líquido. Aqui,  $L_g$  é menor que  $L_l$ . Isto acontece por exemplo, na presença de um anti-espumante capaz de destruir películas relativamente finas sem lhes dar tempo para drenar.

O mesmo método foi utilizado por MITA et al. (1977) que expressaram a estabilidade pelo valor do tempo de vida do líquido na espuma.

## 4. ESPUMICIDADE

### 4.1 OBJETIVO

Determinar experimentalmente o poder espumígeno e a estabilidade das soluções dos tensoativos aniônicos dodecil benzeno sulfonato de sódio ramificado (NaDBS) e alquil benzeno sulfonato de sódio (NaABL) em várias concentrações e com a adição do tensoativo não iônico (nonilfenol condensado com 6 moléculas de óxido de etileno) em concentrações abaixo da sua concentração crítica de micela (c.c.m.).

Estes experimentos visaram estabelecer a existência de sinergismo com relação ao poder espumígeno e estabilidade dos sistemas que continham os dois tipos de tensoativos.

### 4.2 INTRODUÇÃO

Um aspecto importante da formulação dos detergentes sintéticos aniônicos é a adição de uma pequena quantidade de um tensoativo não iônico que aumenta a estabilidade da espuma e a detergência destes produtos. As causas da especificidade e relação estrutural que fazem as combinações de detergentes e aditivos efetivas foram averiguadas por vários pesquisadores.

SHICK e FOWKES (1955) avaliaram o efeito da adição de diversos tipos de tensoativos não iônicos sobre o abaixamento da concentração crítica de micela (c.c.m.) de vários tensoativos aniônicos. Os aditivos que mais abaixaram a c.c.m. foram também os mais eficientes em aumentar a estabilidade da espuma; estes foram compostos de cadeia não ramificada de comprimento igual ao do tensoativo aniônico, e com um grupo polar não iônico altamente hidrofílico ligado na extremidade da cadeia carbônica. Os aditivos mais

efetivos são solubilizados dentro das películas superficiais das micelas dos detergentes enquanto que os outros são solubilizados no interior das micelas. Esta conclusão foi suportada por trabalhos que mostraram que hidrocarbonetos insolúveis em água se solubilizam no interior das micelas; estudos com raio-X mostraram que as micelas aumentam o seu volume de forma a comportar esses compostos em seu interior. O motivo de se esperar que haja correlação entre a estabilidade da espuma com a presença do aditivo nesta espécie de monocamada penetrada das micelas é que o fenômeno que aí ocorre é semelhante ao que se dá na camada superficial das espumas. Os aditivos presentes no interior das micelas não melhoram a espuma, pois, não ficam disponíveis para a superfície; os outros presentes nas superfícies das micelas fornecem um empacotamento mais denso, tensões superficiais mais baixas, viscosidades superficiais maiores, o que confere maior estabilidade à espuma. Para que a combinação detergente-aditivo seja efetiva é necessário que o último apresente uma cadeia carbônica reta, do mesmo comprimento que a do detergente, ligada em sua extremidade a grupos polares contendo várias pontes de hidrogênio.

SAWYER e FOWKES (1958) estudaram a composição da monocamada e estabilidade da espuma fornecidos por diversos pares de detergentes-aditivos.

Como é sabido, a adição de compostos não iônicos tensoativos a uma variedade de soluções de detergentes aniônicos aumenta a estabilidade da espuma. Porém, este fato depende muito do detergente empregado. Segundo SAWYER e FOWKES (loc.cit.), a suscetibilidade dos tensoativos aniônicos aos aditivos é crescente na seguinte ordem (1) sulfonatos de alquilbenzeno ramificado, (2) sulfonatos de n-alquilbenzeno, (3) sulfatos de alquila secundário, (4) sulfonatos de 2-n-alceno e (5) sulfatos de alquila primário. Os

aditivos alifáticos polares com cadeia hidrocarbônica de 8-14 átomos de carbono foram os mais eficientes estabilizadores.

BROWN et al. (1953b) desenvolveram um viscosímetro rotacional capaz de fornecer dados reológicos para as películas superficiais de soluções de tensoativos.

Os dados de viscosidade superficial foram obtidos para um grupo de detergentes e misturas de detergentes especialmente selecionados para ilustrar o papel desempenhado pela viscosidade superficial sobre a estabilidade das espumas provenientes do batimento das soluções.

As espumas de maior estabilidade pareceram ser produzidas por soluções que exibiram viscosidade superficial apreciável ; as soluções que produziram espumas de pouca estabilidade, em contraposição, mostraram viscosidade superficial baixa.

Finalmente eles sugeriram que as soluções que geraram espumas de estabilidade alta consistiram de uma mistura de dois ou mais tensoativos; um dos quais possui solubilidade elevada e fornece um reservatório de material tensoativo que desenvolve pouca coerência na monocamada e o outro, embora esteja presente em menor quantidade e seja menos solúvel, proporciona a coerência necessária para a película superficial mista.

O efeito da adição de eletrólitos sobre a estabilidade da espuma, tensão superficial e viscosidade superficial foram estudados por CAMP e DURHAM (1955). Os eletrólitos empregados não tiveram efeito significativo sobre a viscosidade superficial mas, produziram um abaixamento progressivo na tensão superficial. Os ânions e cátions que influíram sobre a estabilidade da espuma foram enumerados e discutidos e a conclusão a que chegaram é que, embora a viscosidade superficial não tenha sido muito importante para a es-

tabilidade das películas, a taxa de obtenção da tensão superficial de equilíbrio o foi.

#### 4.3. ANTECEDENTES

##### 4.3.1 FORMAÇÃO DE ESPUMA

###### 4.3.1.1 MECANISMO DE FORMAÇÃO DA ESPUMA

A formação de espuma por um líquido é acompanhada por uma considerável extensão da interface líquido-ar e é então favorecida pela presença de qualquer substância que lhe reduza a sua tensão superficial e, conseqüentemente, o trabalho que deve ser realizado para aumentar a interface. O conjunto das experiências vivenciadas por diversos pesquisadores atestam que na elaboração de uma teoria sobre a formação de espuma alguns fatos gerais devem ser conciliados.

(1) Líquidos puros não espumam. Este fato é ditado pela evidência experimental. É necessária a presença de alguma impureza para que isto ocorra. A natureza desta substância é muito importante, pois, ela dispõe sobre a quantidade em que deve ser usada e as características de formação e estabilização da espuma.

(2) Em termos qualitativos não é importante se a substância adicionada é positiva ou negativamente adsorvida, isto é, se sua concentração é maior ou menor na superfície que no interior do líquido. Em ambos os casos pode haver a produção de espuma. Sem dúvida os melhores espumantes estão entre os redutores da tensão embora certas soluções de sais inorgânicos, que possuem tensões superficiais maiores que a da água pura, podem formar espumas persistentes. Há muitas outras constatações experimentais que demonstram

que a tensão superficial não é o único fator importante para a formação e estabilidade das espumas.

(3) Certas substâncias tem o poder de prevenir a formação de espuma ou destruí-la sendo que algumas são capazes de atuar sobre as espumas produzidas por substâncias positiva ou negativamente adsorvidas. O óleo da mamona, por exemplo, destrói a espuma produzida pela saponina e pelo sulfato de sódio que é adsorvido negativamente.

Todos esses aspectos focalizados, alguns até aparentemente contraditórios, foram conciliados por FOULK (1929) e FOULK e MILLER (1931) na teoria da formação da película líquida. Essencialmente, esta teoria qualitativa estabelece que as películas líquidas são sempre resultantes da aproximação de duas superfícies já formadas. No caso de soluções, a força mecânica que atua para lograr este acercamento esbarra com uma resistêcia que se origina à medida que a camada de líquido entre as superfícies reduz-se, com a conseqüente formação de uma película muito delgada entre elas. No caso de líquidos puros nenhuma resistêcia é encontrada e as duas superfícies continuam seu movimento uma em direção à outra e, portanto, se unem e desaparecem. A razão da força contrária oferecida pelas soluções à união das superfícies é a diferença de concentração entre a camada superficial e a volumétrica do líquido.

Nas soluções o soluto fica mais ou menos concentrado na camada superficial do que no interior do líquido. Como a pressão de difusão tende a produzir e a manter a uniformidade de concentração através da solução, então, esta diferença é resultante do movimento de uma porção da matéria dissolvida contra a pressão de difusão através da realização de trabalho pelo próprio sistema. Portanto, ele resistirá à força que queira restaurar a igualdade

de concentração, ou seja, ele se oporá à tendência de misturar a película superficial com o restante do líquido. Conseqüentemente, haverá o surgimento de uma oposição ao processo que vise colocar em contato duas superfícies já formadas. O equilíbrio será atingido quando esta força for balanceada pelas forças físico-químicas que buscam manter as duas camadas afastadas. O resultado líquido é a formação de uma unidade da espuma. Este efeito foi estudado e demonstrado em um experimento especialmente planejado para colocar duas bolhas em contato sob a superfície do líquido, como mostrado nas Figuras 4.1 e 4.2 (FOULK e MILLER, 1931).

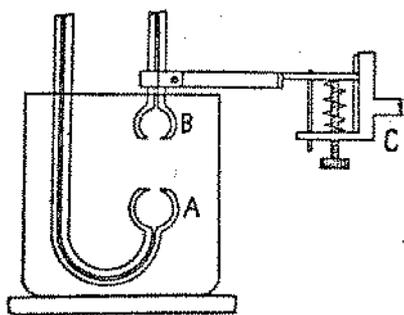


Figura 4.1 Experimento para colocar duas bolhas em contato sob a superfície do líquido

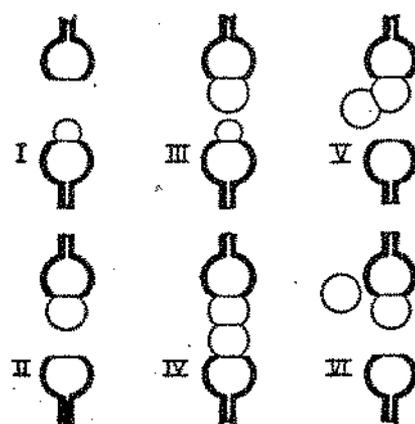


Figura 4.2 As etapas sucessivas do experimento de duas-bolhas\*

A bolha formada em A ascende até B onde é apanhada e, então, é feita a sua aproximação para uma segunda bolha gerada novamente em A, de acordo com o esquematizado na Figura . Nesta experiência pode-se demonstrar o efeito produzido por solutos fortemente adsorvidos. Com líquidos puros ocorreu a coalescência das duas bolhas, o que confirmou a ausência de resistência à aproximação das duas superfícies líquido-ar.

A operação deste equipamento só permite que as bolhas apresentem um dos dois comportamentos possíveis: quando se tocam, ou coalescem para formar uma bolha maior ou elas se juntam. Se elas não coalescem significa que uma película está formada entre elas (conforme esquema da Figura 4.2). Isto sucedeu quando se adicionou gradativamente algum sal à água, o que forneceu um aumento correspondente da porcentagem da formação da película.

O comportamento das bolhas neste experimento esteve em completa harmonia com a teoria.

Duas proposições decorreram desta teoria e foram comprovadas experimentalmente pelos autores:

1) No caso de soluções que contenham substâncias adsorvidas positiva e negativamente, deve haver certas misturas dos dois componentes que não espumam, pois, os dois solutos produzem igualdade de concentração entre a película superficial e o interior da solução. Isto equivale a dizer que a espuma provocada por substâncias adsorvidas positivamente será destruída pela adição de uma quantidade adequada de material adsorvido negativamente, e vice-versa. Os experimentos realizados por FOULK e MILLER para comprovar esta proposição mostraram que este efeito em questão é determinado pela relação da concentração superficial para a volumétrica e é independente da natureza do soluto.

2) As soluções que contêm somente um tensoativo que, ou não espumam ou o fazem somente a certas concentrações, apresentam esta condição de não espumicidade pela igualdade de concentração superficial e volumétrica. Isto também foi comprovado experimentalmente pelos dois pesquisadores citados.

Esta teoria foi desenvolvida apenas para explicar o mecanismo de formação da espuma, sem qualquer referência à estabele-

dade das películas após a sua formação.

#### 4.3.1.2 FATORES QUE INFLUENCIAM A FORMAÇÃO DE ESPUMA

##### 1. Tensão superficial

As mais antigas referências sugeriram que o poder espumígeno das soluções dependia dos valores de sua tensão superficial e viscosidade. Esta suposição é inteiramente razoável, pois, é necessário um consumo de energia para vencer essas duas forças que se opõem ao processo. Entretanto, BURCIK (1950) considera que sob as condições que geralmente prevalecem na formação de espuma, é mais importante a variação da tensão superficial com o tempo, ou seja, a tensão superficial dinâmica durante o processo, do que o valor de equilíbrio. Conseqüentemente, segundo ele, os requisitos para que ocorra uma alta formação de espuma são: a) tensão superficial de equilíbrio baixa, b) viscosidade reduzida da solução, c) baixa taxa de produção de espuma e d) uma alta taxa de abaixamento da tensão superficial com o tempo.

KITABATAKE e DOI (1982) chegaram a uma conclusão semelhante; pesquisaram o poder espumante de diversas soluções de proteínas, incluindo albumina do ovo, proteína da soja, caseína, gelatina. O poder espumante não pode ser correlacionado com a tensão superficial de equilíbrio, porém, encontrou correspondência com a variação da tensão em função do tempo. Nesta pesquisa, avaliou-se a cinética de diminuição da tensão superficial com o tempo usando-se equações empíricas já propostas anteriormente. A determinação destas equações para as proteínas estudadas levou-os à conclusão de que os maiores valores obtidos para o poder espumante correspondem àquelas soluções que atingiram a tensão superficial de equilíbrio em tempos menores. Isto indica que para a criação de espuma

que contenha volumes grandes de gás é necessário que se atinja a condição de equilíbrio da superfície mediante adsorção rápida, com pouco rearranjo e orientação das moléculas de proteínas na camada superficial.

## 2. Solubilidade

As substâncias tensoativas podem estar parcialmente ou completamente dissolvidas em uma dispersão molecular, fato que tem uma certa importância para a produção de espuma. Somente a porção molecularmente dispersa do soluto é responsável pela sua atividade superficial e é por isso que a solubilidade deve estar relacionada com o poder espumígeno.

Se um segundo agente é adicionado à solução contendo o tensoativo, pode haver uma melhora da habilidade espumígena dependendo das mudanças acarretadas à solubilidade. Se a solubilidade do primeiro tensoativo é melhorada, então a habilidade espumígena da mistura pode ser maior que a dos componentes. Por exemplo, o ácido nonílico, um agente espumante fraco, torna-se excelente em uma solução aquosa com 60% de álcool etílico (BERKMAN, EGLOFF, 1934).

A relação entre a tensão superficial e a solubilidade pode ser dada pela equação de SZYSZKOWSKI, que propôs uma equação empírica dada por:

$$\Delta = \frac{\sigma_M - \sigma_L}{\sigma_M} = b \ln\left(\frac{c}{k} + 1\right) \quad (4.1)$$

Esta equação mede a adsorção nas películas da superfície água-ar através do abaixamento da tensão superficial  $\Delta$ , onde  $\sigma_M$  denota a tensão superficial do solvente,  $\sigma_L$  é a tensão superfi-

cial da solução e  $k$  é uma constante para um dado comprimento da cadeia.

### 3. Heterogeneidade da película

Uma idéia elaborada sobre heterogeneidade da película superficial foi devida à GIBBS. Ele demonstrou, partindo de considerações termodinâmicas, que se a adição de um soluto abaixa a tensão superficial do solvente, então, o soluto está presente em uma concentração mais alta na superfície que no volume da solução. O decréscimo da tensão superficial é a consequência da adsorção positiva e o excesso de concentração na superfície é dado por:

$$\Gamma = \frac{-c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad (4.2)$$

onde  $R$  é a constante dos gases,  $T$  é a temperatura absoluta,  $\sigma$  é a tensão superficial e  $c$  é a concentração do tensoativo na solução.

Vários pesquisadores tentaram verificar experimentalmente a dedução de GIBBS e descobriu-se que, em quase todos os casos os valores de excesso de superfície experimentais superam os teóricos. SHORTER, citado em BERKMAN e EGLOFF (1934), explicou esta discrepância argumentando que a teoria de GIBBS é aplicável ao processo reversível de formação da camada superficial enquanto que os seus experimentos sobre as películas formadas por soluções de saponina, peptonas e albumina mostraram que o processo é termodinamicamente irreversível.

As curvas tensão-concentração de soluções aquosas de tensoativos revelaram que o intervalo de concentrações no qual ocorre a formação de espuma coincide com a porção da curva onde a variação da tensão superficial com a concentração é mais abrupta, indicativo de que neste intervalo de concentrações o excesso de

concentração na interface é relativamente maior. As soluções aquosas de tensoativos apresentam, portanto, o máximo de sua habilidade espumígena quando a diferença de concentração para a camada superficial atinge também o seu valor máximo. ZAWIDSKI (referido em BERKMAN e EGLOFF (1934), trabalhou com soluções de saponina e provou que ela estava presente em concentrações maiores na superfície que no interior da solução. Além disso, mostrou que, sob condições experimentais similares a relação entre a concentração da saponina na espuma para a da solução não é constante. Quando ele passou ar através da solução aquosa de saponina e removeu a espuma formada após um certo intervalo de tempo constatou que a solução remanescente cessou de produzir espuma enquanto que esta habilidade para espumar é aumentada na espuma condensada; portanto é aparente que toda a saponina foi removida pela espuma. É neste fenômeno que se baseia o fracionamento em fase espuma.

Dois casos extremos que ocorrem na camada de GIBBS merecem consideração: (1) Quando a concentração é infinitamente pequena, ela é composta por moléculas de água. (2) Se a concentração é muito grande, isto é, a solução está saturada, a camada fica constituída apenas pelas moléculas do tensoativo.

Nestes dois casos extremos em que a película é homogênea com relação aos dois tipos de moléculas não ocorre a formação de espuma. Em todos os casos intermediários, em que a camada é heterogênea, forma-se espuma. Segundo este enfoque, a adição de uma segunda substância tensoativa pode prejudicar a formação de espuma. Se esta substância passar a ocupar um espaço na camada superficial em detrimento das moléculas de água presentes, ela provocará um aumento na homogeneidade em vista das moléculas de tensoativo já presentes, resultando em decréscimo do poder espumígeno.

O decréscimo na espumicidade, no caso dos membros superiores de uma série homóloga, com uma tendência crescente para a solubilidade coloidal é explicado pela sua ação contrária à heterogeneidade devido à formação de grandes agregados moleculares homogêneos.

#### 4.3.2 ESTABILIDADE DA ESPUMA

A espuma é termodinamicamente instável já que com a sua ruptura há a formação de gotas com uma área superficial total muito mais baixa e com um decréscimo na energia livre do sistema. A adição de um tensoativo a um sistema pode ocasionar a formação de uma espuma estável por um tempo indefinido. Ao se considerar a ação destes agentes estabilizantes deve-se levar em conta os diversos fatores que causam o enfraquecimento da espuma, onde a drenagem é o mais importante para os primeiros estágios da sua vida. Algumas espumas ainda podem continuar bastante estáveis mesmo após haverem sofrido uma drenagem que reduza a espessura da película de líquido para a faixa de 200-2000 Å. A estabilidade depende agora da resistência destas películas aos choques que podem lhes causar um adelgaçamento ainda maior. Um outro fator prejudicial à estabilidade é o crescimento das bolhas maiores às custas das menores, que ocorre pela difusão do gás através das películas devido ao fato de que a pressão no interior das bolhas menores é maior que aquela nas maiores. Todos estes aspectos determinantes da estabilidade serão comentados separadamente. (DAVIES, RIDEAL, 1963, pg. 398).

##### 4.3.2.1 FATORES QUE INFLUENCIAM A ESTABILIDADE

- 1) Taxa de drenagem

Taxa de drenagem é aquela na qual o líquido drena de uma espuma pelo adelgaçamento das películas, sem contudo haver ruptura das mesmas. Esta deposição de água na base das colunas de espuma se dá pela ação da gravidade e das forças capilares.

A drenagem sob a influência da tensão superficial é ilustrada na Figura 4.3

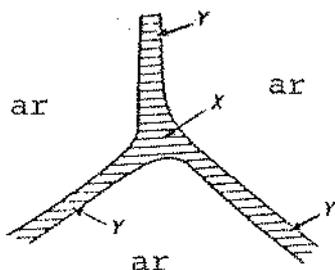


Figura 4.3 Formação do limite de Plateau na intersecção de tres bolhas de gás. A curvatura negativa em X faz com que a pressão neste local seja menor que em Y, e o líquido flui para X (Davis e Riedeal , 1963, pg. 398)

No ponto X, a interface gás-líquido é pronunciadamente côncava se a observamos pelo lado do gás. Por isso, a pressão  $P_1$  no limite de Plateau é menor que a pressão  $P_0$  no interior do gás. Longe do limite de Plateau há uma pequena curvatura tal que a pressão nesta porção da película não é muito diferente de  $P_0$ . Como uma primeira aproximação,  $P_1 = P_0 - (\sigma/R)$ , R é o raio de curvatura do limite de Plateau (no plano do papel, pois, o outro raio é muito grande). Esta diferença de pressão  $\sigma/R$  dirige o líquido da película para o interior do limite de Plateau.

A drenagem sob a ação da gravidade se dá pela diferença de densidade entre o líquido e o gás fazendo com que o líquido

desça continuamente do topo para a base da bolha. O líquido contido na espuma apresenta comportamentos diferentes. O movimento ascendente das bolhas de gás arrasta consigo as superfícies líquidas que se deslocam muito vagorosamente para cima, retardadas pela ação da gravidade.

A taxa inicial de drenagem, que é rápida, foi atribuída ao efeito da gravidade sobre o interior da película. Este foi o primeiro fator considerado por GIBBS que procurou obter uma estimativa aproximada da velocidade do líquido com relação ao exterior. Ele utilizou os experimentos de POISEUILLE para calcular a descida da água entre dois planos verticais paralelos, onde o movimento da água é reduzido a zero. A velocidade média da água em tubos capilares longos foi dada por  $v = 337 D^2$  e entre as placas verticais planas foi  $v = 899 D^2$ , a uma temperatura de  $24,5^{\circ}\text{C}$ .  $D$  é a distância entre as placas em milímetros e  $v$  é a velocidade média do fluxo em milímetros por segundo.

ROSS (1943b) utilizou este valor para a velocidade média e deduziu uma equação para a drenagem devido à gravidade, relacionando o volume drenado com o tempo. Ele baseou-se em um modelo simples no qual as películas de líquido comportaram-se como colunas verticais fluindo entre placas fixas, isto é, as paredes das bolhas apresentaram-se como tendo viscosidade infinita. As equações obtidas foram as seguintes:

$$v = (2 a/b) \left[ 1 - (bt + 1)^{-1/2} \right] \quad (4.3)$$

$$\frac{dv}{dt} = a (bt + 1)^{-3/2} \quad (4.4)$$

onde  $V$  é o volume de líquido drenado da espuma após o tempo  $t$ ,  $a$  é uma constante dada pelas dimensões características da película no tempo zero e a constante  $b$  representa a dependência da taxa de drenagem com o tempo. A Equação (4.3) correlaciona bem a drenagem gravitacional, pois, apresenta duas constantes que são calculadas de dados experimentais e representam condições distintas do processo. Assim, a constante  $a$  está associada com as dimensões do filme em  $t = 0$  e é de se esperar que seu valor decresça com o aumento da expansão e viscosidade da espuma enquanto que  $b$  depende da variação da taxa de drenagem com o tempo, e é também mais baixo para os filmes de alta viscosidade, para os quais uma drenagem reduzida ocorrerá mesmo após haverem decorrido tempos moderados.

Segundo ROSS (1943b), a aplicação da Equação (4.3) aos dados que obteve para as espumas mostrou a tendência da constante  $b$  em assumir valores progressivamente maiores com o tempo. Isto pode ser explicado levando-se em conta que o valor de  $b$  é dado por uma equação que envolve a espessura inicial e a altura da película, e por isso a variação de  $b$  com o tempo se deve à ruptura das películas com o tempo. ROSS descobriu que a taxa de drenagem postulada pela Equação (4.3) é bem mais baixa que a verificada experimentalmente. Parece que isto provavelmente ocorreria já que a Equação (4.3) levou em consideração somente a primeira dentre as três causas de drenagem das espumas, mencionadas por GIBBS (ação da gravidade, tensão superficial e evaporação).

Para as espumas de alta viscosidade, que apresentam uma taxa de drenagem inicial reduzida, a razão  $a/b$  é aproximadamente constante e, a Equação (4.3) pode ser modificada para conter uma única constante:

$$V = V_0 \left[ 1 - (Bt + 1)^{-1/2} \right] \quad (4.5)$$

onde  $V_0$  é o conteúdo de líquido inicial da espuma.

Esta equação correlaciona bem os dados experimentais de espumas de drenagem mais lenta, o que está de acordo com a suposição de viscosidade superficial constante requerida na derivação da equação de ROSS.

Em geral as equações da forma

$$V = V_0 (1 - e^{-kt})$$

descrevem as taxas de drenagem observadas para diversas espumas sob a ação da gravidade (ROSS, 1943b), embora sejam inaplicáveis para espumas de baixa drenagem. Esta equação também envolve uma única constante,  $k$  para o processo de drenagem.

DAVIES e RIDEAL (1963, pg. 399) utilizaram os dados experimentais obtidos por JACOBI et al. (1956) para mostrar as restrições que as diversas equações de drenagem exibiram perante o comportamento das espumas produzidas por vários tipos de tensoativivos. A Equação (4.3) se ajustou muito bem aos dados experimentais de drenagem da espuma produzida pelo lauril sulfato de sódio enquanto a Equação (4.5) ajustou-se muito bem às espumas produzidas por tensoativos que propiciam uma drenagem lenta. Além disto, a Equação (4.6) mostrou-se insatisfatória, pois, a exponencial faz com que  $V$  se aproxime muito rapidamente de  $V_0$ , o que a torna pouco adequada para exprimir o comportamento de películas de drenagem lenta. As constatações de DAVIES e RIDEAL não concordam com as de JACOBI et al. que julgaram a Equação (4.5) inconsistente para os dados experimentais que obtiveram. Eles procuraram, então, deduzir uma equação que correlacionasse a drenagem da espuma com a viscosidade do líquido; a complexidade apresentada por ela levou-os a adotar uma simplificação que a reduziu a uma equação com

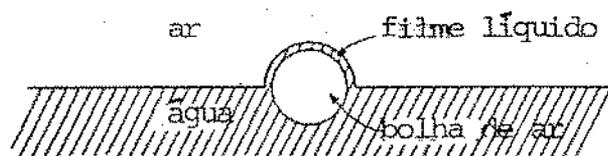
duas constantes empíricas apenas, idêntica à Equação (4.3) obtida por ROSS.

Um outro modelo teórico foi desenvolvido adotando-se a hipótese simplificada de que o fluxo intersticial ocorria através de um duto circular (MILES et al. 1945). A maior parte do fluido presente na espuma está contido nos limites de PLATEAU e somente o líquido restante se encontra nas películas que compoem as faces das bolhas. Uma pesquisa teórica e experimental buscou estabelecer o fluxo de líquido em capilares da forma dos limites de PLATEAU (LEONARD, LEMLICH, 1965).

## 2) Difusão de ar através da película

Uma coluna de espuma conta com mais um fator que pode lhe reduzir o seu tempo de vida que é a passagem de ar das bolhas menores para as maiores devido à maior pressão existente no interior das primeiras. KITCHENER E COOPER (1959) apontam que o crescimento das bolhas maiores pode conduzir a um empacotamento instável que se rearranja subitamente, com a possibilidade consequente de choques mecânicos serem suficientes para romper as películas extremamente finas de uma espuma bem drenada. Esta espuma é estável a flutuações moleculares médias, mas, experimentos diretos mostram que o poder de recuperação das películas de sabão aos choques mecânicos decresce à medida que elas se tornam mais delgadas.

BROWN et al. (1953a) utilizaram um experimento simples no qual há a formação de uma bolha no interior da solução e a sua posterior liberação para a superfície. A partir daí houve um acompanhamento da mudança sofrida pelo raio da bolha com o tempo.



#### 4.4 Bolha de ar injetada abaixo da interface água-ar.

A superfície pode ser coberta com uma monocamada ou a fase aquosa pode conter um tensoativo (DAVIES e RIDEAL, 1963, pg.404).

Segundo BROWN et al. (1953) a constante de permeabilidade da película,  $k$ , entre o ar no interior da bolha e na atmosfera, pode ser calculada pela equação:

$$r^2 = r_0^2 - \frac{4\sigma kt}{P} \quad (4.7)$$

onde  $r$  é o raio da bolha no tempo  $t$ ,  $r_0$  é o raio em  $t = 0$  e  $P$  é a pressão atmosférica (dinas/cm<sup>2</sup>). Através dos gráficos de  $r^2$  em função do tempo foi possível obter o valor de  $k$  (cm/seg). Esta constante deveria fornecer uma medida da permeabilidade da película da bolha, que é independente do seu tamanho e da tensão superficial da solução estudada.

Segundo DAVIES e RIDEAL (1963, pag. 404) a Equação (4.7) deveria ser :  $r^2 = r_0^2 - \frac{3\sigma kt}{P}$ , pois há apenas duas superfícies hemisféricas na metade superior da bolha e uma na metade inferior.

A pesquisa de BROWN et al. (1953a) demonstrou que o valor de  $k$  é constante inicialmente, pelo menos para a primeira uma hora após a liberação da bolha. As soluções que apresentaram valores baixos de  $k$ , produziram um gráfico de  $r^2$  versus  $t$  linear, por pelo menos seis horas.

O decréscimo da permeabilidade pode ser atribuído a vá-

rios fatores, como a área de escape do ar da bolha, que pode ser uma função complexa do raio, ou uma mudança gradual na película de corrente de um aperfeiçoamento da sua estrutura, como sugere a mudança da permeabilidade com o tempo. O último fator que pode ser considerado é a diferença nas solubilidades do nitrogênio e oxigênio nas películas das bolhas. O mecanismo de transferência de ar se dá pela sua dissolução, seguida da difusão através das paredes das bolhas e, desta forma, a permeabilidade inicial poderia ser devida à saída preferencial do oxigênio.

É bastante citado na literatura o efeito que algumas substâncias podem exercer sobre as propriedades das soluções de certos tensoativos e particularmente, com referência à estabilidade das espumas produzidas por elas. O trabalho de BROWN et al.(1953b)

evidenciou este fato determinando a influência do álcool laurílico sobre a viscosidade superficial, permeabilidade e estabilidade da espuma da solução de lauril sulfato de sódio. Mostrou-se que a adição do álcool aumentou a estabilidade e a viscosidade superficial da espuma e que as espumas de alta estabilidade apresentaram valores baixos de  $k$ . A combinação destas duas últimas observações conduziu-os à conclusão de que valores baixos de  $k$  parecem estar associados a uma consistência maior, desenvolvida pela condensação da película, e também, à espessura da parede entre as bolhas, isto é, a hidratação das monocamadas.

A baixa permeabilidade ao ar pode ser resultante de certas combinações de soluto, um dos quais possui uma solubilidade relativamente alta e propicia um reservatório adequado do tensoativo de alta permeabilidade e o outro, embora presente em quantidades menores, produz a condensação necessária à película mista. A entrada deste segundo componente na película parece estar relacionada a sua menor solubilidade (maior atividade superficial) e a uma

estrutura não iônica. A condensação do filme se dá provavelmente por ligações de ponte de hidrogênio.

### 3) A dupla camada elétrica

A maior parte das substâncias adquire uma carga elétrica superficial quando postas em contato com um meio polar (por exemplo, aquoso). Os mecanismos possíveis para a produção dessas cargas podem ser:

a) Ionização - As proteínas adquirem suas cargas principalmente através da ionização dos grupos carboxila e amina, formando íons  $\text{COO}^-$  e  $\text{NH}_4^+$ . A ionização desses grupos e, portanto sua carga elétrica total, depende do pH do meio.

Os estudos realizados comprovaram que a carga líquida das proteínas afeta o poder espumígeno e a estabilidade das espumas a que dão origem. Assim, as curvas do poder espumígeno em função do pH assemelham-se ao perfil pH-solubilidade, isto é, possuem valores mais baixos na região isoelétrica e mais altos acima ou abaixo desta região (WANISKA, KINSELLA, 1979).

As curvas de estabilidade-pH apresentaram a estabilidade mínima na vizinhança do ponto isoelétrico, o que está de acordo com outros pesquisadores que mostraram que o mesmo comportamento ocorreu para outras proteínas (WANG, KINSELLA, 1976).

b) Adsorção de íons - A carga da superfície pode surgir em virtude da adsorção preferencial de íons, podendo ser positiva ou negativa.

As soluções de detergentes, que produzem películas mui

to delgadas e estáveis, devem isto principalmente à repulsão elétrica entre as duplas camadas iônicas que se formam pela adsorção sobre os dois lados das películas. Desta forma, o líquido retido entre as duas monocamadas formadas, por exemplo, por íons de dodecil benzeno sulfonato pode resistir ao adelgadamente da película, por choque ou drenagem, pois, a sua remoção implica em uma aproximação maior das superfícies carregadas por co-íons e, a barreira a esta situação é suficiente para estabilizar a película contra choques.

#### 4) Viscosidade volumétrica e superficial

A viscosidade superficial é definida analogamente à viscosidade volumétrica e a unidade de medida é o poise superficial de dimensões  $M/\theta$ . Existem numerosos métodos para medir esta propriedade característica da física das superfícies (DAVIES, RIDGAL, 1963, pg. 251).

PLATEAU foi o responsável pelo conceito da viscosidade superficial, que ele acreditava ser o principal fator no desenvolvimento da espuma.

Em sua teoria sobre espumas, assumiu que para que um líquido seja capaz de formar bolhas, desenvolver películas extensas e que tenham ainda resistência, é necessário que a viscosidade superficial das películas seja suficientemente grande para tornar a drenagem da espuma vagarosa. Por outro lado, é necessário também que a tensão superficial seja relativamente fraca para que não possa vencer a resistência oposta fornecida pela viscosidade; os líquidos que possuam viscosidade e tensão superficial altas não formam bolhas enquanto que aqueles com viscosidade superficial baixa também não o fazem porque as películas ficam extremamen-

te finas em pouquíssimo tempo, o que as torna suscetíveis a qualquer perturbação.

Ainda, segundo PLATEAU, a viscosidade superficial das soluções é independente da volumétrica.

KITCHENER E COOPER (1959) apresentaram uma coletânea de alguns valores típicos de viscosidade superficial, dos quais se destaca o fato de que soluções muito diluídas de álcoois ou detergentes apresentaram uma viscosidade superficial pouco detectável. A adição de uma pequena quantidade de álcool laurílico à solução de dodecil sulfato de sódio aumentou-lhe o poder espumígeno e a viscosidade superficial em cerca de 10 vezes.

BROWN et al. (1953b) consideraram o tipo de correlação existente entre viscosidade superficial e estabilidade da espuma e observaram que, de uma maneira geral as soluções que apresentaram viscosidade superficial elevada produziram espumas estáveis.

MILES et al. (1945) estudaram o efeito de algumas variáveis sobre a drenagem das espumas e concluíram que ela é reduzida pelo aumento tanto da viscosidade volumétrica como da superficial. Quando a viscosidade das soluções foi aumentada, ou pelo uso de glicerol ou pelo abaixamento da temperatura, houve um decréscimo na taxa de drenagem do líquido contido na espuma. Por outro lado, quando se acrescentou álcool laurílico à solução de lauril sulfato de sódio obteve-se uma viscosidade inferior àquela obtida pelo uso do glicerol, porém, o fluxo de líquido da espuma foi menor. Os pesquisadores atribuíram este fato ao aumento da viscosidade superficial do líquido na interface.

KITCHENER e COOPER (1959) apesar da dificuldade de avaliar a influência de cada fator isolado nas características da espuma, sugerem que a viscosidade retarda a coalescência

cia das bolhas. Os experimentos que realizaram fizeram-nos concluir que o colapso das espumas de líquidos diferentes foi o mesmo desde que suas viscosidades fossem mantidas iguais. Suas tensões superficiais foram diferentes, o que mostrou que as propriedades superficiais são irrelevantes neste caso.

Além disso, de acordo com BRADY e ROSS (1944) o tempo médio de permanência do líquido na espuma foi proporcional à viscosidade cinemática do líquido em estudo.

CUMPER (1953) mostrou que a estabilidade das espumas produzidas por soluções de proteínas assim como as respectivas viscosidades superficiais passaram através de um ponto de máximo no mesmo valor de pH para qualquer uma das proteínas examinadas. Este pH ótimo, expressivamente, esteve geralmente abaixo do ponto isoelétrico da proteína, (onde a repulsão é nula, e a força de coesão líquida e a viscosidade superficial são maiores). Para espumas de proteínas parece que a viscosidade superficial é um fator importante para a estabilização.

#### 4.4 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Foram utilizados tres tensoativos, que foram o alvo da pesquisa realizada. Inicialmente, a pesquisa foi conduzida com um par de tensoativos: o ácido dodecil benzeno sulfônico, ramificado, não biodegradável (DBS), peso molecular médio = 326 pureza de 95% e um não iônico, que é um condensado de nonilfenol com 6 moléculas de óxido de etileno, peso molecular = 484. Posteriormente, toda a pesquisa foi repetida substituindo-se o DBS pelo alquil benzeno sulfônico (ABL), peso molecular médio = 320.

Os ácidos dodecil benzeno sulfônico de concentração  $10^{-1}M$

foram neutralizados com hidróxido de sódio. A partir desta solução foram feitas as demais diluições necessárias.

Para se obter uma solubilização dos detergentes, difícil particularmente para o detergente não iônico, fez-se necessário o uso do agitador magnético recoberto com teflon e inversões sucessivas do balão volumétrico. Isto provocava a formação de uma espuma persistente, difícil de ser rompida, que dificultava o trabalho. Algumas gotas de álcool etílico foram utilizadas, em algumas ocasiões, para quebrar esta espuma que se formava no topo do balão.

#### 4.4.1 TESTES PRELIMINARES

Estes experimentos foram os primeiros a serem realizados, de forma qualitativa, em que se buscou determinar o poder espumígeno e estabilidade das soluções do NaDBS e do não iônico isolados e, a seguir, das misturas dos dois.

O experimento foi bastante simples e baseou-se em observações visuais do comportamento da espuma em cada caso. Foram tomados 50,0 ml de solução do NaDBS e do não iônico em várias concentrações e borbulhou-se ar em seu interior por aproximadamente 1 minuto. O volume e duração das espumas produzidas em cada caso conduziu-nos a algumas ilações:

1) O tensoativo aniônico é espumígeno a partir da concentração  $10^{-4}$ M (35ppm). Nesta concentração começou a haver a produção de uma espuma de pequeno volume e bastante instável com poucos segundos de vida. Somente na concentração de  $10^{-3}$ M (350 ppm) é que se formou uma espuma alta e mais estável.

2) O produto não iônico não é espumígeno. Porém, na concentração  $10^{-3}$ M ele conseguiu formar um colar de bolhas,

que eram regulares e muito estáveis.

Pareceu-nos, portanto, que uma análise individual apontou o NaDBS como um bom espumante enquanto que o não iônico não o é, porém, consegue conferir uma alta estabilidade às bolhas que forma. Concluimos que uma combinação dos dois tensoativos forneceria sistemas de grande poder espumígeno e estabilidade. Isto estaria de acordo com outros pesquisadores que apontaram a modificação do comportamento da espuma para certos pares de tensoativos onde um deles fornecia a coerência necessária à película.

A segunda etapa destes testes procurou corroborar esta hipótese, repetindo o mesmo experimento para uma solução mista dos dois produtos. Foram tomados 50,0ml das soluções do NaDBS a várias concentrações e a cada uma delas foi adicionado, paulatinamente, o não iônico, de acordo com as modificações ocorridas com a espuma. Destes experimentos conclui-se que a presença do não iônico provocou uma melhora bastante visível tanto do poder espumígeno como da estabilidade. A partir de uma certa quantidade de não iônico nenhum efeito aparente foi notado.

Estes dados serão apresentados no Apêndice B.

A partir das conclusões derivadas dos testes preliminares buscou-se quantitatizar o poder espumígeno e a estabilidade. Como objetivávamos realizar o fracionamento em fase espuma, optamos pelo método dinâmico.

#### 4.4.2 DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE DA ESPUMA PELO MÉTODO DINÂMICO

Os primeiros métodos usados para medir a espumicidade de líquidos foram os dinâmicos que receberam a maior atenção prova-

velmente devido à aplicação da espuma na flotação de minérios. Vários pesquisadores utilizaram este método, entre os quais FOULK e MILLER (1931) que trabalharam com soluções de sais inorgânicos. Finalmente BIKERMAN (1938) estabeleceu uma unidade para o poder espumígeno das espumas dinâmicas como uma propriedade física de um líquido, que deve portanto ser independente do aparato usado e da quantidade de material empregada para medi-lo. Este método mediu o volume médio de espuma formado mediante o insuflamento de um volume determinado de ar através de uma placa porosa de vidro e do líquido acima dela. Foi descoberto que o volume médio da espuma foi proporcional à vazão do ar.

Nos nossos experimentos manteve-se a pressão constante e insuflou-se ar através da amostra até que a formação de espuma cessou pelo esgotamento do líquido em termos de tensoativo. A partir daí a altura da espuma continuou a aumentar devido ao rompimento de uma porção superior da mesma formando buracos que se propagaram até que o rompimento se estendeu por toda a seção, e a coluna de espuma se fragmentou em várias partes. Este experimento foi semelhante ao de FOULK e MILLER que mediram a altura da espuma dada pelo equilíbrio entre a taxa de formação e a estabilidade da espuma.

Essencialmente, o equipamento constituiu de um tubo de vidro de uns 2m de comprimento e 3,68cm de diâmetro interno, com um disco de vidro sintetizado acoplado à sua extremidade inferior. O tubo todo foi graduado em intervalos de 0,1cm de forma a que a altura da espuma pudesse ser lida facilmente. Além disso, ele possui saídas laterais a cada 20cm de comprimento, o que permite a retirada de amostras ao longo da coluna (ver Figura 4.5).

SUPRIMENTO

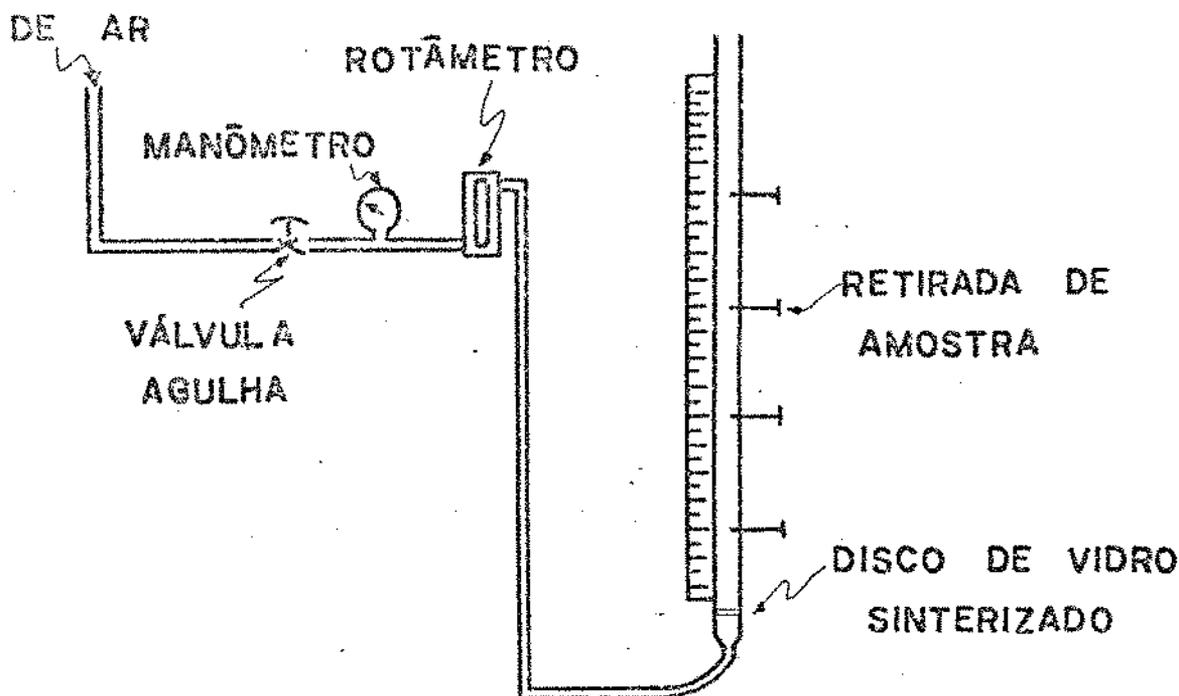


Figura 4.5 Esquema do aparato para medição dinâmica da espuma.

Este aparato operou mediante a passagem de uma vazão determinada de ar através do dispersor. O ar, obtido do sistema de ar comprimido do Departamento passou através de uma válvula agulha que lhe reduziu a pressão atmosférica e a pressão do ar foi a necessária para suportar uma pequena coluna de líquido. A vazão do ar foi medida por intermédio de um rotâmetro localizado após a válvula agulha.

Os testes foram conduzidos colocando-se um certo volume da solução lido em termos de altura de líquido. A seguir abriu-se a válvula agulha dando passagem ao ar, mantido a pressão e vazão constantes. A vazão utilizada do ar através da solução foi mantida até que começasse a ocorrer o rompimento da espuma. A altura da espuma foi dada pela diferença entre a altura da coluna de vidro ocupada pelo líquido e a espuma e aquela ocupada pelo líquido apenas.

Estes experimentos foram realizados para soluções que

continham NaDBS em várias concentrações e o não iônico em concentrações fixas de  $10^{-5}$ ,  $2 \times 10^{-5}$ ,  $4 \times 10^{-5}$  e  $6 \times 10^{-5}$  M.

Tabela 4.1 Dados experimentais da altura da espuma para sistemas contendo NaDBS e não iônico não espumígeno.

conc. não iônico (molar)	Altura da espuma (cm)				
	0	$10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-5}$
conc. NaDBS					
$5 \times 10^{-6}$	0	11,0	33,5	62,5	103,5
$10^{-5}$	0	16,5	41,5	54,0	112,8
$2 \times 10^{-5}$	0	32,5	54,0	82,2	114,2
$5 \times 10^{-5}$	3,0	50,5	93,5	105,8	132,0
$10^{-4}$	34,5	55,5	86,5	112,0	110,2

Uma análise rápida dos dados da Tabela 4.1 atesta a influência inquestionável do produto não iônico não espumígeno sobre o comportamento da espuma produzida pelo NaDBS apenas.

Há certas observações visuais que puderam ser feitas no decorrer do experimento que, com certa cautela, permitiram que fossem tiradas algumas indicações da estabilidade e poder espumígeno dos sistemas sinérgicos. Quando a pressão do ar foi ajustada adequadamente (ela é determinada pela porosidade da placa particular em uso), pode-se ver que foram produzidas duas regiões bem de-

finidas. Uma delas correspondeu à coluna de líquido através da qual as bolhas de ar subiam, ou seja uma região de bolhas, e a outra região superior foi constituída pela espuma.

Quando o tubo conteve água destilada ou soluções muito diluídas, as bolhas pequenas que emergiram do dispersor uniram-se e transformaram-se em outras maiores que aglomeraram-se umas contra as outras e coalesceram em bolhas maiores ainda. Quando atingiram a superfície praticamente todas se romperam e a espuma formada era pouca ou nenhuma.

À medida que a concentração de NaDBS das soluções foi aumentada as bolhas tornaram-se cada vez menores, isto é, a coalescência começou a diminuir gradualmente devido à resistência crescente oferecida pelas películas constituintes das superfícies das bolhas, até que a uma certa concentração a coalescência cessou praticamente e o líquido tomou uma aparência branca devido à grande quantidade de bolhas de ar pequeníssimas contidas nele.

Quando se utilizaram soluções de NaDBS apenas, a ocorrência de bolhas menores começou por volta da concentração  $10^{-4}$  M enquanto que a massa esbranquiçada de pequenas bolhas de ar se dava em torno de  $10^{-3}$  M. A adição do não iônico aumentou consideravelmente a altura da coluna de espuma formada, de acordo com a Tabela 4.1, propiciou a formação de bolhas pequenas distribuídas uniformemente pelo líquido e isentas da coalescência, mesmo quando presente na menor concentração testada, que foi de  $5 \times 10^{-6}$  M. Nestes experimentos é evidente que a altura da espuma é determinada pelo intervalo de tempo durante o qual uma bolha da espuma sobrevive após haver deixado o líquido e pela taxa de formação da espuma. Isto significa que a altura da espuma é proporcional a estabilidade das películas, que por sua vez pode ser influenciada

por uma série de fatores já mencionados. Portanto, pode-se concluir da Tabela 4.1 que a presença do não iônico aumentou notavelmente o poder espumígeno e a estabilidade da espuma formada pelo NaDBS apenas. O seu mecanismo de ação será estudado posteriormente na parte do trabalho referente à adsorção. Com o intuito de quantificar separadamente o poder espumígeno e a estabilidade recorreremos a outros experimentos.

#### 4.4.3 DETERMINAÇÃO DO PODER ESPUMÍGENO E ESTABILIDADE

O método utilizado foi o de ROSS e CLARK (ROSS, 1943a) que consiste em produzir a espuma pelo derramamento do líquido através de uma altura fixa. Deixou-se cair 300 ml da solução de um funil de vidro através de uma altura fixa de 60cm no interior de uma proveta que já continha 200 ml da mesma solução. A altura da espuma medida logo após a sua formação ( $t=0$ ) forneceu o valor do poder espumígeno. A comparação do poder espumígeno das várias amostras só pode ser feita se tomamos o volume da espuma e não a altura. No entanto, como utilizamos provetas do mesmo diâmetro, podemos utilizar o valor da altura. A estabilidade relativa das espumas foi obtida pelo volume de espuma que ainda permanecia, decorridos vários intervalos de tempo; a altura da espuma foi tomada de 5 em 5 min. até perfazer 40 min.

Estes experimentos foram realizados para o NaDBS e o ABL sozinhos e em presença de várias concentrações de tensoativo não iônico. Todas as concentrações são dadas em molaridade.

Tabela 4.2 Valores obtidos para o poder espumígeno das soluções de NaDBS apenas e com a presença do não iônico em várias concentrações.

Altura da espuma (cm)				
conc. não iônico	0	$10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$
Conc. NaDBS				
$10^{-6}$	0	2,0	2,5	2,0
$10^{-5}$	0	2,0	2,7	1,8
$5 \times 10^{-5}$	colar de bolhas nas bordas	2,4	3,0	2,1
$10^{-4}$	1,8	2,8	3,4	3,3
$5 \times 10^{-4}$	2,0	7,0	5,5	3,9
$10^{-3}$	9,0	7,0	10,0	5,0
$4 \times 10^{-3}$	13,0	12,5	13,0	11,0

Tabela 4.3 Altura da espuma  $t = 15$  min.

Altura espuma (cm)				
conc. não iônico	0	$10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$
conc. NaDBS				
$10^{-6}$	0,0	1,3	2,0	2,0
$10^{-5}$	0,0	1,4	2,0	1,5
$5 \times 10^{-5}$	0,0	1,7	2,3	2,0
$10^{-4}$	0,8	1,5	2,9	2,5
$5 \times 10^{-4}$	1,5	3,5	4,2	3,0
$10^{-3}$	7,0	3,5	5,5	5,0
$4 \times 10^{-3}$	10,5	10,5	12,0	10,0

Tabela 4.4 Dados para  $t = 30$  min.

Altura espuma (cm)				
conc. não iônico	0	$10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$
conc. NaDBS				
$10^{-6}$	0,0	1,2	1,5	1,7
$10^{-5}$	0,0	1,3	1,9	1,1
$5 \times 10^{-5}$	0,0	1,5	2,0	1,5
$10^{-4}$	0,4	1,4	2,5	2,1
$5 \times 10^{-4}$	1,1	1,9	3,5	1,5
$10^{-3}$	6,0	2,7	5,0	1,7
$4 \times 10^{-3}$	10,0	9,0	11,0	9,0

Os dados a seguir referem-se ao alquil benzeno sulfonato de sódio (ABL)

Tabela 4.5 Poder espumígeno para o ABL.

Altura espuma (cm)				
conc. não iônico	0	$10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$
conc. ABL				
$10^{-6}$	0	1,5	1,8	1,7
$10^{-5}$	0	1,7	2,8	1,9
$5 \times 10^{-5}$	1,6	2,5	4,3	3,2
$10^{-4}$	2,4	2,5	3,0	2,5
$5 \times 10^{-4}$	9,0	8,0	8,5	8,0
$10^{-3}$	10,0	10,0	10,0	9,0
$4 \times 10^{-3}$	13,0	12,0	13,0	11,5

Tabela 4.6 Altura da espuma para  $t = 15$  min.

Altura espuma (cm)				
conc. não iônico	0	$10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$
conc. ABL				
$10^{-6}$	0	1,5	1,7	1,3
$10^{-5}$	0	1,4	2,2	1,8
$5 \times 10^{-5}$	1,0	2,0	3,1	3,0
$10^{-4}$	1,5	2,0	2,8	2,5
$5 \times 10^{-4}$	5,5 <sup>a</sup>	5,0 <sup>a</sup>	7,5 <sup>a</sup>	6,0 <sup>a</sup>
$10^{-3}$	7,0 <sup>b</sup>	8,0 <sup>b</sup>	9,0 <sup>b</sup>	7,0 <sup>b</sup>
$4 \times 10^{-3}$	11,0 <sup>a</sup>	11,0 <sup>a</sup>	11,5 <sup>a</sup>	9,0 <sup>a</sup>

a - Espuma com películas muito delgadas (seca)

b - Espuma seca com buracos

Tabela 4.7 Altura da espuma para  $t = 30$  min.

Altura da espuma (cm)				
conc. não iônico	0	$10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$
conc. ABL				
$10^{-6}$	0	1,2	1,7	1,2
$10^{-5}$	0	1,2	2,0	1,5
$5 \times 10^{-5}$	0,8	1,5	3,0	2,5
$10^{-4}$	1,0	1,7	2,8	2,0
$5 \times 10^{-4}$	5,0 <sup>a</sup>	5,0 <sup>a</sup>	7,0	5,0
$10^{-3}$	6,5 <sup>b</sup>	6,5 <sup>b</sup>	8,0 <sup>b</sup>	6,0 <sup>b</sup>
$4 \times 10^{-3}$	11,0 <sup>b</sup>	9,5 <sup>b</sup>	10,5 <sup>b</sup>	8,5 <sup>b</sup>

a - A altura da espuma para estes sistemas foi a máxima. Ela se encontrava parcialmente destruída por ter-se tornado uma espuma muito seca.

b - Espuma seca com muitos buracos.

Um exame cuidadoso dos dados apresentados permitiu elaborar algumas conclusões:

1) As soluções NaDBS começaram a apresentar a formação de espuma somente por volta de  $10^{-4}$  M, sendo que para as soluções mais diluídas o poder espumígeno foi zero e crescente com a concentração.

2) A adição do não iônico não espumígeno fez com que as soluções de NaDBS que antes nem apresentaram qualquer sinal de espuma passassem a exibir um poder espumígeno igual ou maior ao da solução  $10^{-4}$  M de NaDBS sozinho.

3) A adição do não iônico às soluções de NaDBS aumentou-lhes o poder espumígeno significativamente. Isto ocorreu, acentuadamente para todas as soluções de NaDBS até a concentração  $5 \times 10^{-4}$  M; para concentrações maiores de NaDBS não parece ter havido alteração sensível do poder espumígeno.

4) O poder espumígeno foi crescente com a concentração do não iônico acrescentado até a concentração  $2 \times 10^{-5}$  M; o poder espumígeno decresceu sensivelmente quando a concentração do não iônico na solução foi de  $5 \times 10^{-5}$  M.

5) A estabilidade da espuma também melhorou com a adição do tensoativo não iônico.

6) As observações visuais sobre o aspecto da espuma constatarem a homogeneidade e rigidez que elas passavam a apresentar após a adição do não iônico.

7) O comportamento apresentado pelas soluções de ABL e as constituídas pela mistura do ABL e não iônico foi análogo ao que já foi comentado acima. O poder espumígeno também decresceu para a concentração  $5 \times 10^{-5}$  M. do não iônico.

## 5. FRACIONAMENTO EM ESPUMA

### 5.1. OBJETIVO

Procurou-se avaliar a possibilidade de purificar soluções que contivessem simultaneamente os tensoativos aniônicos e não iônico através da técnica de fracionamento em espuma. As soluções estudadas contiveram os tensoativos aniônico e não iônico nas mesmas concentrações utilizadas para o teste de espumicidade, ou seja, utilizou-se sistemas bi-componentes que eram comprovadamente mais espumígenos que as soluções mono-componente correspondentes.

Os experimentos de fracionamento em espuma foram efetuados para soluções do tensoativo aniônico ramificado (NADBS) com o não iônico bem como substituindo-se o tensoativo aniônico não biodegradável pelo alquil benzeno sulfonato de sódio (biodegradável).

O fracionamento em espuma somente poderia ser considerado promissor no tratamento de águas residuárias se os tensoativos originalmente presentes na solução em condições de grande diluição fossem concentrados na espuma recolhida. Isto implica dizer que a um grande volume de solução a ser tratado deve corresponder um volume de espumado (líquido obtido após o rompimento da espuma) percentualmente bastante reduzido. O desempenho desta técnica foi avaliado pelos fatores de enriquecimento, descontaminação e recuperação além da razão entre o volume do espumado para o volume da solução tratada.

## 5.2 INTRODUÇÃO

À medida que estas técnicas de separação começaram a ser mais utilizadas e pesquisadas, evidenciando-se por um aumento crescente de trabalhos publicados, estabeleceu-se uma confusão acentuada quanto à terminologia empregada na tentativa de caracterizar a natureza do trabalho realizado. Este fato ficou bastante patente em diversas publicações consultadas, algumas até bem recentes. A apresentação da revisão bibliográfica feita sobre o tema obedeceu à classificação geral proposta por cinco pesquisadores (referidos em LEMLICH, 1968) na tentativa de esclarecer a situação. Este esquema de classificação proposto é dado na Figura 5.1.

Estes métodos de separação por adsorção sobre bolhas, sejam naturais ou produzidos intencionalmente, são definidos como aqueles fenômenos e técnicas nos quais o material dissolvido ou suspenso é removido ou separado do interior do líquido por adsorção ou ligação sobre as superfícies das bolhas.

Se estas bolhas formam uma espuma transbordante ou removível de qualquer outra forma que facilite a separação do material, o processo é chamado fracionamento em espuma desde que o material esteja dissolvido ou seja um colóide cuja dimensão pertença ao intervalo inferior relativo aos colóides. Se o material é particulado, o processo é chamado flotação por espuma ou flotação apenas. Estes dois métodos pertencem ao grupo de técnicas agrupadas sob o subtítulo separação por espuma.

Em outros casos, as bolhas passam através do líquido conduzindo o material e depositando-o à medida que saem. Esta deposição enriquece a região superior do líquido às custas da região infe

rior. Este processo é denominado fracionamento por adsorção sobre bolhas ou simplesmente fracionamento por bolhas (LEMLICH, 1972a).

A separação por espuma é uma operação que implica não somente na separação física de uma espuma do líquido mas, também na separação de componentes químicos da solução por adsorção seletiva na interface solução/gás. Ela se subdivide em fracionamento por espuma e flotação por espuma.

O fracionamento por espuma é baseado na adsorção seletiva de um ou mais solutos na superfície da bolhas geradas pelo insuflamento de gás através da solução. Estas bolhas formam uma espuma no topo do líquido que é relativamente rica no material adsorvido tal que quando ela é retirada ocorre uma separação parcial dos componentes. Esta espuma coletada é rompida e o líquido resultante é o concentrado (ou espumado).

As bolhas são produzidas geralmente pela passagem deliberada do gás pela amostra. Entretanto, o fracionamento por espuma pode ocorrer, também acidentalmente, como quando uma solução espumável é agitada ou as bolhas são formadas pela liberação de gás dissolvido, pois, sempre que há uma produção de espuma ocorre inevitavelmente alguma separação dos componentes, como por exemplo na espuma do mar.

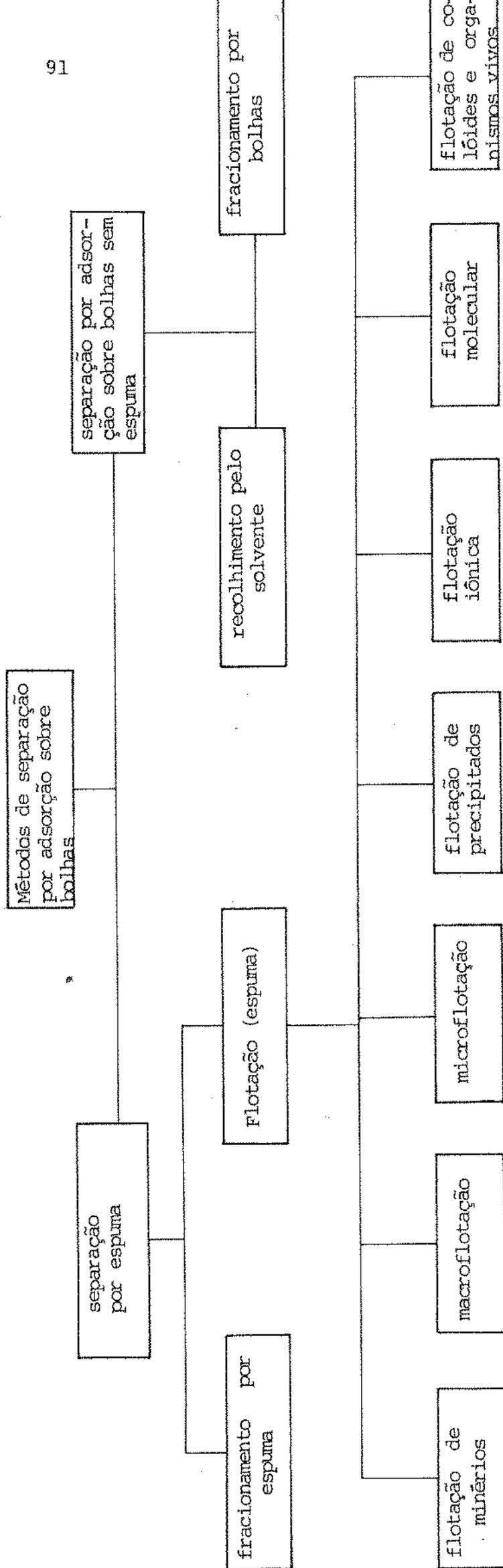


Figura 5.1 Esquema dos vários métodos de separação por adsorção sobre bolhas (LEMLICH, 1968).

A flotação possui muitas subdivisões. A flotação de minérios envolve a separação dos minerais da ganga por adsorção seletiva sobre as bolhas. Esta técnica deu um grande impulso ao desenvolvimento da extração mineral, notadamente nos Estados Unidos, Canadá, Austrália, África e a União das Repúblicas Socialistas Soviéticas. A flotação por espuma é a operação unitária responsável pelo tratamento de aproximadamente um milhão de toneladas de materiais por dia, nos Estados Unidos (LEMLICH, 1972a, p.192). Os minerais metálicos mais comuns provêm da flotação de concentrados dos sulfetos metálicos,  $PbS$ ,  $CuFeS_2$ ,  $ZnS$  etc., que em um processo de flotação contínuo produz grandes quantidades destes materiais economicamente por técnicas padronizadas. Entretanto, a demanda crescente pelos chamados minerais não-metálicos, incluindo os óxidos de alumínio, silicatos, argila, fosfatos, os refratários a altas temperaturas, os minerais nucleares e outros, fez com que houvesse a necessidade de obter estes materiais utilizando-se de métodos mais simples e baratos como a separação por flotação seletiva. A flotação de minérios é um ramo altamente especializado para o qual existe uma vasta literatura.

As outras subdivisões da flotação por espuma incluem a macroflotação, remoção de partículas macroscópicas; microflotação, a retirada de partículas microscópicas, especialmente microrganismos ou colóides; flotação iônica, a remoção de íons que não possuem atividade superficial através do uso de um tensoativo que produz um material insolúvel, removível através da espuma que aparece na superfície da solução; flotação molecular, remoção de moléculas que não possuem atividade superficial pelo mesmo procedimento anterior; flotação de precipitados, remoção de espécies iônicas pela formação de um precipitado que é posteriormente removido por flotação; flotação de colóides, a remoção do material dissolvido que é

adsorvido sobre partículas coloidais.

Essas subdivisões de flotação tem muito em comum uma com a outra e com o fracionamento em espuma. Assim muitos pesquisadores incluem o seu trabalho sob a denominação geral de separação por espuma ou englobam a flotação em fracionamento por espuma.

Mesmo na ausência de espuma é possível obter uma separação pela adsorção ou ligação sobre a superfície das bolhas. Este processo consiste na utilização de uma coluna vertical, em lugar de um reservatório de pouca altura, onde se dá a passagem do gás. As bolhas que sobem transportam o material adsorvido seletivamente sobre suas interfaces do interior da coluna para a superfície. O gradiente de concentração resultante representa uma separação parcial. Este método é chamado fracionamento por bolhas.

Em certos casos, a separação obtida pelo fracionamento por bolhas pode ser aumentada bastante pela colocação de um solvente imiscível no topo da coluna de líquido. Este solvente retém o material adsorvido liberado pelas bolhas. Esta técnica é a do recolhimento pelo solvente ("solvent sublation").

### 5.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR ADSORÇÃO SOBRE BOLHAS

#### 5.3.1. APLICAÇÕES GERAIS

Entre os processos que não necessitam da formação de espuma para efetuar uma separação parcial dos componentes podemos citar o fracionamento ou separação por adsorção sobre bolhas (KUBOTA et al. 1984; SHAH e LEMLICH, 1970; BRUIN et al. 1972) e uma combinação deste processo com o fracionamento por espuma (HARPER e LEMLICH, 1965).

KUBOTA et al. (1984) estudaram o mecanismo de fracionamento por bolhas utilizando-se do dodecil benzeno sulfonato de sódio NaDBS e concluíram que o método pode ser usado em escala industrial para remover o tensoativo de soluções aquosas muito diluídas.

SHAH e LEMLICH (1970) pesquisaram a separação de pigmentos orgânicos em uma coluna de fracionamento por meio de uma técnica colorimétrica que mediu diretamente a concentração em vários níveis dentro da coluna. Esta técnica permitiu que se estudasse o efeito da vazão de gás, concentração, dimensões da coluna e a adição de algumas substâncias. Eles concluíram que os perfis de concentração obtidos para colunas de vários diâmetros não são afetados pela variação da vazão do gás e concentração inicial; colunas de diâmetros maiores produzem perfis de concentração mais planos, isto é, há uma diminuição da separação enquanto que um aumento na altura da coluna causa um efeito contrário. Foi também testado o desempenho das colunas quando empacotadas com o intuito de reduzir a difusão causada por torvelinhos e circulação incontrolável. No entanto, o grau de separação não foi melhorado porque o empacotamento induziu a coalescência das bolhas com uma perda consequente da superfície de adsorção.

BRUIN et al. (1972) desenvolveram e testaram um sistema contínuo de fracionamento por bolhas com compostos orgânicos voláteis e não voláteis. A separação de álcoois e ácidos carboxílicos de cadeia longa foi obtida facilmente bem como os componentes não voláteis (cristal violeta).

HARPER e LEMLICH (1965) conduziram experimentos nos quais examinaram a conveniência de se operar uma coluna combinada consistindo de uma seção de fracionamento por espuma com refluxo

situada imediatamente acima daquela que opera por fracionamento por bolhas. Evidentemente, a coluna de bolhas poderia operar sozinha, especialmente a concentrações mais baixas. No entanto, se ela for utilizada para a parte inferior da coluna onde ela é mais adequada, e a coluna de espuma para a produção superior na qual a concentração é maior, a combinação destes dois processos deveria trazer as melhores características de cada um. O processo combinado opera bastante bem, com uma boa relação de empobrecimento na coluna de bolhas e de enriquecimento para o fracionamento por espuma. Entretanto, a vantagem adicional de se alongar a coluna de bolhas foi pequena, pelo menos neste trabalho. Portanto, a altura do reservatório do líquido na base da coluna poderia ser bem menor. O aumento do refluxo favoreceu o enriquecimento. A utilização de vazões maiores do gás propiciou um empobrecimento maior da coluna de bolhas, mas, foi prejudicial ao enriquecimento total do processo.

O fracionamento por bolhas pode ter aplicação potencial em qualquer processo que requeira a separação de compostos orgânicos a partir de soluções aquosas bem diluídas.

No entanto, o maior número de trabalhos realizados são aqueles que utilizam a espuma como meio de separação.

Podemos ilustrar a grande variedade de materiais separados mencionando alguns artigos que utilizam a flotação.

A separação por espuma mereceu atenção por parte de vários pesquisadores como um método capaz de promover a concentração de células a partir de suspensões diluídas; estes estudos visaram a obtenção de análises mais precisas por contagem do número de células e o tratamento de águas naturais contaminadas, permitindo uma redução na dosagem de desinfetantes. Esta última apli-

cação da separação por espuma foi o objetivo da pesquisa conduzida por BRETZ et al. (1966) que apresentaram o efeito das variáveis vazão de gás, altura da espuma, adição de sais inorgânicos e utilização do tensoativo em várias doses durante o experimento, ao invés de uma dose apenas. Eles concluíram que se as concentrações de bactérias residuais e no espumado forem especificadas poder-se-á ajustar a vazão de gás e a altura da espuma para produzir o efeito desejado. A adição múltipla do tensoativo indicou uma melhora substancial na operação; a adição de sais pode melhorar de fato a eficiência se o efeito desejado for a concentração das bactérias no espumado preferencialmente ao esgotamento da solução residual.

Culturas de bactérias em meio aquoso comportam-se em muitos aspectos como colóides, possuindo características hidrofílicas e lipofílicas e portanto, podem apresentar atividades superficiais diferentes. Este fato já foi comprovado por vários pesquisadores que constataram que as bactérias podem ser transportadas para o interior da atmosfera através da superfície de bolhas de ar que se rompem na forma de um jato de gotículas. O mesmo fato foi constatado para vírus. HEJKAL, et al. (1980) pesquisaram as diferenças na habilidade de várias espécies de bactérias de serem transportadas pelas bolhas geradas nas suspensões de culturas mistas.

Os agentes tensoativos tem sido também utilizados para separar íons orgânicos e inorgânicos de soluções aquosas. As aplicações tem se estendido de uma escala em laboratório, que inclui a concentração de íons a partir de soluções muito diluídas em uma espuma concentrada com propósitos analíticos, até praticamente uma escala industrial na qual é feito o tratamento de resíduos radioativos.

O processo de flotação iônica envolve a adição na solução de um tensoativo de carga oposta ao íon a ser separado. O comple-

o tensoativo resultante, geralmente uma suspensão coloidal de particulados produzidos pela reação entre o tensoativo e o íon a ser separado, pode ser levado para a superfície da suspensão por intermédio das bolhas de gás onde é adsorvido, e a espuma é formada pelo tensoativo que não reagiu. Em alguns casos o íon a ser separado pode ser um íon complexo e formar espécies coloidais. Em outros casos, o complexo particulado pode ser formado somente na presença de altas concentrações do tensoativo na interface das bolhas. A formação do complexo insolúvel permite a remoção seletiva de um íon em particular por um tensoativo, na presença de outros íons competidores. Exemplos de flotação iônica incluem a separação do alumínio do berílio, a remoção de traços de estrôncio presentes em solução aquosa, a flotação do dicromato e do cianeto complexado (GRIEVES et al. 1968; GRIEVES et al. 1969).

GRIEVES et al. (1969) estudaram a possibilidade de recuperar e reusar o tensoativo empregado como agente de flotação do cromo hexavalente. Duas séries de experimentos de flotação foram feitas, uma com o tensoativo novo e outra com o recuperado. Uma comparação das duas séries indicou que o cromo hexavalente removido pelo tensoativo recuperado foi superior, pois, um volume maior de espuma colapsada foi obtido. Segundo os autores este fato pode ter ocorrido pela presença de quantidades pequenas de isopropanol junto com o tensoativo recuperado.

Entre as outras formas de flotação, a flotação de precipitados foi estudada por CHAREWICZ e BASAK (1982). Eles fizeram um estudo experimental sobre a cinética de flotação dos precipitados dos hidróxidos de zinco (II), cobalto (II) e cobre (II) com o dodecilbenzeno sulfonato de sódio, a vários valores de pH. Segundo os autores, as constantes da taxa de flotação determinadas para os três precipitados em vários pHs de equilíbrio das suspensões, pa-

receram provar que a flotação seletiva de componentes individuais a partir de um precipitado misto se deve ao efeito cinético, isto é, as diferenças na taxa de flotação para os componentes individuais. Esta conclusão parece razoável em vista da dependência acentuada que as taxas de flotação dos precipitados com o tensoativo aniônico apresentaram com o pH de equilíbrio.

CHAREWICZ e STRZELBICKI (1979), da mesma forma que GRIEVES et al. (1969), se ocuparam de uma investigação experimental sobre a recuperação do tensoativo catiônico brometo de dimetil benzil dodecil amônio e do aniônico dodecil benzenosulfonato de sódio a partir dos concentrados provenientes dos processos de fracionamento por espuma dos perrenatos e flotação do precipitado de hidróxido de cobre, respectivamente. Os tensoativos foram recuperados em 90% e mostraram-se eficientes quando reutilizados nos processos de separação subsequentes. O tensoativo catiônico foi recuperado pela aplicação de coacervação pelo sulfonato de potássio ao concentrado enquanto que o aniônico foi separado do concentrado pela precipitação com o ácido dodecil benzeno sulfônico. Segundo os dois pesquisadores as operações e equipamentos envolvidos são muito simples e propiciam uma alta taxa de recuperação e efetividade no reuso posterior.

A flotação como um processo no qual as partículas são removidas seletivamente de suspensões aquosas por ligação sobre as bolhas de ar tem uma história longa no beneficiamento de minerais (LEMLICH, R. 1972a, p.92) e ultimamente tem se tornado interessante como um método de clarificação de águas residuárias. Ele foi aplicado na remoção de óleo suspenso em água (ANGELIDOU et al. 1977), de material floculado ou argila e no tratamento de efluentes que apresentam partículas pequenas, < 20µm de diâmetro, presentes em concentrações muito baixas (cerca de 20 ppm).

COLLINS e JAMESON (1976) investigaram o efeito da carga e tamanho das partículas de poliestireno de 4-20 $\mu$ m de diâmetro sobre a taxa de flotação e estabeleceram que a mesma é proporcional ao diâmetro da partícula elevado à potência 1,5 e é influenciada drasticamente pela carga da partícula. A conclusão a que chegaram é que quando as partículas se aproximam do tamanho coloidal sua carga elétrica torna-se um fator determinante para a taxa de flotação. Uma flotação mais rápida será obtida pela redução da carga sobre as bolhas e as partículas e, se houver somente uma espécie a ser separada ou toda a matéria suspensa deve ser removida como no caso do tratamento de efluentes, haverá uma melhora ainda maior no processo porque as partículas tenderão a se coagular ou flocular sob estas condições.

Experimentos de flotação realizados evidenciaram que porcentagens altas de óleo foram retiradas de suspensões aquosas muito diluídas por este processo em pouco tempo (ANGELIDOU et al. 1977).

### 5.3.2 APLICAÇÕES DE FRACIONAMENTO EM ESPUMA

As aplicações desse processo incluem a separação de enzimas e outras proteínas, a remoção de íons inorgânicos e íons metálicos radioativos de águas residuárias, a eliminação de substâncias tóxicas e o tratamento de efluentes secundários.

BRUNNER E STEPHAN (1965) procuraram avaliar a potencialidade da aplicação do fracionamento em espuma aos efluentes residuais municipais para a retirada dos detergentes espumígenos; apesar dos detergentes terem sido substituídos por outros mais bio

degradáveis, a demanda crescente destes produtos por parte da população tornou necessário este tratamento.

Os testes de laboratório realizados para várias razões entre as vazões volumétricas do gás e alimentação (G/F) mostraram que, pode-se obter uma remoção mínima de 50% do DBS quando os efluentes primários são espumados a G/F 3. O tratamento de efluentes secundários nas mesmas condições pode eliminar pelo menos 70% do DBS, provavelmente devido à menor quantidade de outras substâncias orgânicas além dele e que podem afetar negativamente a sua separação do efluente.

Embora os dois pesquisadores citados acreditassem que as colunas verticais de fracionamento são as mais eficientes, eles construíram um tanque horizontal pela maior facilidade e viabilidade do projeto.

Os experimentos feitos em escala piloto mostraram que quando G/F 5 pode-se atingir uma remoção média do DBS de cerca de 70%. Este valor foi superior àquele obtido na escala de laboratório embora G/F seja maior para a escala piloto.

Foram também avaliadas as influências de algumas variáveis sobre a eficiência da separação do DBS e porcentagem de redução do volume de espumado. Assim, além da influência de G/F sobre o fracionamento em espuma também se avaliou o efeito da variação da altura da espuma, posição dos difusores sobre o fracionamento e volume coletado de espumado.

BRUNNER e STEPHAN (1965) julgaram importante ressaltar as observações numerosas que evidenciaram um forte sinergismo positivo em espuma entre os contaminantes presentes nas águas residuárias. Este sinergismo positivo quanto à espumicidade, quando presente, aumenta o desempenho das colunas fraciona-

doras. Ele pode ser criado artificialmente, mas, sem dúvida ele existe em muitas soluções multi-componentes de tensoativos.

Neste trabalho os autores também pesquisaram a influência de alguns aditivos sobre o tratamento por espuma. A adição de 10 mg/l, limite máximo permitido pela análise de custos que fizeram, propiciou um aumento na remoção do DQO de 20 a 70% e de forma semelhante para o DBS.

O sucesso do fracionamento em espuma depende da espumicidade das águas residuárias e não da concentração do detergente. No caso do Brasil, que já processou a substituição dos detergentes não biodegradáveis por outros suscetíveis ao tratamento biológico, a deficiência geral de estações de tratamento não permitiu a alteração do quadro geral vigente. Neste caso, em que as águas residuárias constituem um problema sério pela sua alta espumicidade, o fracionamento por espuma pode ser bastante benéfico.

RUBIN e EVERETT (1963) submeteram efluentes secundários provenientes de uma estação de tratamento de águas residuárias domésticas e industriais ao fracionamento por espuma.

Neste trabalho, as concentrações de DBS nos efluentes tratados foram reduzidas abaixo da concentração máxima permitida em água para beber; ela passou de 2,0 a 3,2 ppm para 0,3 a 0,5 utilizando-se valores de G/F de 3 a 7. A demanda química de oxigênio no efluente decresceu entre 10 a 45% do inicial e foram obtidas razões entre a vazão da alimentação para a do espumado maiores que 1000.

RUBIN e EVERETT (1963) utilizaram um tensoativo catiônico como aditivo ao fracionamento em espuma e constataram que somente a uma concentração de 5ppm é que ele logrou o mesmo re-

sultado obtido sem a adição de aditivos.

Um outro uso que foi feito do fracionamento por espuma foi o tratamento do licor de sulfito esgotado proveniente da manufatura de polpa e papel pelo método do sulfito. Este licor contém cerca de  $100 \text{ kg/m}^3$  (ou 10% p/v) de sólidos dissolvidos e é um problema ao meio ambiente não somente pela alta demanda de oxigênio, mas, também pela presença de substâncias bastante tóxicas para a vida aquática.

Os efluentes de indústrias de polpa e papel são conhecidos formadores de espumas volumosas e estáveis. Alguns pesquisadores (citados em ZAJIC et al. 1979) atribuíram este fato à presença de ácidos resínicos e ligninas, possivelmente lignosulfonatos, que são substâncias tensoativas. Por todos estes aspectos Zajic e colaboradores aplicaram o fracionamento por espuma a este licor para remover as substâncias tensoativas.

O valor do pH afetou bastante a atividade superficial do licor. A tensão superficial mínima e a espumicidade máxima foram observadas a um pH igual a 10. A maior porcentagem de retirada do tensoativo pela espuma, monitorada pela leitura da tensão superficial da solução residual, também se deu a pH 10.

O fracionamento por espuma do licor diminuiu a concentração dos tensoativos em 90% a pH 10 e o valor de G/L adequado para realizar esta redução foi de 50; aumentos posteriores nos valores de G/L não melhoraram a separação porque os 10% remanescentes dos tensoativos originais não puderam ser fracionados.

O fracionamento por espuma do licor foi também avaliado quanto a sua capacidade de reduzir a toxicidade destes efluentes (BERK et al. 1979). Mostrou-se que esta redução ocorreu

em 40% e que os tóxicos foram concentrados em 20% do volume de líquido inicial. O processo de detoxificação é bastante dependente do pH e foi observado em valores maiores que 10. Isto se deve ao fato de que substâncias tóxicas são principalmente ácidos graxos e resínicos que se tornam ativos superficialmente em meio alcalino.

Foi mostrada a existência de uma relação linear entre a atividade superficial e a toxicidade do licor (medida como o tempo de sobrevivência médio de 50% de moscas-teste), o que sugere que o monitoramento de uma planta de detoxificação em grande escala pode ser feito mediante a realização de medidas de tensão superficial dos líquidos residuais. Esta possibilidade elimina os bioensaios, que são custosos em tempo e equipamentos.

O pH ótimo para a operação foi 10 e nenhuma remoção da toxicidade foi possível a valores de pH menores que 8. O decréscimo máximo das substâncias tóxicas foi de 40% que foram retiradas pela espuma que conteve 20% do líquido original alimentado à coluna.

O fracionamento em espuma é uma operação unitária muito adequada também para o tratamento de águas residuárias oriundas de indústrias de processamento de amido. Durante o processo muitas toneladas de suco de batata contendo 1 a 2% de proteína são liberadas misturadas a água do processo e descarregadas provocando problemas de poluição. WEIJENBERG et al. (1978) mediram a concentração do excesso de superfície em função do pH, temperatura, concentração, adição de sal, além da estabilidade da espuma como uma função do pH e excesso de concentração na superfície.

O fracionamento por espuma foi também utilizado no

isolamento de proteínas de frutas (DAVIS et al. 1949) e na recuperação da gentamicina a partir do caldo de fermentação.

O fracionamento por espuma de proteínas do tecido da maçã inspirou-se em trabalhos anteriores que empregaram esta técnica para a separação e concentração de substâncias dissolvidas capilarmente ativas. Desta forma, alguns pesquisadores conseguiram uma separação completa da albumina vegetal a partir dos sucos de batata crua e beterraba, e descreveram os equipamentos e métodos empregados. DAVIS et al. empregaram a mesma técnica e concluíram que este processo foi apto a separar um complexo proteico combinado com compostos similares ao tanino e sugerem a sua utilização como um método prático para a remoção de traços de proteína encontrados na preparação de pectina.

As vantagens do método de separação por espuma incluem o uso de condições brandas adequadas para a estabilidade do produto, eficiência alta de separação quando a especificidade é explorada adequadamente e separação rápida pelo uso de uma área interfacial grande. Por isso, LEE e RYU (1979), em busca de um método de recuperação mais econômico para a gentamicina procuraram avaliar a viabilidade do processo em um sistema em batelada. Os efeitos causados por algumas variáveis do processo como o agente tensoativo, pH, relação coletor-coletado e vazão de gás sobre a eficiência de separação da gentamicina foram estudados. Os experimentos permitiram a seleção das condições ótimas de operação: valores de pH abaixo de 9, razão do coletor para o coletado de 3 e razão de 0,5 volume de ar/volume de líquido/min. Nestas condições de operação, a eficiência média de recuperação da gentamicina foi de 73% quando o dodecil sulfato de sódio foi utilizado como coletor.

Como já foi mencionado anteriormente, foram feitos numerosos estudos de separação por espuma de íons orgânicos e inorgânicos a partir de soluções aquosas, geralmente usando tensoativo de carga oposta ao íon (ou íons) de interesse. Estes estudos tem incluído a flotação iônica e de precipitado. O fracionamento por espuma envolve um sistema inteiramente solúvel no que se refere tanto à solução aquosa como à espuma em que o tensoativo e o íon escolhido são concentrados. Diversos pesquisadores discutiram a analogia entre o fracionamento por espuma e a troca iônica. GRIEVES et al. (1973) realizaram um estudo em que determinaram experimentalmente os coeficientes de seletividade dos ânions por um tensoativo de amônio quaternário que atuou como um trocador iônico solúvel. Os coeficientes de seletividade foram independentes da fração do trocador de ânions ocupada pelo ânion preferido e da força iônica. A ordem de seletividade,  $I^- > NO_3^- > Br^-$  é a mesma observada com resinas trocadoras de ânions, fortemente básicas.

SIY e TALBOT (1977) estudaram o fracionamento por espuma do íon zinco de soluções aquosas utilizando o dodecil benzeno sulfonato de sódio como coletor. Eles realizaram experimentos nos quais avaliaram o efeito do pH, concentração volumétrica do  $Zn^{+2}$ , concentração do coletor e a efetividade das várias formas do coletor sobre o excesso superficial do  $Zn^{+2}$ . O zinco apresenta o máximo de excesso superficial para valores de pH entre 3,0 e 5,0. A remoção mais eficiente do zinco (fator de distribuição mais elevado) tem lugar a baixas concentrações de  $Zn^{+2}$  (menor que 5ppm) e do coletor, suficiente apenas para gerar uma espuma estável.

A separação de cátions como o sódio, cádmio, cromo e magnésio (KUBOTA et al. 1977; KUBOTA e HAYASHI, 1977)

de soluções aquosas diluídas por adsorção sobre bolhas pela associação com espécies tensoativas tem sido bastante estudada. Outros trabalhos foram realizados tentando avaliar a factibilidade técnica do processo de espuma para separar alguns cátions como o césio, estrôncio, samário, presentes em concentrações pequenas em águas residuárias radioativas. SCHONFELD et al. (1960) obtiveram enriquecimentos promissores para o césio utilizando-se uma combinação de tensoativos.

A separação contínua do estrôncio e samário de soluções aquosas diluídas ( $10^{-5}$ M) que continham nitrato de sódio 1M foi investigada experimentalmente em colunas de espuma em contracorrente. Os valores de descontaminação obtidos variaram de 400 a 700 enquanto que as reduções volumétricas correspondentes foram de 100-400 vezes. Embora uma coluna apenas tenha fornecido fatores de descontaminação tão altos como 600 e com boa redução do volume de líquido contido na espuma, as pesquisas continuaram objetivando atingir fatores de descontaminação na faixa de  $10^7$ , valor estipulado como o necessário para que o projeto fosse considerado viável. Valores de descontaminação do estrôncio da ordem de  $10^4$ - $10^7$  foram observados na operação de quatro colunas em série.

O fracionamento por espuma foi também apto para separar o estrôncio do samário, introduzidos juntos na alimentação. A razão entre os fatores de descontaminação mostra uma separação seletiva pela espuma. O samário é concentrado na espuma cerca de 180-260 vezes com relação ao estrôncio, utilizando-se um único agente tensoativo.

JACOBELLI - TURI et al. (1967) extraíram urânio e vanádio de soluções de carbonato por espuma. O urânio também foi

separado do tório em meio (ácido clorídrico) por meio da espuma produzida por um tensoativo quaternário. A extração do urânio foi dependente da associação do tensoativo catiônico com o complexo clorouranilo.

Geralmente os trabalhos realizados limitaram-se ao fracionamento por espuma de um tensoativo apenas. RUBIN e JORNE (1969) realizaram uma investigação teórica e experimental que mostrou a possibilidade de se separar dois solutos tensoativos pelo processo de espuma. A distribuição relativa dos dois solutos entre a solução e a superfície foi estudada. Ao contrário de outros pesquisadores, RUBIN e JORNE obtiveram resultados experimentais que indicaram que o coeficiente de distribuição relativo para o sistema estudado não é necessariamente constante. Este valor se reduz consideravelmente na concentração crítica de micela e acima dela, sendo que este valor é máximo justamente abaixo de lá onde ocorre a separação máxima entre os solutos. As estimativas dos coeficientes de distribuição relativo baseadas na equação de GIBBS, isoterma de LANGMUIR e isoterma dos íons de cadeia longa foram apresentadas e sua concordância com os resultados experimentais foi discutida.

RUBIN e MELECH (1972) também pesquisaram a separação do dodecilbenzeno sulfonato de sódio e lauril sulfato de sódio a partir de soluções que continham os dois tensoativos. Eles utilizaram colunas de fracionamento que operaram com refluxo e como esgotadores e avaliaram o efeito da concentração, vazão da espuma e alimentação sobre a separação.

#### 5.4 MODOS DE OPERAÇÃO DA COLUNA DE FRACIONAMENTO

A operação no fracionamento por espuma, como em outros métodos de separação, pode se dar de várias maneiras, ilustradas na Figura 5.2.

Consideremos inicialmente a operação no modo simples (BRUNNER,LEMLICH,1963). O tensoativo ou coletado em questão encontra-se parcialmente adsorvido nas superfícies das bolhas e parcialmente no líquido intersticial, que se encontram em equilíbrio. O líquido intersticial, por sua vez, é praticamente idêntico ao líquido do reservatório se não houver nenhuma coalescência das bolhas na espuma em ascensão. Deste modo, o excesso de concentração superficial  $\Gamma$  é realmente o  $\Gamma_w$ , o excesso de concentração superficial de equilíbrio, onde o sub-índice w denota o equilíbrio com  $c_w$  que é a concentração no reservatório de líquido. Um balanço de massa para o espumado colapsado fornece:

$$\Gamma_w G S + c_w Q = c_Q Q \quad \text{e portanto}$$

$$\Gamma_w = (c_Q - c_w) Q / GS \quad (5.1)$$

$c_Q$  é a concentração do espumado (espuma colapsada),  $Q$  é a vazão volumétrica do espumado,  $G$  é a vazão volumétrica do gás e  $S$  é a superfície da bolha por unidade de volume. Se for assumido que a bolha é esférica então  $S$  pode ser dado por  $6/d$  que é a razão entre a superfície e o volume de uma esfera de diâmetro igual a  $d$ . A Equação 5.1 pode ser escrita, então, como:

$$\Gamma_w = \frac{(c_Q - c_w) Q d}{6G} \quad (5.2)$$

Para bolhas não uniformes, emprega-se uma superfície média de acordo com a Equação 5.3 onde  $N_i$  é o número de bolhas de

diâmetro  $d_i$  em uma porção representativa da espuma:

$$d = \frac{\sum N_i d_i^3}{\sum N_i d_i^2} \quad (5.3)$$

Para que se possa determinar  $\Gamma_w$  precisamente pela Equação 5.2 a operação deve se dar no modo simples, ou seja, a coluna deve atuar como um estágio teórico simples. Isto significa que se deve evitar a coalescência no interior da espuma ou pelo menos mantê-la mínima. A coalescência destrói parte da superfície e libera o material adsorvido que flui para baixo através da espuma ascendente. Esta drenagem atua como um refluxo interno que enriquece a espuma. Este enriquecimento que é muito desejável quando se deseja efetuar uma separação é muito prejudicial neste caso, pois a Equação 5.2 produz erroneamente um valor alto para  $\Gamma_w$ .

A coalescência pode ser minimizada pelo emprego de uma vazão alta de gás. Isto faz com que o conteúdo de líquido na espuma fique maior e promova um espessamento das películas que separam as bolhas da espuma que tornam-se mais resistentes à ruptura. Uma vazão de gás alta diminui o tempo de residência da espuma na coluna e a altura da espuma também, o que minimiza a possibilidade de ruptura do filme e a coalescência.

Quando  $\Gamma_w$  é determinado pela operação no modo simples, pode-se reciclar toda a espuma colapsada para o reservatório para que a concentração de tensoativo no mesmo seja mantida constante. Neste caso,  $F_w$  pode ser determinado pela Equação 5.2 que corresponde a um balanço de massa global ao redor da coluna.

Entretanto, quando  $\Gamma_w$  deve ser determinado para uma substância coletada, o reciclo total pode não se tornar a técnica mais adequada, pois, as micelas do coletor que se formam no

espumado podem não se dissociar rapidamente quando são diluídas no reservatório. Neste caso,  $\Gamma_w$  pode ser determinado por uma operação em batelada com um reservatório de líquido grande, ou por um processo contínuo sem reciclo. Um balanço de massa para a coluna fornece:

$$\Gamma_w = \frac{(C_F - C_W) F \cdot d}{6G} \quad (5.4)$$

Os diâmetros das bolhas na espuma podem ser determinados por um número muito grande de técnicas. Entretanto, somente algumas delas são largamente aplicadas: o método químico, o do espalhamento da luz e o fotográfico. LANDAU et al. (1977) utilizaram estes três métodos para determinar a área interfacial no mesmo equipamento, o que os habilitou a demonstrar as vantagens e limitações de cada um deles. CHANG et al. (1956) optaram pelo congelamento rápido da espuma pelo nitrogênio líquido e posterior fotografia das bolhas. Eles fotografaram a espuma antes e após o congelamento para que pudessem se certificar se havia ocorrido alguma diferença entre os diâmetros médios das bolhas. Os resultados obtidos permitiram-lhes concluir que a diferença não foi significativa, o mesmo ocorrendo com os valores dos diâmetros das bolhas a várias profundidades na espuma.

Alguns cuidados podem ser tomados para a obtenção de valores confiáveis de  $\Gamma_w$ . O borbulhador deve estar imerso pelo menos 30 cm para propiciar um bom contato, o ar (ou outro gás não reativo) pode ser pré-umidificado para evitar a evaporação de líquido da solução e a utilização de um reservatório largo pode desencorajar a formação de gradientes de concentração verticais.

A exemplo de outros métodos de separação, tais como a destilação ou extração líquida, a operação do fracionamento por espuma não está restrita a um estágio teórico apenas. A Figura

5.2 ilustra as operações de esgotamento, enriquecimento e a combinação das duas.

Na operação por esgotamento, a alimentação penetra a alguma distância acima do reservatório e flui para baixo através da espuma ascendente. Neste processo, o líquido intersticial presente na espuma e de concentração igual à do reservatório é substituído pelo líquido de concentração igual à da alimentação. Consequentemente, a separação obtida por uma coluna longa operando por esgotamento é dada por (LEMLICH, 1968):

$$C_Q = C_F + \frac{6,59 G \Gamma_F}{Qd} \quad (5.5)$$

$$C_W = C_F - \frac{6,59 G \Gamma_F}{W.d} \quad (5.6)$$

Enquanto que teoricamente a coluna deveria ser infinitamente longa para que as Equações 5.5 e 5.6 se apliquem, uma altura relativamente baixa de coluna de espuma é frequentemente mais que suficiente para permitir que a concentração no líquido intersticial se aproxime daquela da alimentação.

Nos reservatórios de líquido as bolhas que se formam são esféricas principalmente, enquanto que no interior da espuma elas se comprimem uma contra a outra e formam poliedros unidos. Nas espumas de baixo conteúdo de líquido, geralmente desejáveis em processos de fracionamento por espuma, pode-se assumir que as bolhas de tamanho uniforme são dodecaedros regulares. O fator de 6,59 das Equações 5.5 e 5.6 leva em conta o aumento da área superficial que resulta da forma poliédrica das bolhas. No entanto este aumento de superfície não é considerado nas Equações 5.2 e 5.4 porque na operação contínua, sem reciclo do colapsado ou com reciclagem total do colapsado para o reservatório, o aumento de

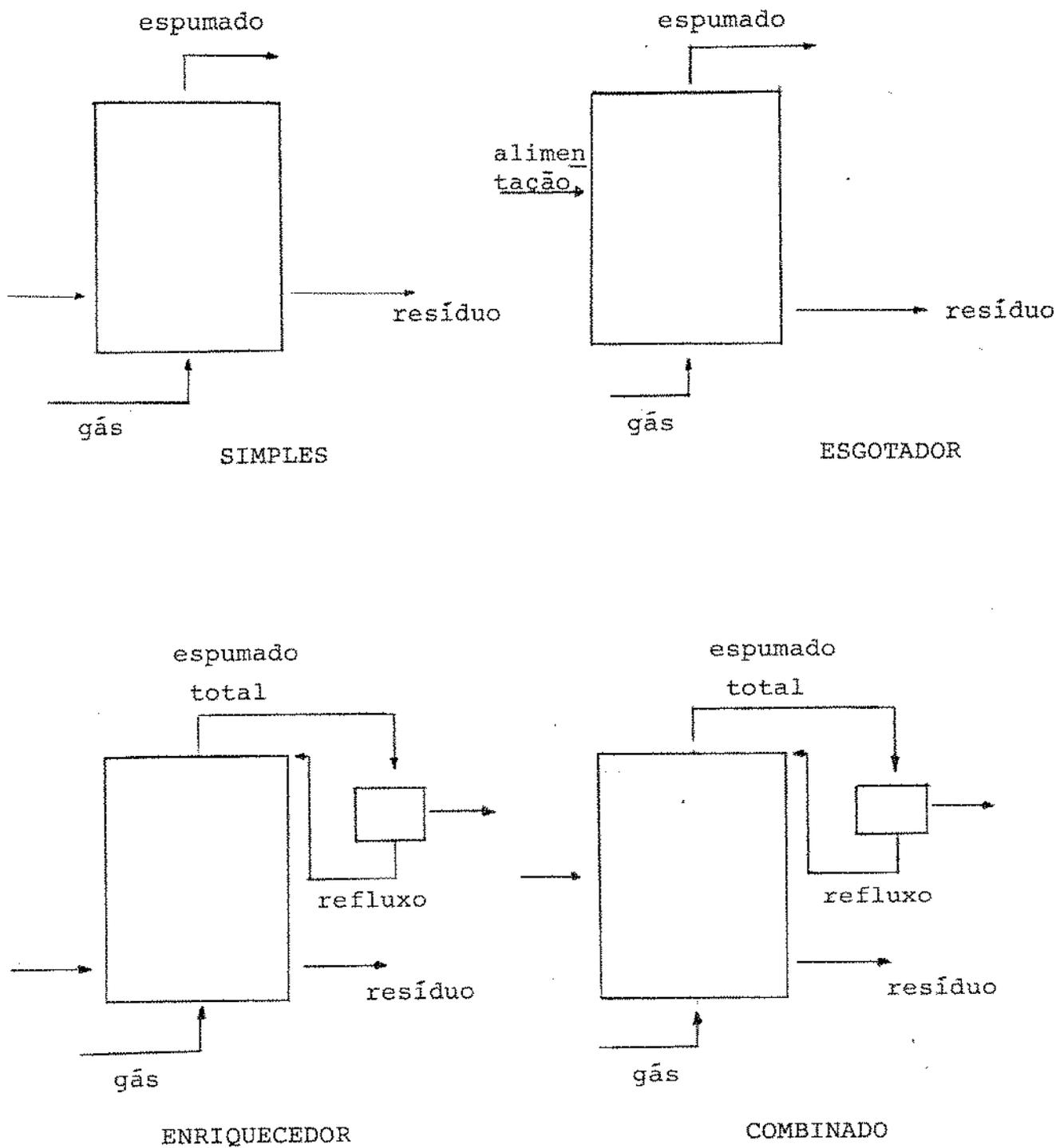


Figura 5.2 Representação esquemática dos quatro modos de operação contínua para o fracionamento por espuma.

adsorção resultante do aumento de área interfacial se dá às custas do material já retido em um líquido intersticial que não é substituído por uma alimentação mais rica.

Na operação da coluna do tipo enriquecedor, uma parte da espuma colapsada é utilizada como refluxo e desce através da espuma. Este contato em contra-corrente enriquece o líquido intersticial que sobe e, a menos que a superfície esteja saturada com o componente em questão, ela também se enriquece.

Os resultados experimentais obtidos para uma coluna de fracionamento por espuma operando com refluxo externo mostraram claramente que houve um enriquecimento considerável da espuma (BRUNNER e LEMLICH, 1963). Este enriquecimento, definido como  $C_D/C_W$ , aumentou à medida que a razão de refluxo,  $R$ , aumentou. O aumento da vazão de gás diminuiu o tempo de residência da espuma na coluna, fazendo com que a drenagem fosse menos completa e a razão de enriquecimento mais baixa.

Ao contrário do esgotador longo, em um enriquecedor longo o ponto crítico no qual não há mais praticamente passagem de tensoativo da corrente de líquido que desce (refluxo) para a corrente de líquido que sobe ocorre um pouco acima do reservatório de líquido. Este comportamento é análogo à destilação onde o ponto de estrangulamento se dá geralmente próximo à entrada da alimentação.

O comportamento detalhado dentro de uma coluna de espuma com refluxo é extremamente complicado. Por isso, BRUNNER e LEMLICH consideraram duas correntes separadas de fluido, provenientes de um modelo que supunha que as bolhas que subiam carregando em suas superfícies um líquido de arraste de vazão igual a  $Q'$  contactavam, em contra-corrente, o líquido de concentração  $C_L$  e

vazão igual a  $(Q' - D)$ , onde  $D$  é a vazão de espumado retirado da coluna de fracionamento. O balanço de massa ao redor da espuma na coluna forneceu a razão de enriquecimento:

$$\frac{C_D}{C_W} = \frac{(R+1) G S \Gamma_W + C_L}{Q \cdot C_W} + \frac{(R+1) Q' (1 - C_L/C_W)}{C_W Q} \quad (5.7.)$$

Entretanto, a concentração  $C_L$  não é conhecida. Para contornar esta dificuldade, os autores consideraram uma coluna muito longa, tal que o seu comprimento fosse suficiente para que  $C_L$  se aproximasse de  $C_W$ , devido ao aumento da oportunidade de contato entre os fluxos em contra-corrente. Igualando-se  $C_L$  a  $C_W$  na equação 5.7. obtêm-se a equação 5.8.

$$\frac{C_D}{C_W \text{ máx.}} = \frac{(R + 1) G S \Gamma_W}{Q C_W} + 1 \quad (5.8.)$$

Naturalmente, o enriquecimento aproxima-se de um valor máximo à medida que o comprimento da coluna aumenta.

Na prática, uma altura de cerca de 1m é suficiente para o enriquecimento desde que a taxa de refluxo não seja muito elevada (BRUNNER e LEMLICH, 1963).

## 5.5. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

### 5.5.1. FRACIONAMENTO EM FASE ESPUMA COM O NaDBS

Os primeiros ensaios de fracionamento em fase espuma foram realizados no mesmo aparato já descrito parcialmente e ilustrado na Figura 4.4. O esquema completo do equipamento está apresentado na Figura 5.3.

A coluna de vidro possui no seu topo uma porção cur-

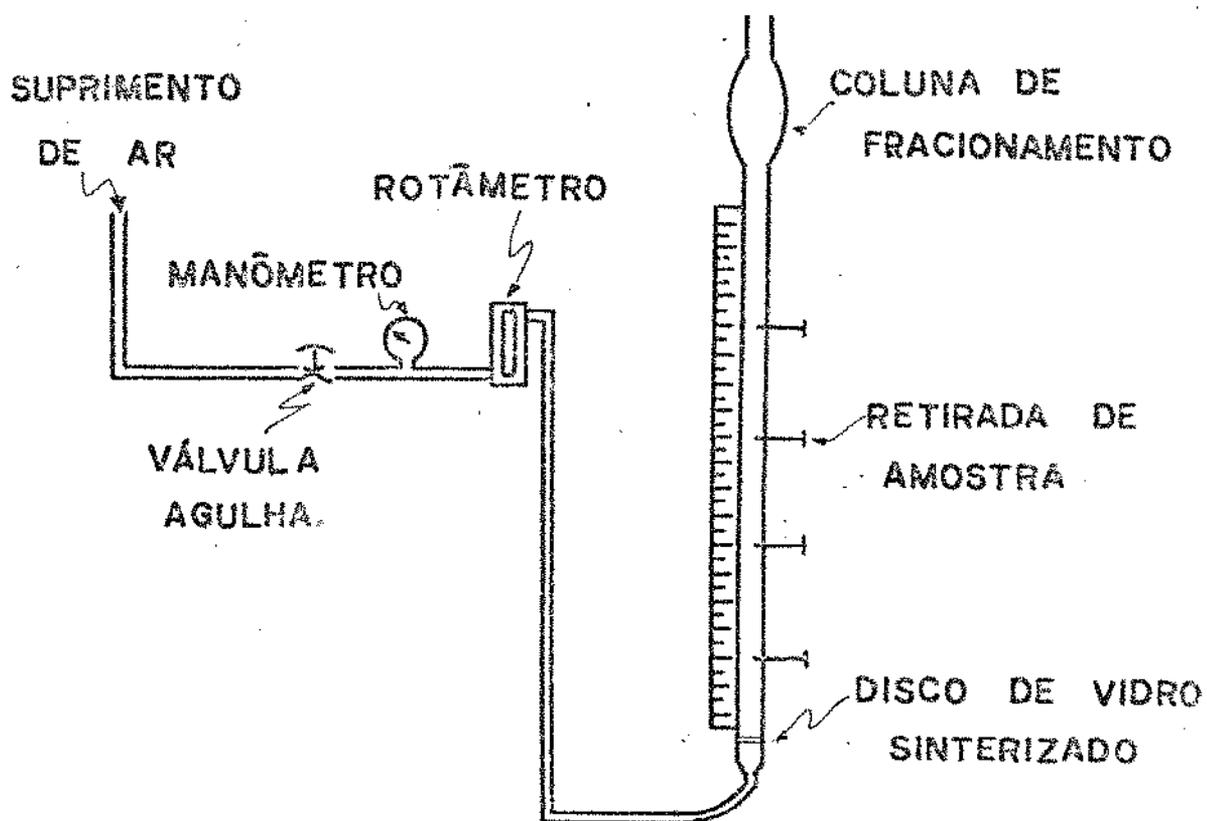


Figura 5.3 Esquema do equipamento utilizado nos ensaios de fracionamento em fase espuma.

va por onde se recolheu a espuma formada, que, em seguida foi colapsada pela utilização de éter ou álcool etílico.

Antes de se iniciar cada corrida, assegurava-se a limpeza da coluna que era enxaguada posteriormente com água destilada.

A operação de fracionamento se deu pelo modo descontínuo. A coluna foi carregada com 2,13ℓ de solução, quantidade suficiente para que a altura de líquido na coluna fosse de 2m, e em seguida iniciou-se a passagem de ar pela amostra. A pressão e vazão do ar foram controladas por uma válvula agulha colocada antes do rotâmetro; o rotâmetro assegurou que a vazão do gás fosse mantida constante para todos os ensaios. Os experimentos foram conduzidos à pressão atmosférica.

As corridas duraram em média 4hs sendo que as soluções mais concentradas permaneceram na coluna entre 4-6hs. As corridas eram dadas como encerradas quando a solução residual não era mais capaz de produzir espuma estável que pudesse ser coletada (ela colapsava ainda dentro da coluna); permanecendo no final apenas um colar de bolhas acima do líquido.

Para cada corrida retiraram-se amostras da solução residual em quatro posições ao longo da coluna (40, 80, 120, 160cm) para que se pudesse avaliar se houve a formação de gradiente de concentração na própria coluna de bolhas. Esta averiguação tornou-se necessária devido ao fato da coluna de bolhas ser muito alongada ao invés de ser curta e larga, forma que é comumente empregada para o reservatório de líquido (LEMLICH, 1968). Além disso, colapsou-se a espuma recolhida com éter etílico e anotou-se o volume do espumado para cada ensaio.

As concentrações dos tensoativos aniônico e não iônico

co nas soluções originais, residuais e no colapsado poderiam, em princípio, ser determinadas espectrofotometricamente por leitura da absorvância das soluções nos comprimentos de onda de 224 e 275nm respectivamente. Se as absorvâncias dos dois tensoativos a serem determinados forem aditivas para os dois comprimentos de onda, as concentrações podem ser facilmente calculadas desde que se disponha das absorvâncias de cada um deles, tanto a 224 quanto a 275nm. Os resultados experimentais corroboraram esta hipótese somente para o par não iônico e dodecil benzeno sulfonato de sódio ramificado (NaDBS), mas, o mesmo não ocorreu para o alquil benzeno sulfonato de sódio. Neste caso, a absorvância não foi aditiva sendo que, quando o tensoativo não iônico estava presente a uma concentração menor que a sua concentração crítica de micela, a absorvância da solução era cerca de 20% menor que a absorvância que seria obtida pela soma da contribuição dos dois tensoativos. Estes dados estão apresentados no Apêndice C.

Os experimentos de fracionamento em espuma com o NaDBS e não iônico produziram os resultados apresentados nas Tabelas 5.1 a 5.4.

Tabela 5.1 Dados dos ensaios de fracionamento em fase espumada de soluções de NaDBS e o não iônico.

	$A_{224\text{nm}}$ (a)	$A_{275\text{nm}}$ (a)	conc. NaDBS/ (molar)	conc. não iônico / (molar)
ensaio 1				
solução fracionada	0,605	0,441	$1,0 \times 10^{-5}$	$5,4 \times 10^{-5}$
40	0,076	0,062	0	$9,9 \times 10^{-6}$
80	0,078	0,068	0	$1,1 \times 10^{-5}$
120	0,078	0,073	0	$1,1 \times 10^{-5}$
160	0,078	0,080	0	$1,2 \times 10^{-5}$
espumado	0,132 (diluição de 2000) (b)	0,156 (diluição de 1000)	$3,9 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$

ensaio 2				
solução				
fracionada	0,89	0,665	$1,5 \times 10^{-5}$	$8,0 \times 10^{-5}$
40	0,115	0,047	$2,0 \times 10^{-6}$	$8,2 \times 10^{-6}$
80	0,110	0,044	$1,8 \times 10^{-6}$	$7,9 \times 10^{-6}$
120	0,114	0,043	$2,1 \times 10^{-6}$	$7,7 \times 10^{-6}$
160	0,124	0,046	$2,6 \times 10^{-6}$	$8,1 \times 10^{-6}$
espumado	0,200	0,115	$6,9 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-2}$
	(diluição de 2000)	(diluição de 2000)		
ensaio 3				
solução				
fracionada				
(diluição de 10)	0,377	0,349	$1,3 \times 10^{-5}$	$4,3 \times 10^{-4}$
40	0,140	0,164	0	$2,1 \times 10^{-5}$
80	0,135	0,132	0	$1,8 \times 10^{-5}$
120	0,137	0,135	0	$1,8 \times 10^{-5}$
160	0,160	0,210	0	$2,7 \times 10^{-5}$
espumado				
(diluição de 1000)	0,322	0,290	$1,2 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-2}$
ensaio 4				
solução				
fracionada				
	0,525	0,340	$1,1 \times 10^{-5}$	$4,2 \times 10^{-5}$
40	0,074	0,026	$7,9 \times 10^{-7}$	$5,3 \times 10^{-6}$
80	0,091	0,022	$2,1 \times 10^{-6}$	$4,9 \times 10^{-6}$
120	0,102	0,025	$2,6 \times 10^{-6}$	$5,2 \times 10^{-6}$
160	0,133	0,025	$4,6 \times 10^{-6}$	$5,2 \times 10^{-6}$
espumado	0,287	0,150	$7,1 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-2}$
	(diluição de 2000)			

(a) O sub-índice indica em que comprimento de onda foi lida a absorvância.

(b) A diluição se refere à técnica analítica.

Para cada uma destas corridas, dispendo-se do volume do espumado coletado, calculou-se:

$$FE = \text{fator de enriquecimento} = \frac{Ce}{Cr}$$

$$FD = \text{fator de descontaminação} = \frac{Co}{Cr}$$

$$FR = \text{fator de recuperação} = \frac{Ce}{Co}$$

$$Ce = \text{concentração do espumado} - \frac{\text{moles}}{\ell}$$

$$Cr = \text{concentração da solução residual} - \frac{\text{moles}}{\ell}$$

$$Co = \text{concentração da solução original} - \frac{\text{moles}}{\ell}$$

TABELA 5.2. Apresentação dos fatores de enriquecimento, descontaminação e recuperação para as corridas de fracionamento com o NaDBS + não iônico.

ensaio	Ve (ml)	Vr	FE <sub>AN</sub>	FE <sub>NI</sub>	FD <sub>AN</sub>	FD <sub>NI</sub>	FR <sub>AN</sub>	FR <sub>NI</sub>
1	5,0	0,0023	∞	0,19x10 <sup>3</sup>	∞	0,49x10 <sup>1</sup>	3,7x10 <sup>2</sup>	0,39x10 <sup>2</sup>
2	4,0	0,0018	3,2x10 <sup>3</sup>	4,0x10 <sup>3</sup>	7,3	1,0x10 <sup>1</sup>	4,4x10 <sup>2</sup>	4,2x10 <sup>2</sup>
3	21,0	0,0099	∞	1,7x10 <sup>3</sup>	∞	2,0x10 <sup>1</sup>	0,92x10 <sup>2</sup>	0,84x10 <sup>2</sup>
4	3,0	0,0014	3,7x10 <sup>3</sup>	3,8x10 <sup>3</sup>	5,8	0,81x10 <sup>1</sup>	6,4x10 <sup>2</sup>	4,8x10 <sup>2</sup>

Ve = volume do espumado

$$Vr = \text{volume relativo} = \frac{Ve}{Vo}$$

AN refere-se ao tensoativo aniônico

NI refere-se ao tensoativo não iônico.

Com o intuito de se estabelecer de que forma as concentrações dos tensoativos influem nestes fatores, objetivou-se o fracionamento de algumas misturas nas quais um dos tensoativos estava presente a uma dada concentração.

O aparato utilizado para o fracionamento é do mesmo tipo ao já descrito e apresentado na Figura 5.3, com exceção da coluna de vidro que tinha 5,77cm de diâmetro interno e 80cm de altura.

Os resultados dos experimentos estão apresentados na Tabela 5.3. Do ensaio 1 ao 4 o NaDBS foi mantido na concentração de  $1 \times 10^{-5}$  enquanto nos demais o não iônico é que foi mantido nesta concentração.

Tabela 5.3 Resultados obtidos com o fracionamento das soluções de NaDBS e não iônico.

amostra	$A_{224nm}$	$A_{275nm}$	conc. NaDBS (molar)	conc. não iônico (molar)
		ensaio 1		
solução fracionada	-	-	$1,0 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-6}$
espumado (diluição de 40)	0,047	0,007	0	$2,8 \times 10^{-4}$
solução residual	0,103	0,00	$9,5 \times 10^{-6}$	0

ensaio 2				
solução fracionada	-	-	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$
espumado (diluição de 10)	0,341	0,060	$1,0 \times 10^{-5}$	$4,1 \times 10^{-4}$
solução residual	0,138	0,001	$1,0 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{-6}$
ensaio 3				
solução fracionada	-	-	$1,0 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-5}$
espumado (diluição de 10)	0,447	0,080	$1,9 \times 10^{-5}$	$5,4 \times 10^{-4}$
solução residual	0,107	0,00	$9,9 \times 10^{-6}$	0
ensaio 4				
solução fracionada	-	-	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$
espumado (diluição de 20)	0,345	0,060	$2,7 \times 10^{-5}$	$8,2 \times 10^{-4}$
solução residual	0,094	0	$8,7 \times 10^{-6}$	0
ensaio 5				
solução fracionada	-	-	$5,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$
espumado (diluição de 5)	0,430	0,113	0	$3,7 \times 10^{-4}$
solução residual	0,090	0,003	$5,0 \times 10^{-6}$	$4,5 \times 10^{-6}$

ensaio 6				
solução fracionada	-	-	$5,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$
espumado (diluição de 5)	0,204	0,006	$6,9 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{-5}$
solução residual	0,519	0,001	$4,4 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{-6}$
ensaio 7				
solução fracionada	-	-	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-5}$
espumado (diluição de 5)	0,243	0,00	$1,1 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-5}$
solução residual	0,887	0,008	$7,4 \times 10^{-5}$	$7,7 \times 10^{-6}$

Tabela 5.4 Apresentação dos fatores de enriquecimento, descontaminação e recuperação para os dados apresentados na tab. 5.3.

Nº do ensaio	Ve(ml)	FE <sub>AN</sub>	FE <sub>NI</sub>	FD <sub>AN</sub>	FD <sub>NI</sub>	FR <sub>AN</sub>	FR <sub>NI</sub>
1	20,0	0	$\infty$	1,0	$\infty$	0	$5,6 \times 10^1$
2	24,0	1,0	$1,3 \times 10^2$	1,0	3,1	1,0	$4,1 \times 10^1$
3	$1,08 \times 10^2$	1,9	$\infty$	1,0	$\infty$	1,9	$1,1 \times 10^1$
4	$1,40 \times 10^2$	3,1	$\infty$	1,1	$\infty$	2,7	$0,82 \times 10^1$
5	22,0	0	$0,82 \times 10^2$	1,0	2,2	0	$3,7 \times 10^1$
6	$2,39 \times 10^2$	1,6	$0,10 \times 10^2$	1,1	3,1	1,4	$0,32 \times 10^1$
7	$6,20 \times 10^2$	1,4	$0,015 \times 10^2$	1,3	1,3	1,1	$0,11 \times 10^1$

Os resultados dos experimentos de fracionamento em fase espuma com o alquilbenzeno sulfonato de sódio estão apresentados nas Tabelas 5.5 e 5.6.

Tabela 5.5 Resultados dos ensaios efetuados com o alquil benzeno sulfonato de sódio.

Concentração (moles/l)						Ve (ml)	Nº do ensaio
solução fracionada		solução residual		espumado			
ABL	não iônico	ABS	não iônico	ABS	não iônico		
$1,0 \times 10^{-5}$	$5,10 \times 10^{-6}$	0	0	$1,0 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-4}$	44,0	1
$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$	0	0	$3,1 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-4}$	31,8	2
$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$6,8 \times 10^{-6}$	0	$4,0 \times 10^{-5}$	$5,2 \times 10^{-4}$	95,2	3
$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$7,0 \times 10^{-6}$	0	$3,1 \times 10^{-5}$	$7,9 \times 10^{-4}$	127,0	4
$5,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$	0	0	$2,5 \times 10^{-4}$	$5,1 \times 10^{-4}$	19,6	5
$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	0	0	$3,2 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{-4}$	31,5	6
$5,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-5}$	0	$1,8 \times 10^{-4}$	$6,5 \times 10^{-5}$	153,0	7
$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$5,9 \times 10^{-5}$	0	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-5}$	560,0	8

Tabela 5.6 Apresentação dos fatores de enriquecimento, de contaminação e recuperação para os experimentos de fracionamento em espuma, cujos dados estão na Tabela 5.5.

ABL			não iônico			nº do ensaio
FE	FD	FR	FE	FD	FR	
00	00	11	$\infty$	$\infty$	46	1
00	00	31	$\infty$	$\infty$	31	2
5,9	1,5	4,0	$\infty$	$\infty$	10	3
4,4	1,4	3,1	$\infty$	$\infty$	7,9	4
00	00	50	$\infty$	$\infty$	51	5
00	00	32	$\infty$	$\infty$	32	6
6,7	1,8	3,6	$\infty$	$\infty$	6,5	7
2,2	1,7	1,3	$\infty$	$\infty$	1,8	8

## 5.6 CONCLUSÕES

1) Durante o fracionamento ambos os tensoativos são retirados da solução enquanto existe a formação de espuma, o que independe da composição inicial. Isto indica que nas condições utilizadas não há formação de surfotopos (misturas de composição constante).

2) Como se pode observar das Tabelas 5.4 e 5.6, os fatores de enriquecimento, descontaminação e recuperação são muito favoráveis ao detergente não iônico, que é o mais tensoativo dentre eles. Este fato é bastante acentuado para os ensaios em que a concentração do não iônico foi crescente e a do aniônico permaneceu constante. Para estes ensaios, o fator de enriquecimento e descontaminação foi infinito, pois, não se obteve nenhuma absorbância a 275nm. No entanto, é possível que o tensoativo não iônico estivesse presente em uma concentração mais baixa do que o método analítico era capaz de detectar. Cabe ressaltar que as curvas padrão para todos os tensoativos foram bastante repetidas, inclusive porque as medidas de absorbância não foram todas obtidas no mesmo espectrofotômetro. Como se previa valores muito baixos de concentração dos tensoativos na solução residual procurou-se obter os menores valores possíveis de absorbância para a curva padrão, embora, isto comprometesse a precisão da leitura. No entanto, como as leituras de absorbância foram bastante reprodutíveis para estas soluções, julgou-se possível calcular a concentração através da equação da reta de calibração mesmo para valores pequenos de absorbância.

3) Para os ensaios em que o tensoativo não iônico esteve presente a uma concentração fixa de  $10^{-5}$  M enquanto a concentração do aniônico era crescente, houve um notável decréscimo dos

fatores de enriquecimento, descontaminação e recuperação porque a quantidade de não iônico aumentou na solução residual e diminuiu no espumado. Isto pode ser melhor explicado no capítulo sobre adsorção; à medida que a concentração do aniônico aumenta ele parece deslocar o não iônico da espuma.

4) Dentro das condições utilizadas pode-se concentrar os tensoativos no espumado, com exceção do ensaio com NaDBS e não iônico onde ambos estão na concentração de  $1 \times 10^{-5}$  M. O mais importante, porém, é que para o alquilbenzeno sulfonato de sódio, em uso atualmente, sempre foi possível retirá-lo quase que totalmente da solução.

5) Uma coluna de maior altura, que representa um maior tempo de contato do ar com a solução, representa um melhoramento na separação. O espumado consiste de uma fração volumétrica muito pequena da solução inicial (0,18 a 1%) contendo praticamente a totalidade dos tensoativos a uma concentração que faz fatível sua reutilização ou recuperação.

6) Na coluna de maior altura verificou-se um gradiente de concentração do tensoativo aniônico em função da altura da coluna.

7) O método analítico empregado não foi conveniente principalmente no que diz respeito à determinação do alquilbenzeno sulfonato de sódio e não iônico; para o NaDBS e não iônico pode-se admiti-lo satisfatório, ressaltando-se a imprecisão que pode ter ocorrido pela limitação do equipamento e do pesquisador ao trabalhar com soluções muito diluídas.

## 6. ADSORÇÃO

## OBJETIVO

Os ensaios de fracionamento em espuma realizados mostraram claramente a necessidade do conhecimento do mecanismo da adsorção preferencial ou competitiva de vários solutos para a interface líquido-gás.

Por analogia com outros processos de separação podemos utilizar um coeficiente de distribuição relativo para os dois solutos tensoativos dado pela razão entre os coeficientes de distribuição relativo de cada um deles:

$$\alpha_{AB} = \frac{\Gamma_A/C_A}{\Gamma_B/C_B} \quad (6.1)$$

O coeficiente de distribuição do soluto é dado pela relação entre a sua concentração na interface líquido-gás e na solução (RUBIN e JORNE, 1969). O coeficiente  $\alpha_{AB}$  é análogo ao coeficiente de distribuição na extração ou a volatilidade relativa na destilação.

Procurou-se estabelecer o comportamento físico-químico dos tensoativos pela determinação experimental das curvas de tensão superficial em função da concentração para os sistemas contendo cada um deles ou os dois. A partir destas curvas procuramos explicar a dinâmica de ocupação da interface pelos tensoativos e predizer os coeficientes de distribuição pela aplicação a estas curvas das equações de adsorção existentes.

Os resultados obtidos da predição teórica da separação relativa dos solutos serão confrontados com aqueles obtidos do fracionamento em fase espuma do mesmo sistema.

## 6.2. FUNDAMENTOS E ANTECEDENTES PARA A PESQUISA

São inúmeras as pesquisas existentes sobre adsorção líquido-gás, no entanto, estamos nos limitando àquelas que utilizam os métodos de adsorção sobre bolhas como forma de tratar águas residuárias que contenham substâncias tensoativas.

IIBUCHI et al. (1974) estudaram os mecanismos de adsorção de concentrados de hemoglobina, albumina e  $\gamma$ -globulina bem como o efeito de variáveis operacionais sobre eles. Os efeitos causados pelo pH, cloreto de sódio, temperatura e tamanho das partículas sobre a adsorção destas proteínas foram estudados. Os resultados sugeriram que a flotação por espuma poderia ser aplicada para a recuperação de proteínas dissolvidas com uma eficiência comparável àquela fornecida pelo método do lodo ativado. As proteínas precipitadas em seu ponto isoelétrico apresentaram uma adsorção maior que a da proteína dissolvida, o que sugere que a sua separação por flotação terá uma eficiência ainda maior em relação ao método do lodo ativado. Quanto às variáveis operacionais concluiu-se que o pH influenciou bastante a afinidade das proteínas (hemoglobina e caseína) pelas bolhas de ar. As afinidades, dadas pela relação entre as constantes da taxa de adsorção pela de dessorção, sob condições alcalinas (pH 8~12) foram cerca de 4 a 5 vezes maiores do que no meio ácido (pH 2~5). A influência do pH foi menos efetiva na presença de cloreto de sódio (2~200 mM) que aumentou a afinidade da proteína de 3 a 18 vezes. No caso da proteína precipitada houve um grande efeito do tamanho das partículas sobre a flotação por espuma.

IIBUCHI et al. (1980) estudaram a influência exercida pela velocidade superficial do ar e o tamanho das partículas da proteína coagulada sobre a adsorção de equilíbrio. Para

um determinado tamanho de partícula, um aumento da velocidade superficial do ar resultou em um acréscimo da afinidade entre as bolhas de ar e as partículas de caseína, mas, diminuiu a concentração superficial máxima. Por outro lado, um aumento no tamanho da partícula diminuiu a afinidade, mas, aumentou a concentração superficial máxima. As condições ótimas de operação representaram um compromisso entre as duas tendências opostas. Segundo os autores estes resultados explicam a separação seletiva de partículas de tamanhos diferentes.

CHIANG et al. (1980) realizaram ensaios para quantificar a adsorção entre as bolhas de ar e alguns materiais orgânicos presentes nas águas residuárias de modo que estes valores pudessem ser comparados entre si. Assim, estes autores pesquisaram a adsorção de equilíbrio entre as bolhas de ar e sistemas mono e multi-componentes, já que as águas residuárias provenientes de indústrias de alimentos contêm muitos tipos de componentes como proteínas (solúveis ou insolúveis), gorduras, micróbios, etc. Com base nos resultados, sugerem que a recuperação de proteínas se dê sem o uso de coagulantes, precipitando-as em seu ponto isoelétrico. A presença de outra proteína solúvel pode contribuir para a separação por bolha. Nos ensaios que realizaram constatou-se uma interação positiva quando os coágulos de caseína foram dispersos em uma solução de hemoglobina: a afinidade da caseína aumentou com relação ao valor original. Este fato pode ser aplicado positivamente na separação da proteína. Em uma situação contrária, células de levedura apresentaram uma interação negativa com caseína dissolvida. Desde que a habilidade adsortiva da levedura sobre as bolhas de ar está intimamente relacionada com a hidrofobicidade da superfície da célula, esta situação pode ser devido à mudança da hidrofobicidade da superfície da partícula coberta por materiais solúveis.

No caso específico deste trabalho, em que estamos interessados na interação de detergentes aniônicos-não iônico, cabe-nos ressaltar os trabalhos de SAWYER e FOWKES (1958) que procuraram estabelecer a composição da monocamada, e o de SHICK e FOWKES (1957) no qual se preocuparam em estabelecer a estrutura da película.

SHICK e FOWKES concluíram que a adição de certos tensoativos não iônicos estabilizaram a espuma porque se solubilizaram na superfície das micelas e não no interior das mesmas. A estrutura da película seria uma monocamada que é mesclada com moléculas polares de cadeia longa, o que causou um aumento da concentração crítica de micela do sistema. O mesmo fenômeno ocorreria na orientação das moléculas dos tensoativos na película da interface ar-solução das espumas. Portanto, os aditivos que são solubilizados no interior das micelas não ficam disponíveis para a superfície pelicular; aqueles que compõem uma película mista com o detergente ficam disponíveis para a superfície da bolha.

SAWYER e FOWKES calcularam a composição da monocamada a partir das medidas de tensão superficial e concentração crítica de micela. Estes cálculos mostraram que na monocamada mista não há uma interação significativa entre as moléculas do detergente e do aditivo, e que um aumento na estabilidade da espuma para uma série de pares tensoativo-aditivo correspondeu a um crescimento da fração molar do aditivo na monocamada adsorvida. As espumas mais estáveis apresentaram 60 a 90% do aditivo na monocamada.

SHINODA et al. (SHINODA e MASHIO, 1960; SHINODA e KINOSHITA, 1963; SHINODA e NAKANISHI, 1963) conduziram experimentos sobre separação relativa entre dois solutos tensoativos utilizando uma coluna de separação por espuma. A operação foi em ba

telada, realizada para vários pares de tensoativos a uma concentração total dos solutos abaixo da concentração crítica de micela da solução, e uma faixa relativamente estreita de relação entre as concentrações dos dois solutos. Uma técnica com traçador radioativo foi utilizada para a determinação das concentrações da solução e do espumado. Definindo a adsorvidade seletiva por

$$\alpha = \frac{X_{ads}}{(1-X_{ads})} \cdot \frac{(1 - X_{solução})}{X_{solução}}$$

$X_{ads}$  = fração molar do soluto adsorvido

$X_{solução}$  = fração molar do soluto na solução

eles concluíram de seus resultados experimentais que  $\alpha$  é constante para um dado par de tensoativos, sem contudo apresentar uma análise teórica. Além disso, como seus experimentos se deram em batelada, os valores de  $\alpha$  não representam necessariamente valores de equilíbrio e podem depender das condições experimentais.

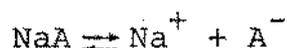
NEWSON (1966) determinou valores da adsorção superficial de equilíbrio para o dodecilbenzeno sulfonato de sódio em uma coluna contínua de separação por espuma. O valor máximo do excesso de superfície que ele obteve experimentalmente apresentou concordância com aquele calculado a partir das medidas de tensão superficial.

### 6.3. TEORIA

Existem vários modelos teóricos que podem ser utilizados para estimar  $\alpha_{AB}$ . Apresentaremos algumas derivações teóricas para  $\alpha_{AB}$  utilizando a equação de GIBBS e a isoterma de LANGMUIR.

## 6.3.1. A ADSORÇÃO DA SOLUÇÃO DE ACORDO COM A EQUAÇÃO DE GIBBS

Pode-se obter uma expressão para o excesso de superfície de cada soluto tensoativo em uma solução de multi-componente através da equação de GIBBS. Para uma solução aquosa, de um tensoativo aniônico e outro não iônico existem três espécies químicas diferentes, desde que se assuma a dissociação completa do tensoativo aniônico:



A equação de GIBBS para todas as espécies presentes é:

$$-d\sigma = (\Gamma_{\text{Na}^+}^1 d\mu_{\text{Na}^+}^\sigma) + (\Gamma_{\text{A}^-}^1 d\mu_{\text{A}^-}^\sigma) + (\Gamma_{\text{B}}^1 d\mu_{\text{B}}^\sigma) \quad (6.2)$$

onde  $\text{A}^-$  representa o ânion dodecilbenzeno sulfonato ou sulfonato de alquilbenzeno linear e B o tensoativo não iônico (condensado de nonilfenol com 6 moléculas de óxido de etileno).

A Equação 6.2 utilizou o procedimento de GIBBS na análise termodinâmica da superfície, ou seja, foram consideradas duas fases  $\alpha$  e  $\beta$  separadas por uma fase superficial,  $\sigma$ .  $(\Gamma_{\text{A}}^1)$  salienta o fato de que a superfície divisória foi escolhida de modo que o excesso de superfície do solvente seja zero. Desta forma, as adsorções dos demais componentes nesta superfície são suas adsorções relativas à do componente 1 e são escritas  $\Gamma_{\text{A}}^1$ . Esta é a convenção original de GIBBS para o excesso de superfície. O potencial químico  $\mu_{\text{A}}$  de um componente A é definido por:

$$\mu_{\text{A}} = \mu_{\text{A}}^0 + RT \ln a_{\text{A}} \quad a = \text{atividade} \quad (6.3.)$$

Devido à condição de neutralidade elétrica da superfície:

$$\Gamma_{\text{Na}^+} = \Gamma_{\text{A}^-}$$

e a equação 6.1. pode ser escrita

$$-d\sigma = (\Gamma_{A^-}^1 d\mu_{Na^+}^\sigma) + (\Gamma_{A^-}^1 d\mu_{A^-}^\sigma) + (\Gamma_B^1 d\mu_B^\sigma) \quad (6.4)$$

Devido ao equilíbrio entre as fases líquidas globais e a fase superficial tem-se que

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\sigma$$

Esta é a condição geral para o equilíbrio entre as fases de um sistema fechado, a T e P constantes. Para qualquer componente i no sistema, o valor do potencial químico  $\mu_i$  deve ser o mesmo para cada fase quando o sistema estiver em equilíbrio. Esta condição inclui o equilíbrio com relação ao transporte de matéria entre as fases bem como o equilíbrio químico.

A equação 6.3. pode então ser reescrita:

$$-d\sigma = (\Gamma_{A^-}^1 d\mu_{Na^+}^\alpha) + (\Gamma_{A^-}^1 d\mu_{A^-}^\alpha) + (\Gamma_B^1 d\mu_B^\alpha) \quad (6.5)$$

Para soluções suficientemente diluídas, o coeficiente de atividade pode ser assumido constante (RUBIN and JORNE, 1969); então

$$d\mu_i = RT d \ln c_i \quad (6.6)$$

Substituindo a equação 6.5. na equação 6.4.:

$$\frac{-d\sigma}{RT} = (\Gamma_{A^-}^1 d \ln c_{Na^+}^\alpha) + (\Gamma_{A^-}^1 d \ln c_{A^-}^\alpha) + (\Gamma_B^1 d \ln c_B^\alpha) \quad (6.7)$$

Como a concentração de sódio na fase líquida é igual à do ânion, esta substituição já foi efetuada na equação 6.6.

Portanto:

$$\frac{-d\sigma}{RT} = \Gamma_{A^-}^1 d \ln (c_{A^-})^2 + \Gamma_B^1 d \ln c_B \quad (6.8)$$

O excesso de superfície de  $A^-$ ,  $\Gamma_{A^-}$ , a uma concentração constante do outro soluto pode ser dado na seguinte forma:

$$\Gamma_{A^-}^1 = - \frac{1}{RT} \left[ \frac{\delta \sigma}{\delta \ln c_A} \right] c_B \quad (6.9a)$$

Da mesma forma, para o excesso de superfície B:

$$\Gamma_B^1 = - \frac{1}{RT} \left[ \frac{\delta \sigma}{\delta \ln c_B} \right] c_A \quad (6.9b)$$

O coeficiente de distribuição relativo pode ser calculado das Equações 6.1 6.8a e 6.8b.

$$\alpha_{AB} = \frac{1}{2} \frac{(\delta \sigma / \delta \ln c_{A^-}) c_B}{(\delta \sigma / \delta \ln c_B) c_{A^-}} \cdot \frac{c_B}{c_A} \quad (6.10)$$

### 6.3.2 A ADSORÇÃO DA SOLUÇÃO DE ACORDO COM A ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE LANGMUIR

A isoterma de adsorção de LANGMUIR revelou-se aplicável para solutos tensoativos não iônicos, ou para solutos iônicos quando presentes em concentrações muito baixas. Para o caso de soluções contendo dois solutos, BUTLER e OCKRENT (1930) apresentaram uma teoria geral da adsorção simultânea dos solutos por meio da teoria de adsorção de LANGMUIR, cujo postulado fundamental é que a máxima adsorção possível ocorre quando a superfície está totalmente coberta por uma única camada de moléculas adsorvidas. Se a taxa de adsorção é proporcional à concentração do soluto na solução e à fração da superfície ainda não ocupada por moléculas, e a taxa de dessorção é proporcional à quantidade adsorvida, no equilíbrio:

$$c(1-A_0\Gamma) = K\Gamma \quad (6.11)$$

onde  $A_0$  é a área ocupada por uma molécula em uma superfície coberta por uma monocamada molecular do soluto,  $\Gamma$  o número de moléculas adsorvidas por uma unidade de área,  $c$  a concentração da solução e  $K$  é uma constante. Segue que

$$\Gamma = \frac{c}{K + A_0 c} \quad \text{ou invertendo}$$

temos:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{K}{c} + A_0 \quad (6.12)$$

Fazendo-se um gráfico de  $1/\Gamma$  x  $1/c$  obtém-se uma reta, cujos coeficientes angular e linear determinarão os valores de  $A_0$  e  $K$ .  $\Gamma$  pode ser obtido a partir de experimentos de separação por espuma ou calculado a partir de curvas de tensão superficial-concentração.

Se uma solução contiver dois solutos tensoativos cujas concentrações são  $c_A$  e  $c_B$ , no equilíbrio, a quantidade de cada um deles na interface,  $\Gamma_A$  e  $\Gamma_B$  será dada por equações semelhantes à (6.11). Se a área da superfície ocupada por cada molécula for dada por  $A_A$  e  $A_B$ , a fração da superfície não ocupada por material adsorvido será dada por  $1 - (A_A \Gamma_A + A_B \Gamma_B)$ , tal que no equilíbrio temos duas equações:

$$\begin{aligned} K_A \Gamma_A &= c_A (1 - A_A \Gamma_A - A_B \Gamma_B) \\ K_B \Gamma_B &= c_B (1 - A_A \Gamma_A - A_B \Gamma_B) \end{aligned} \quad (6.13)$$

e dividindo uma pela outra temos

$$\frac{\Gamma_A}{\Gamma_B} = \frac{K_B}{K_A} \cdot \frac{c_A}{c_B} \quad (6.14)$$

Substituindo o valor de  $\Gamma_A$ , dado pela Equação 6.14 em 6.13, temos

$$K_B \Gamma_B = c_B \left( 1 - A_A \Gamma_B \cdot \frac{K_B}{K_A} \cdot \frac{c_A}{c_B} - A_B \Gamma_B \right)$$

e

$$\Gamma_B = \frac{c_B}{K_B + A_A c_A \cdot \frac{K_B}{K_A} + A_B c_B} = \frac{1}{K_B} \cdot \frac{c_B}{\left( 1 + \frac{A_A c_A}{K_A} + \frac{A_B c_B}{K_B} \right)} \quad (6.15)$$

Da mesma forma pode-se derivar a equação correspondente a  $\Gamma_A$ :

$$\Gamma_A = \frac{c_A}{K_A + A_A c_A + A_B \cdot \frac{K_A}{K_B} \cdot \frac{c_A}{c_B}} = \frac{1}{K_A} \cdot \frac{c_A}{\left( 1 + \frac{A_A c_A}{K_A} + \frac{A_B c_B}{K_B} \right)} \quad (6.16)$$

O coeficiente de distribuição relativo pode ser obtido das Equações 6.1., 6.15 e 6.16.

$$\alpha_{A,B} = \frac{K_B}{K_A} \quad (6.17)$$

É possível agora derivar-se uma equação para a tensão superficial de uma solução na qual os dois tensoativos estão presentes, sendo que a concentração do aniônico varia de 0 a  $c_A$  enquanto que a do não iônico permanece constante a  $c_B$ .

Da Equação 6.9a:

$$\left[ d\sigma_A \right]_{c_B} = 2 RT \left[ \Gamma_A \right]_{c_B} d \ln c_A \quad (6.18)$$

$$\left[ \Delta \sigma_A \right]_{c_B} = 2 RT \int_0^{c_A} \Gamma_A \frac{dc_A}{c_A} \quad (6.19)$$

A Equação 6.16 nos dá o valor de  $\left[\Gamma_A\right]_{C_B}$  que é substituído em 6.19.

$$\begin{aligned}
 (\Delta\sigma_A)_{C_B} &= 2 RT \int_0^{C_A} \frac{C_A}{K_A + A_A C_A + A_B \frac{K_A \cdot C_B}{K_B}} \cdot \frac{dC_A}{C_A} \\
 (\Delta\sigma_A)_{C_B} &= 2 RT \left[ \frac{1}{A_A} \cdot \ln \left( K_A + A_B \frac{K_A \cdot C_B}{K_B} + A_A \cdot C_A \right) \right]_0^{C_A} \\
 (\Delta\sigma_A)_{C_B} &= \frac{2 RT}{A_A} \ln \frac{K_A + A_B \frac{K_A \cdot C_B}{K_B} + A_A C_A}{K_A + A_B \frac{K_A \cdot C_B}{K_B}} \\
 (\Delta\sigma_A)_{C_B} &= \frac{2 RT}{A_A} \ln \left[ 1 + \frac{A_A C_A}{K_A + A_B \frac{K_A \cdot C_B}{K_B}} \right] \\
 &= \frac{2 RT}{A_A} \ln \left[ 1 + \frac{A_A C_A}{K_A \left( 1 + \frac{A_B C_B}{K_B} \right)} \right] \quad (6.20)
 \end{aligned}$$

Chamando  $\frac{K_A}{A_A} = a_A$  e  $\frac{K_B}{A_B} = a_B$  temos:

$$(\Delta\sigma_A)_{C_B} = \frac{2 RT}{A_A} \ln \left[ 1 + \frac{C_A}{a_A \left( 1 + \frac{C_B}{a_B} \right)} \right] \quad (6.21)$$

Para solução com um único componente, o abaixamento da tensão superficial é dado pela equação:

$$(\Delta\sigma)_A = \frac{2 RT}{A} \ln \left( 1 + \frac{A \cdot c}{K} \right) \quad (6.22)$$

#### 6.4. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

As primeiras medidas de tensão superficial realizadas visaram obter a curva de  $\sigma \times c$  para as soluções de cada um dos tensoativos, e a partir delas os valores do excesso de concentração superficial ( $\Gamma$ ).

Todos os valores de tensão superficial obtidos serão apresentados no Apêndice D.

O equipamento empregado para a obtenção das medidas foi um tensiômetro de anel (KRÜSS). As leituras das soluções foram conduzidas à temperatura ambiente e foram corrigidas pela calibração do aparelho usando-se água destilada. Esta calibração consiste na multiplicação de todos os valores obtidos de tensão superficial por um fator de correção dado pela relação entre o valor da tensão superficial entre a água e o ar à temperatura ambiente, obtido de manuais (Handbook of Chemistry and Physics, Ed. 1973-1974, pg F-39), e o valor fornecido pelo equipamento.

Como já havia sido verificada a existência de sinergismo entre os tensoativos aniônicos e não iônicos quanto à espumicidade e estabilidade da espuma formada (cap. 4-espumicidade) procurou-se averiguar se esta propriedade apresentada pelos sistemas era decorrente de um sinergismo com relação ao abaixamento da tensão superficial. O que se procurou confirmar é se o abaixamento da tensão superficial causado pelos dois tensoativos era menor que o correspondente ao da solução monocomponente.

Preparou-se várias soluções de NaDBS de concentrações compreendidas entre  $10^{-6}$  e  $10^{-2}$  M, obtidas por diluições sucessivas que se iniciaram por uma solução  $10^{-2}$  M. Utilizou-se uma pipeta volumétrica de 50ml para se transferir este volume medido

ao recipiente de vidro onde seria efetuada a medida da tensão superficial. Efetuada a medida, agregou-se um volume conhecido da solução do tensoativo não iônico  $10^{-3}$ M, agitou-se o sistema e procedeu-se à leitura da nova tensão superficial. Estes dados serão apresentados no Apêndice D.

A conclusão a que se chegou examinando-se estes dados é que o abaixamento da tensão superficial da solução provocado pela presença do tensoativo não iônico praticamente igualava o valor correspondente ao abaixamento obtido para a solução aquosa do não iônico (com concentração igual àquela que ele tinha na solução bicomponente). No entanto, pela metodologia empregada, a concentração dos dois tensoativos variou, embora, em alguns casos isto pudesse ser desprezado em vista do pequeno volume de solução acrescentado. Isto fez com que se tornasse difícil graficar a tensão superficial x concentração e comparar os dados de um ensaio com outro. Por este motivo foram realizadas novas medidas de tensão superficial para as soluções com os dois componentes, observando-se porém, que a concentração do não iônico fosse mantida constante enquanto que o tensoativo aniônico (dodecilbenzeno sulfonato de sódio ramificado ou linear) teve sua concentração variada na faixa de  $10^{-6}$  a  $10^{-2}$ M.

Foram feitos quatro ensaios para cada um dos tensoativos aniônicos. As concentrações do tensoativo não iônico foram menores que a sua concentração crítica de micela.

Tabela 6.1 Dados de tensão superficial de soluções aquosas de dodecil benzeno sulfonato de sódio ramificado (NaDBS), de não iônico e do sulfonato de sódio de alquil benzeno linear (ABL).

NaDBS		não iônico		ABL	
conc. (molar)	tensão superficial (dinas/cm)	conc. (molar)	tensão superficial (dinas/cm)	conc. (molar)	tensão superficial (dinas/cm)
$10^{-6}$	$72,2 \pm 0,1$	$10^{-7}$	$72,4 \pm 0,3$	$10^{-6}$	$72,8 \pm 0,1$
$4 \times 10^{-6}$	$69,4 \pm 0,0$	$5 \times 10^{-7}$	$71,5 \pm 0,1$	$4 \times 10^{-6}$	$72,4 \pm 0,0$
$10^{-5}$	$68,7 \pm 0,2$	$10^{-6}$	$70,2 \pm 0,1$	$10^{-5}$	$69,6 \pm 0,4$
$5 \times 10^{-5}$	$59,2 \pm 0,2$	$2 \times 10^{-6}$	$66,1 \pm 0,2$	$5 \times 10^{-5}$	$63,1 \pm 0,7$
$10^{-4}$	$56,4 \pm 0,4$	$5 \times 10^{-6}$	$53,4 \pm 0,4$	$10^{-4}$	$58,4 \pm 0,2$
$5 \times 10^{-4}$	$45,5 \pm 0,2$	$10^{-5}$	$44,9 \pm 0,2$	$5 \times 10^{-4}$	$46,6 \pm 0,0$
$10^{-3}$	$39,9 \pm 0,0$	$2 \times 10^{-5}$	$37,3 \pm 0,0$	$10^{-3}$	$42,0 \pm 0,8$
$2 \times 10^{-3}$	$35,3 \pm 0,3$	$4 \times 10^{-5}$	$33,0 \pm 0,2$	$2 \times 10^{-3}$	$37,6 \pm 0,6$
$4 \times 10^{-3}$	$34,0 \pm 0,3$	$6 \times 10^{-5}$	$32,1 \pm 0,0$	$4 \times 10^{-3}$	$36,7 \pm 0,2$
$10^{-2}$	$33,4 \pm 0,3$	$8 \times 10^{-5}$	$31,5 \pm 0,1$	$10^{-2}$	$35,4 \pm 0,2$
		$10^{-4}$	$31,2 \pm 0,0$		
		$4 \times 10^{-4}$	$31,2 \pm 0,0$		
		$10^{-3}$	$31,3 \pm 0,0$		

Tabela 6.2 Dados de tensão superficial de soluções aquosas de NaDBS contendo tensoativo não iônico com concentração de  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $2 \times 10^{-5} \text{ M}$  e  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ .

TENSÃO SUPERFICIAL $\frac{\text{dinas}}{\text{cm}}$			
concentração do NaDBS (molar)	concentração do não iônico $1 \times 10^{-5} \text{ M}$	concentração do não iônico $2 \times 10^{-5} \text{ M}$	concentração do não iônico $5 \times 10^{-5} \text{ M}$
$10^{-6}$	$46,4 \pm 0,2$	$37,7 \pm 0,2$	$32,6 \pm 0,3$
$10^{-5}$	$45,3 \pm 0,1$	$37,4 \pm 0,1$	$32,2 \pm 0,2$
$5 \times 10^{-5}$	$45,3 \pm 0,4$	$37,5 \pm 0,4$	$32,4 \pm 0,3$
$10^{-4}$	$38,4 \pm 0,0$	$35,6 \pm 0,4$	$32,1 \pm 0,2$
$5 \times 10^{-4}$	$39,4 \pm 0,2$	$36,4 \pm 0,4$	$32,4 \pm 0,1$
$10^{-3}$	$36,4 \pm 0,5$	$34,6 \pm 0,2$	$31,8 \pm 0,3$
$2 \times 10^{-3}$	$34,8 \pm 0,6$	$33,4 \pm 0,2$	$32,6 \pm 0,2$
$4 \times 10^{-3}$	$33,0 \pm 0,3$	$33,0 \pm 0,3$	$32,8 \pm 0,2$
$10^{-2}$	$33,6 \pm 0,2$	$33,8 \pm 0,1$	$33,6 \pm 0,1$

Tabela 6.3 Dados de tensão superficial para soluções aquosas de alquil benzeno sulfonato de sódio contendo o tensoativo não iônico nas concentrações de  $1 \times 10^{-5} \text{M}$ ,  $2 \times 10^{-5} \text{M}$  e  $5 \times 10^{-5} \text{M}$ .

TENSÃO SUPERFICIAL (dinas/cm)			
concentração do ABL (molar)	concentração do não iônico $1 \times 10^{-5} \text{M}$	concentração do não iônico $2 \times 10^{-5} \text{M}$	concentração do não iônico $5 \times 10^{-5} \text{M}$
$10^{-6}$	$46,2 \pm 0,5$	$37,7 \pm 0,6$	$32,8 \pm 0,5$
$10^{-5}$	$46,1 \pm 0,2$	$37,3 \pm 0,0$	$32,5 \pm 0,5$
$5 \times 10^{-5}$	$42,7 \pm 0,3$	$36,1 \pm 0,3$	$32,4 \pm 0,4$
$10^{-4}$	$41,1 \pm 0,7$	$33,6 \pm 0,2$	$31,9 \pm 0,3$
$5 \times 10^{-4}$	$36,5 \pm 0,1$	$33,5 \pm 0,5$	$31,1 \pm 0,0$
$10^{-3}$	$33,8 \pm 0,1$	$33,1 \pm 0,3$	$32,6 \pm 0,2$
$2 \times 10^{-3}$	$35,9 \pm 0,4$	$35,1 \pm 0,2$	$33,9 \pm 0,1$
$4 \times 10^{-3}$	$36,1 \pm 0,2$	$35,8 \pm 0,0$	$35,5 \pm 0,1$
$10^{-2}$	$35,4 \pm 0,2$	$35,4 \pm 0,0$	$35,1 \pm 0,2$

Os dados de tensão superficial x concentração apresentados nas Tabelas 6.1. a 6.3 foram graficados e apresentados nas Figuras 6.1 a 6.3. As Figuras 6.4 e 6.5 salientam uma parte dos gráficos já apresentados em 6.1 e 6.2 buscando ressaltar o que ocorreu próximo à concentração crítica de micela da solução.

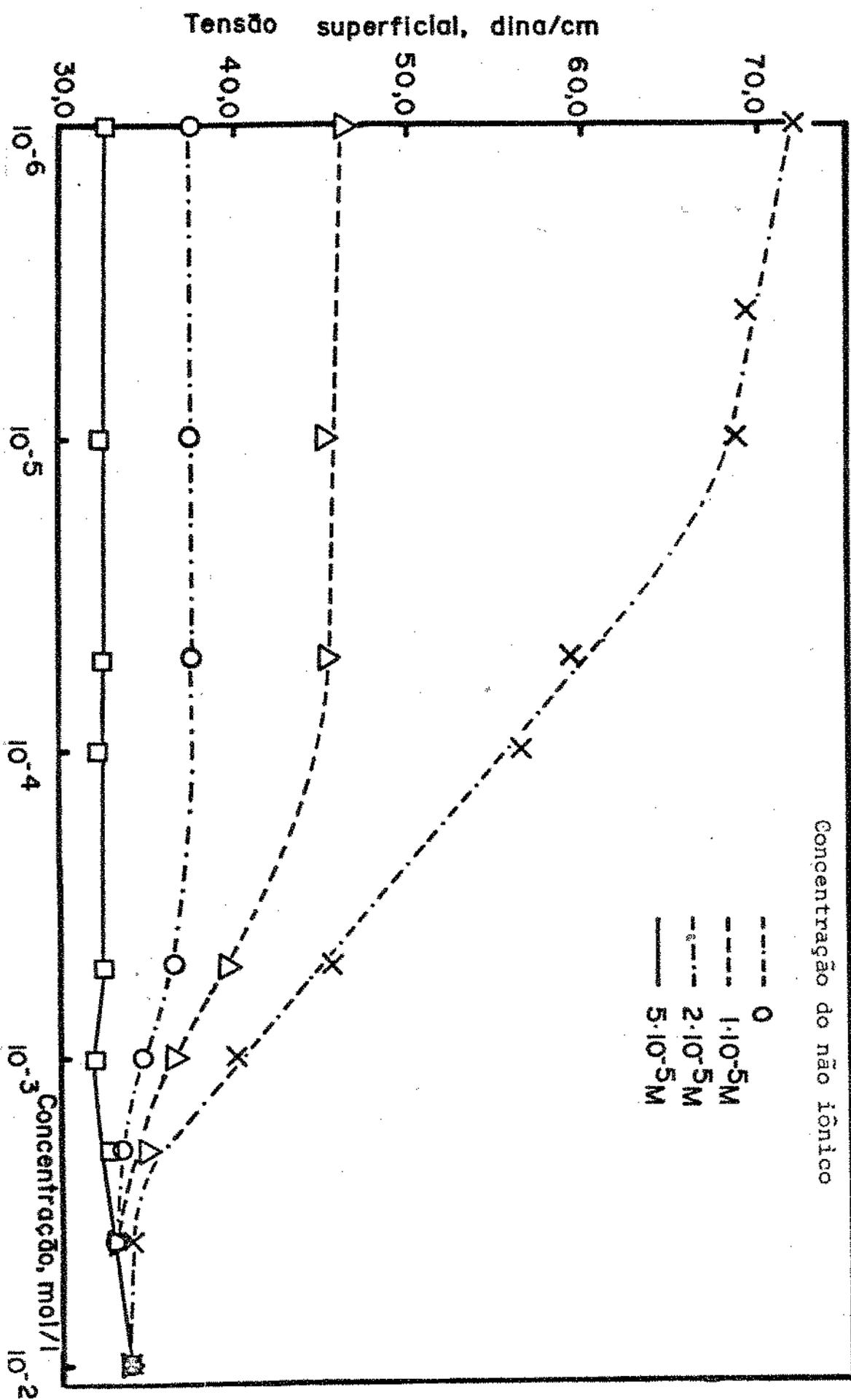


Figura 6.1 Gráfico da tensão superficial em função da concentração do NADBS para soluções de NADBS e não iônico.

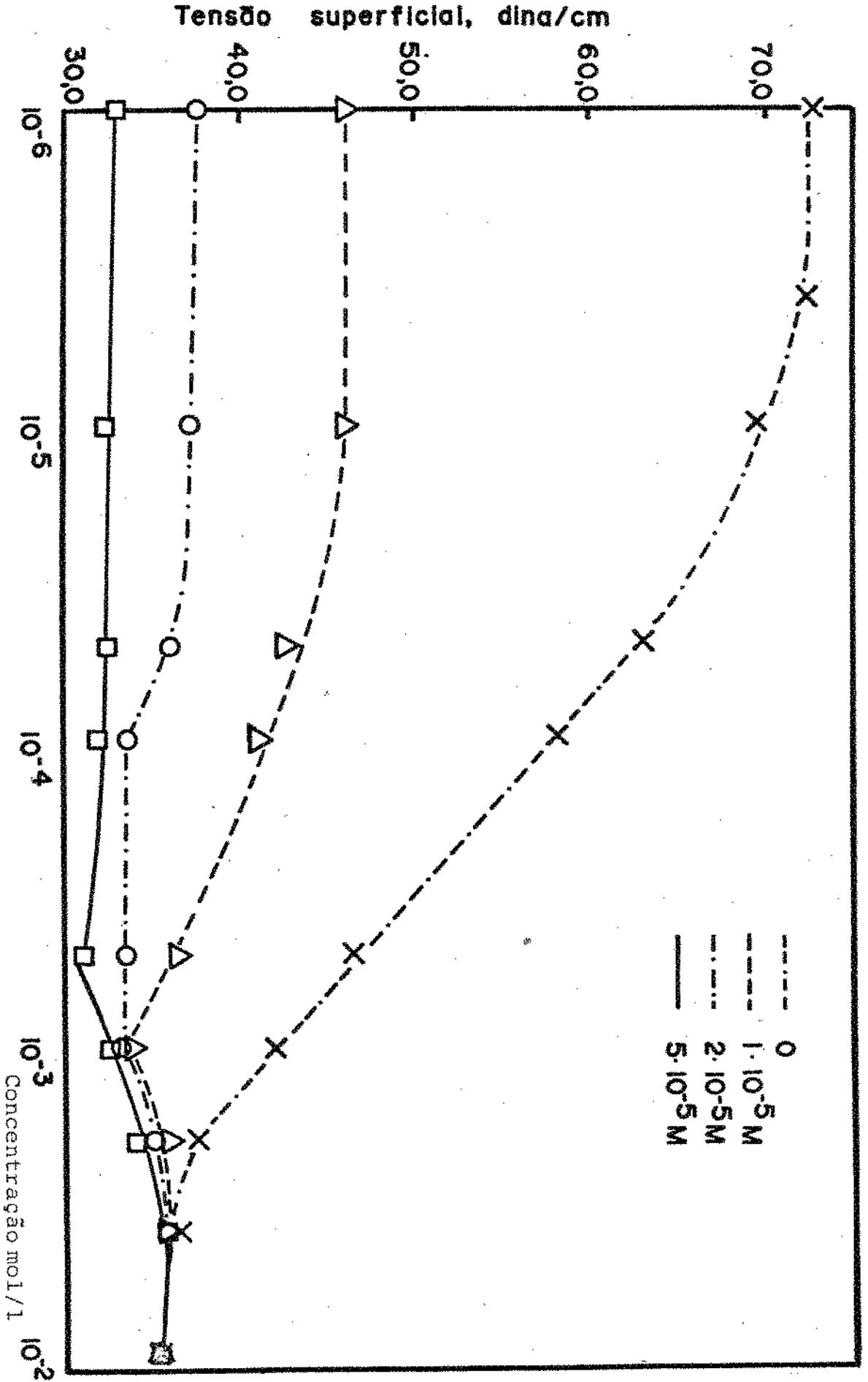


Figura 6.2. Gráfico da tensão superficial em função da concentração da ABL para soluções contendo o ABL e o não iônico. Concentração do não iônico: - - - = 0, - - - = 1.10<sup>-5</sup>M, -.-.- = 2.10<sup>-5</sup>M, — = 5.10<sup>-5</sup>M.

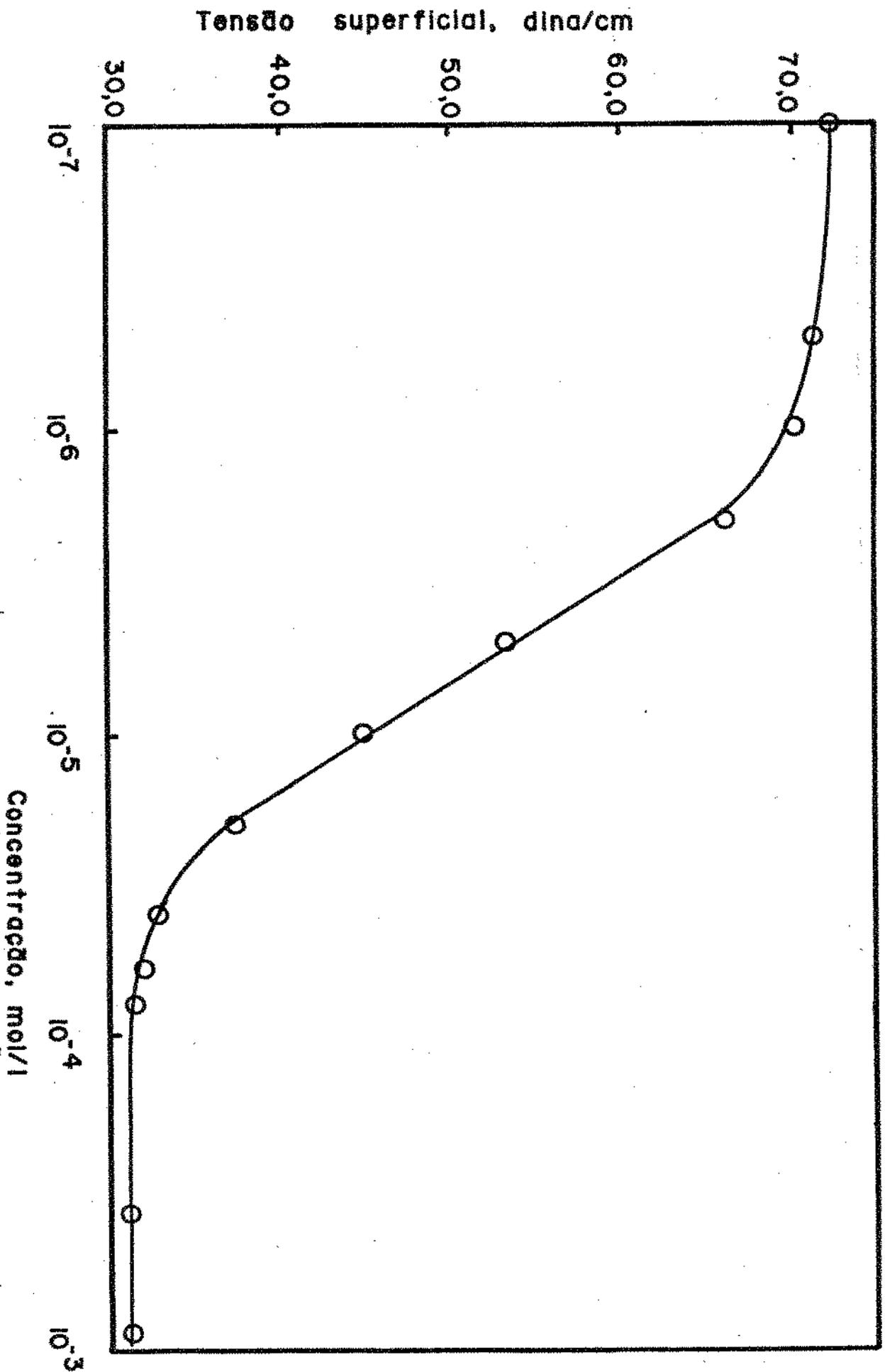


Figura 6.3. Gráfico da tensão superficial em função da concentração para o tensoativo não iônico.

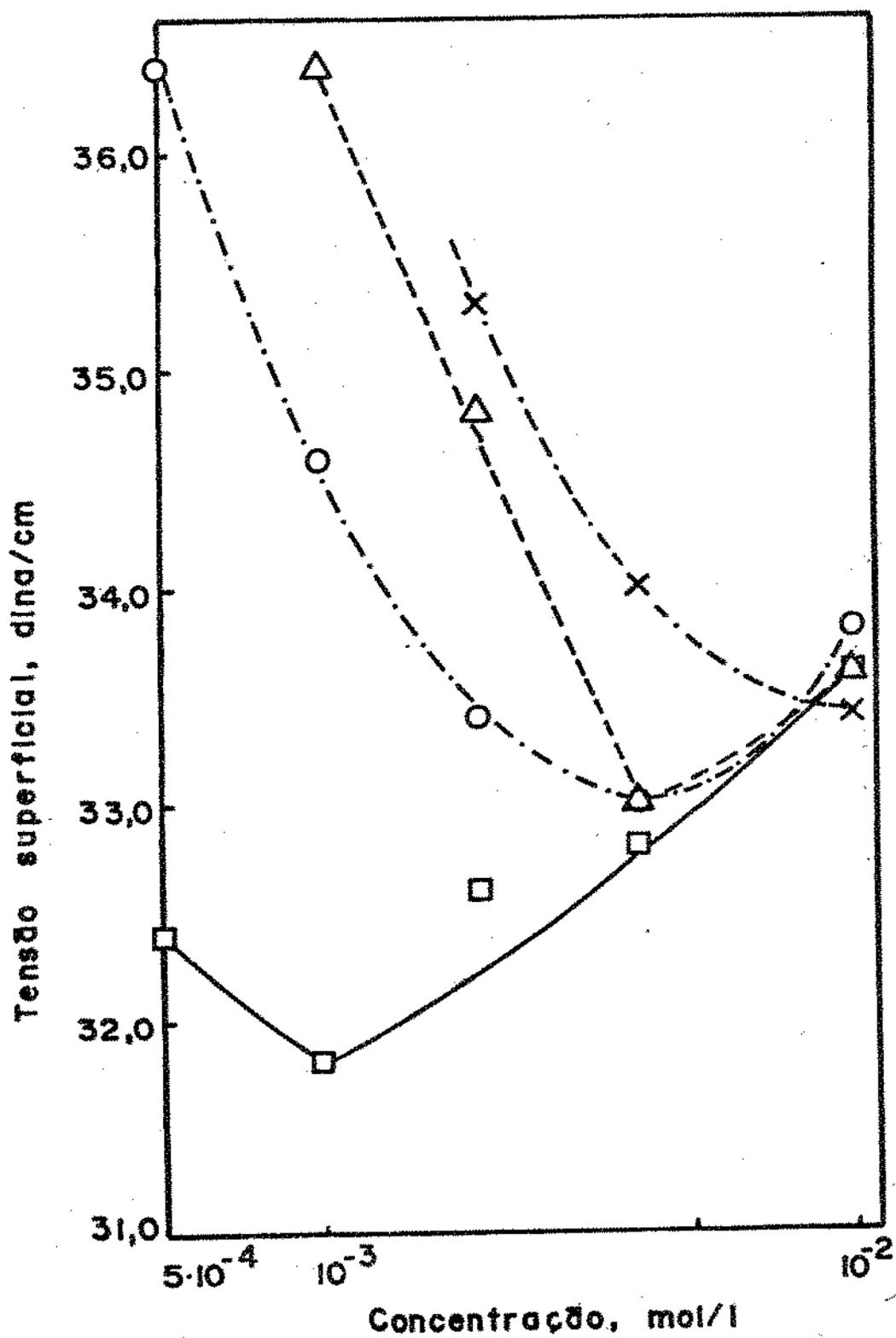


Figura 6.4. Gráfico da tensão superficial em função da concentração para soluções de NaDBS salientando o comportamento da solução próximo à sua concentração crítica de micela.

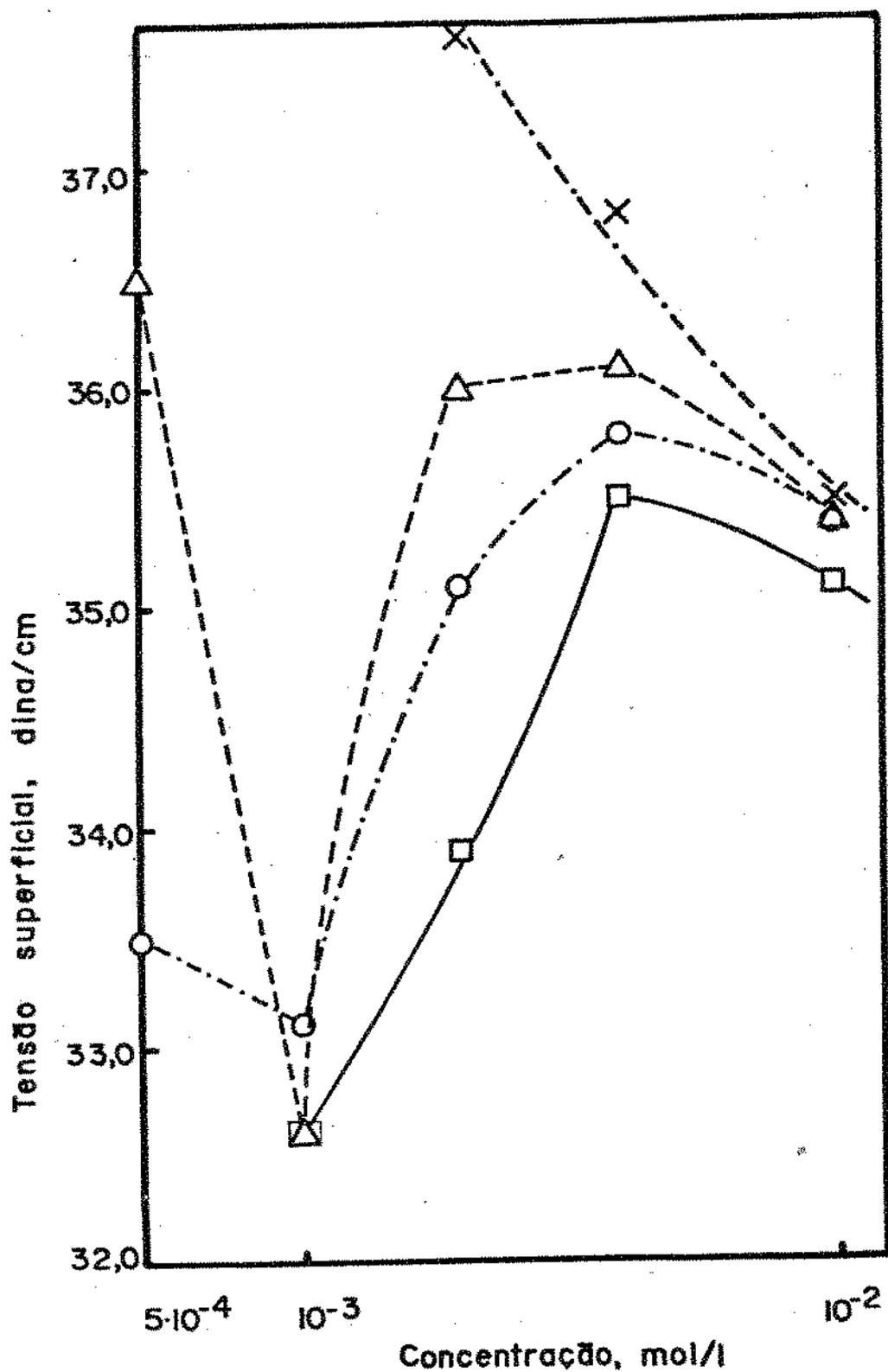


Figura 6.5. Gráfico da tensão superficial em função da concentração para soluções de ABL salientando o comportamento da solução próximo à sua concentração crítica de micela.

Obtidos os valores de tensão superficial para as soluções dos tensoativos em função da concentração pode-se calcular o excesso de concentração superficial,  $\Gamma$ , através da equação de GIBBS (equação 6.9.)

$$\Gamma = \frac{-1}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{d\ln c}$$

A derivada de  $\sigma$  com relação a  $\ln c$  foi feita graficamente, e portanto, procurou-se traçar criteriosamente a curva  $\sigma$  x  $\ln c$ ; a porção reta do gráfico foi traçada mediante o cálculo do coeficiente angular é linear.

Nas tabelas seguintes estão apresentados para cada um dos tensoativos utilizados o valor do excesso de concentração superficial para cada concentração.

Deve-se salientar que para o tensoativo aniônico utilizou-se a equação de GIBBS para o cálculo do excesso de concentração superficial omitindo-se o número 2 que aparece no denominador. Esta omissão se deve a observações feitas por outros pesquisadores (RUBIN e JORNE, 1969), embora de acordo com a teoria ele devesse ser usado.

Tabela 6.4. Valores do excesso de concentração superficial para o dodecil benzeno sulfonato de sódio, a 23°C.

concentração (molar)	$\frac{d\sigma}{d\ln c}$ (Joules/m <sup>2</sup> )x10 <sup>3</sup>	$\Gamma$ (gmol/m <sup>2</sup> )x10 <sup>6</sup>
1x10 <sup>-6</sup>	0	0
4x10 <sup>-6</sup>	-1,46	0,59
6x10 <sup>-6</sup>	-2,11	0,86
1x10 <sup>-5</sup>	-2,75	1,1
1,3x10 <sup>-5</sup>	-3,23	1,3
1,7x10 <sup>-5</sup>	-4,18	1,7
2x10 <sup>-5</sup>	-4,97	2,0
5x10 <sup>-5</sup>	-6,64	2,7

Tabela 6.5. Valores do excesso de concentração superficial para o alquil benzeno sulfonato de sódio, a 19°C.

concentração (molar)	$\frac{d\sigma}{d \ln c}$ (Joules/m <sup>2</sup> )x10 <sup>3</sup>	$\Gamma$ (gmol/m <sup>2</sup> )x10 <sup>6</sup>
1x10 <sup>-6</sup>	0	0
4x10 <sup>-6</sup>	-1,37	0,58
5x10 <sup>-6</sup>	-1,77	0,73
6x10 <sup>-6</sup>	-2,31	0,95
7x10 <sup>-6</sup>	-2,82	1,2
1x10 <sup>-5</sup>	-3,36	1,4
2x10 <sup>-5</sup>	-4,22	1,7
3x10 <sup>-5</sup>	-4,80	2,0
5x10 <sup>-5</sup>	-5,89	2,4
1x10 <sup>-4</sup>	-6,99	2,9

Tabela 6.6. Valores do excesso de concentração superficial para o tensoativo não iônico, a 23°C.

concentração (molar)	$\frac{d\sigma}{d \ln c}$ (Joules/m <sup>2</sup> )x10 <sup>3</sup>	$\Gamma$ (gmol/m <sup>2</sup> )x10 <sup>6</sup>
4x10 <sup>-7</sup>	-0,761	0,31
5x10 <sup>-7</sup>	-1,13	0,46
6x10 <sup>-7</sup>	-1,70	0,69
7x10 <sup>-7</sup>	-2,04	0,83
8x10 <sup>-7</sup>	-2,48	1,0
9x10 <sup>-7</sup>	-3,12	1,3
1x10 <sup>-6</sup>	-3,33	1,4
1,3x10 <sup>-6</sup>	-5,21	2,1
2,0x10 <sup>-6</sup>	-12,5	5,1

De acordo com a equação 6.12 graficou-se  $\frac{1}{\Gamma} \times \frac{1}{C}$

para cada um dos tensoativos e obteve-se o valor de K. Estes gráficos estão apresentados nas Figuras 6.6 a 6.8.

### 6.5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os gráficos da tensão superficial x concentração são reconhecidamente uma excelente forma de se determinar a concentração crítica de micela dos tensoativos; no entanto, são apenas uma forma indireta de se estimar  $\Gamma$  que pode ser determinado diretamente pelos experimentos de fracionamento por espuma. A partir destas curvas tem-se que a concentração crítica de micela para o NaDBS é  $4,2 \times 10^{-3} M$ , para o ABL é de  $7 \times 10^{-3} M$  e para o não iônico é  $9 \times 10^{-5} M$ .

As Figuras 6.1 e 6.2 que apresentam as curvas de tensão superficial em função da concentração para os tensoativos aniônicos e não iônicos apresentam um comportamento peculiar já discutido em outra pesquisa (AKASU, H. et al. 1974). Quando a concentração do não iônico foi fixada abaixo da sua concentração crítica de micela, cada uma das curvas iniciou-se pelos valores de tensão superficial das soluções do não iônico sozinho à mesma concentração. Este valor da tensão superficial manteve-se apesar da concentração do aniônico estar aumentando. Tudo se passou como se o tensoativo não iônico estivesse sozinho na solução o que resultou em um patamar para a tensão superficial em função da concentração do aniônico; a extensão deste patamar foi crescente com a concentração do não iônico presente. Com um aumento posterior da concentração do não iônico começou a haver um decréscimo do valor da tensão superficial da solução

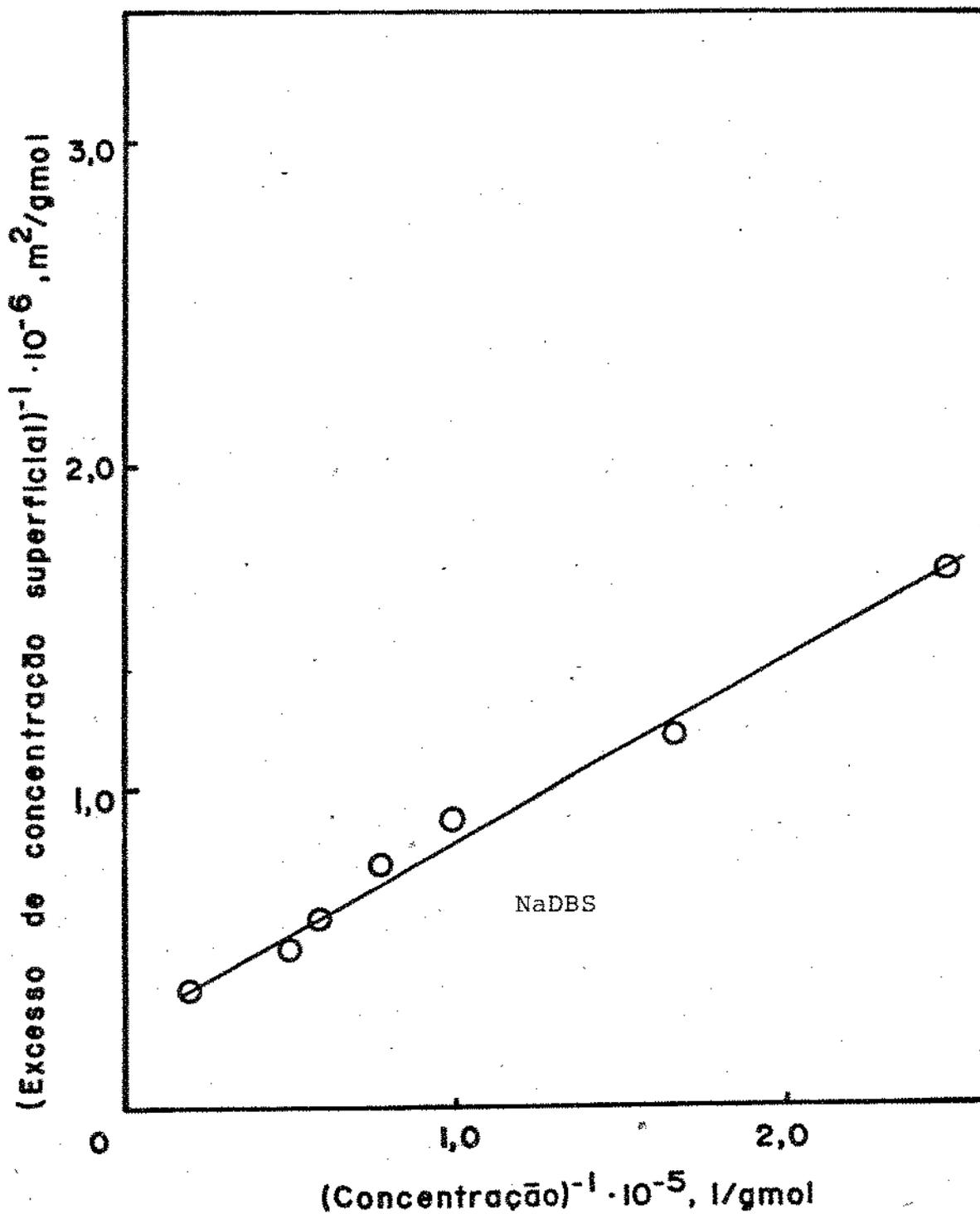


Figura 6.6 Gráfico do inverso da concentração superficial em função do inverso da concentração volumétrica para o dodecil benzeno sulfonato de sódio.

O valor  $K$ , constante de dessorção da isoterma de Langmuir, obtido por regressão linear é  $K_{\text{NaDBS}} = 5,6 \text{ m}^2/\text{l}$ .

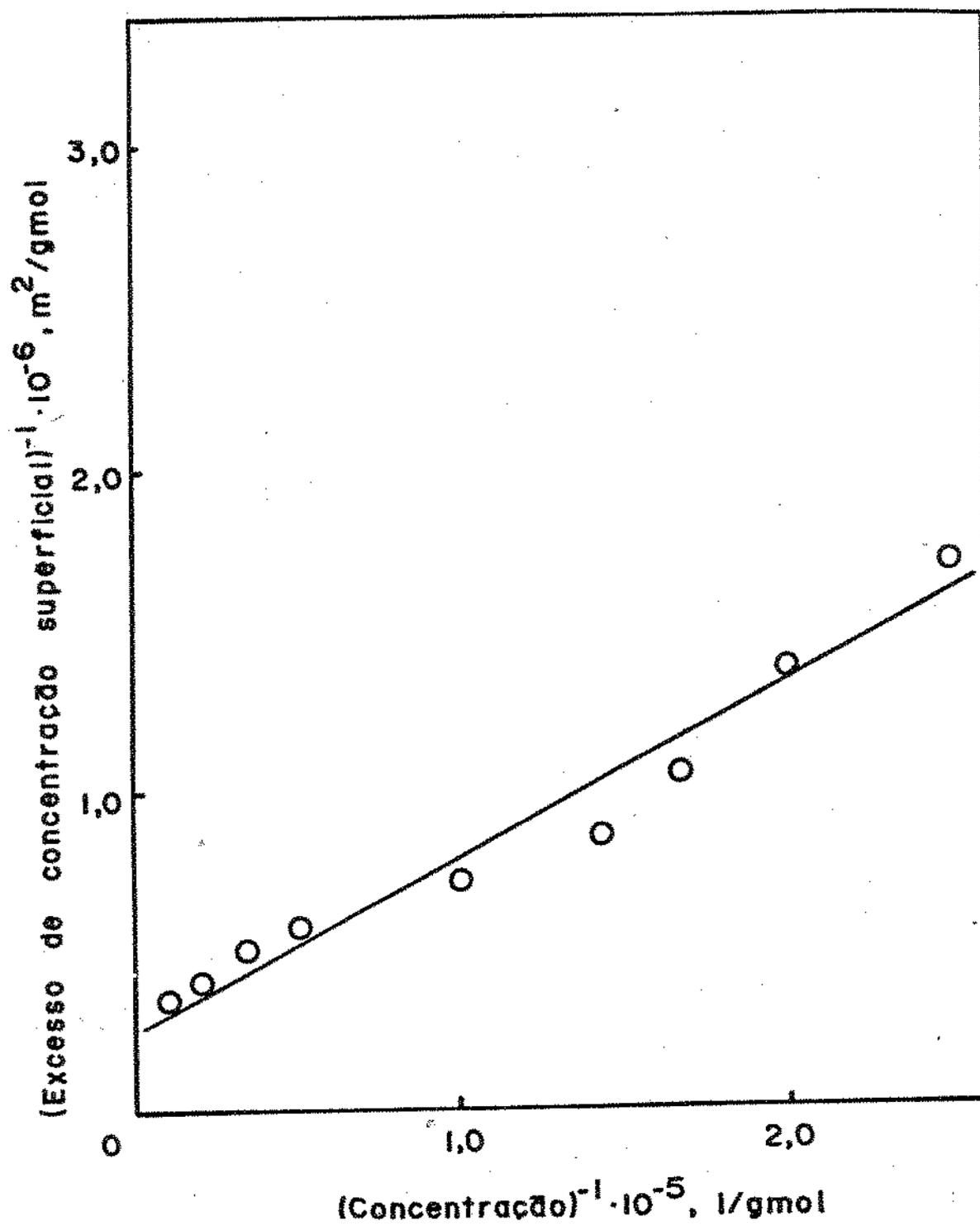


Figura 6.7. Gráfico do inverso da concentração superficial em função do inverso da concentração volumétrica para o alquilbenzeno sulfonato de sódio.

$$K_{ABL} = 5,4 \text{ m}^2/\text{l}.$$

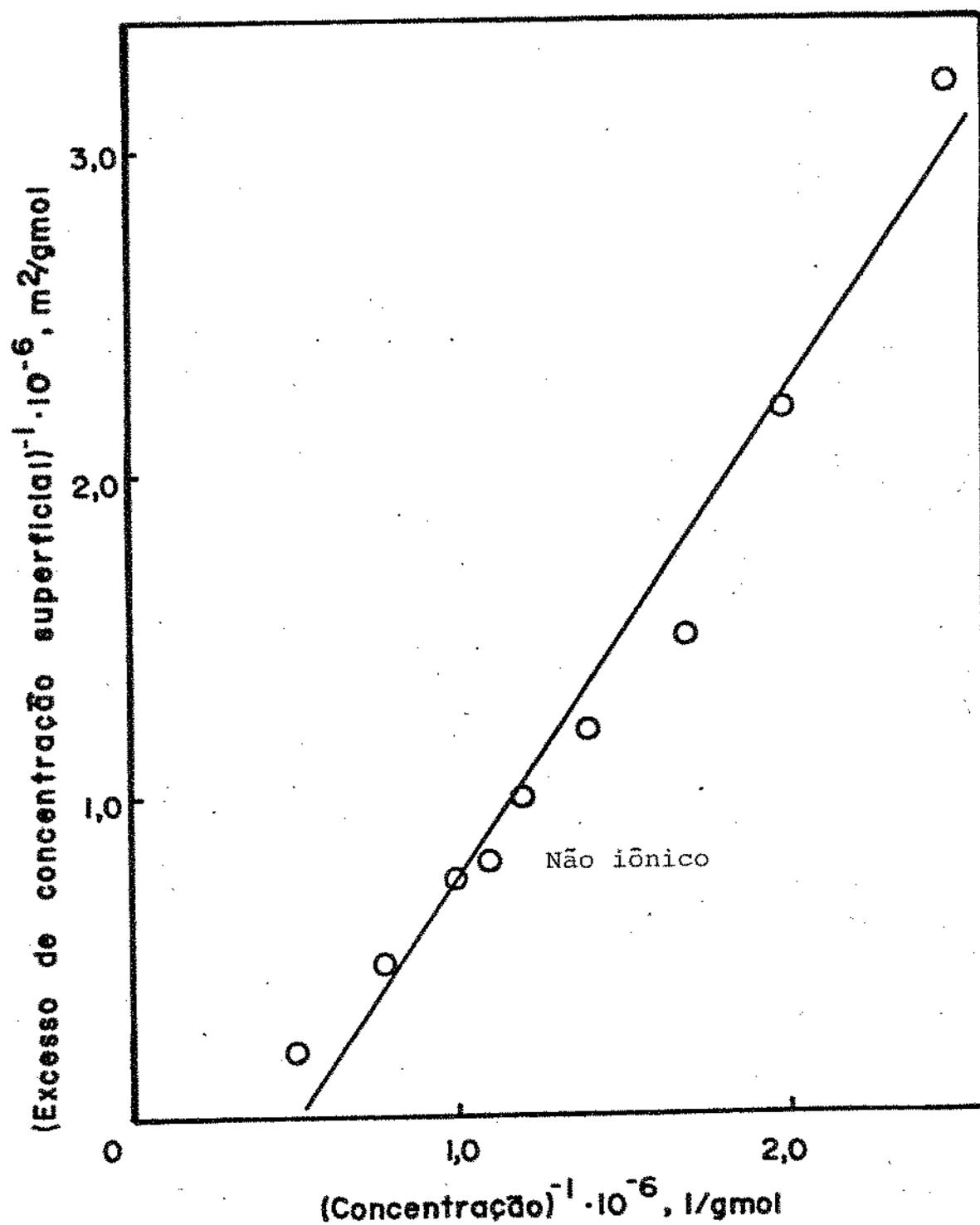


Figura 6.8. Gráfico do inverso da concentração superficial em função do inverso da concentração volumétrica para o nonil fenol etoxilado (tensoativo não iônico).

$$K_{\text{não iônico}} = 1,5 \text{m}^2/\text{l}.$$

até que se atingiu um valor mínimo. A partir daí um acréscimo na concentração do aniônico fez com que a tensão superficial voltasse a subir até o valor correspondente à concentração crítica de micela do aniônico.

Inicialmente deve-se salientar o fato interessante de que a tensão superficial da solução dos dois tensoativos manteve-se praticamente igual àquela da solução do não iônico sozinho na mesma concentração. Isto parece indicar que a atividade superficial do não iônico independe da presença do tensoativo aniônico (tanto o dodecil benzeno sulfonato de sódio como o alquil benzeno sulfonato de sódio) e que é ele que ocupa predominantemente a interface líquido-gás. Pelos experimentos de fracionamento por espuma pode-se confirmar que as soluções que continham o tensoativo aniônico em concentrações mais baixas, correspondentes ao patamar do gráfico tensão superficial x concentração, apresentaram um espumado no qual não se pode detectar a sua presença. Após o patamar, tem-se a ocorrência de um trecho inclinado onde, a partir de uma certa concentração do aniônico, começa a haver uma redução no valor da tensão superficial da solução, ou seja, o tensoativo aniônico começa a apresentar uma atividade superficial. Isto permite supor que neste trecho inclinado o tensoativo aniônico passou a ocupar um espaço na interface que antes não ocupava. A partir daí qualquer aumento na concentração do aniônico fez com que a tensão superficial diminuísse até atingir o valor mínimo onde a interface ficou completamente ocupada pelos dois tensoativos. Quanto maior foi a concentração volumétrica do não iônico menor foi a concentração de aniônico requerida para completar a interface devido ao seu caráter tensoativo menor.

Na pesquisa desenvolvida por AKASU et al. (loc. cit.)

houve o aparecimento de uma porção plana em seguida ao ponto de mínimo que foi atribuída, a exemplo de outras pesquisas, a uma interação entre o tensoativo aniônico e não iônico que resultou em micela mista. Nesta pesquisa, talvez devido ao fato de se trabalhar com os tensoativos comerciais e não puros, atingido o ponto mínimo começou a haver uma elevação da tensão superficial da solução com o aumento da concentração do aniônico. No caso do dodecil benzeno sulfonato de sódio esta elevação começou muito próxima à sua concentração crítica de micela até atingir o valor de tensão superficial correspondente a ela. O comportamento do alquil benzeno sulfonato de sódio foi semelhante, porém, mais perceptível. Para ambos os tensoativos aniônicos quanto maior a concentração do não iônico adicionado maior foi a elevação da tensão superficial. Isto sugere que a micela mista passa a ser preponderantemente composta pelo tensoativo aniônico a qual solubiliza o não iônico em seu interior.

Os dados obtidos de tensão superficial x concentração também permitiram o cálculo do coeficiente de distribuição relativo (Equação 6.1.) utilizando-se ainda as equações 6.9a e 6.9b. Aqui, novamente a equação 6.9a foi utilizada sem o número 2 que aparece no denominador.

Tabêla 6.6 Valores do coeficiente de distribuição relativo  $\alpha_{AB}$  calculado para as soluções de alquil benzeno sulfonato de sôdio com o não iônico.

conc. NaABL (molar)	conc. nã <u>o</u> iônico (molar)	$\alpha_{AB}$
$5 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$	0
$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$	0
$5 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$	0,089
$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-5}$	0,028
$5 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-5}$	0
$1 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	0
$5 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	0,12
$1 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-5}$	*
$5 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-5}$	0
$1 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$	0
$5 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$	0
$1 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-5}$	0

Tabela 6.7 Valores do coeficiente de distribuição relativo  $\alpha_{AB}$  calculado para as soluções de dodecil benzeno sulfonato de sódio com o não iônico.

conc. NaDBS (molar)	conc. não iônico (molar)	$\alpha_{AB}$
$5 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$	0
$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$	0,021
$5 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$	0,0070
$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-5}$	0,018
$5 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-5}$	0
$1 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	0
$5 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	0
$1 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-5}$	0
$5 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-5}$	0
$1 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$	0
$5 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$	0
$1 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-5}$	0

Os valores obtidos para  $\alpha_{AB}$  usando a equação de GIBBS mostraram que no processo de fracionamento por espuma a separação dos dois tensoativos através do espumado é seletiva e favorece claramente o tensoativo não iônico. Os experimentos de fracionamento por espuma, embora não tenham sido feitos em regi

me permanente, tornaram claro que a massa de tensoativo recuperada no espumado é porcentualmente muito maior para o não iônico sendo que em alguns casos o aniônico nem pode ser detectado no espumado; os valores de  $\alpha_{AB}$  também indicaram este fato.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANGELIDOU, C. et al., 1977 The removal of emulsified oil particles from water by flotation Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 16(4), 436.
- BERK, D. et al., 1979 Foam fractionation of spent sulphite liquor - Part II: Separation of toxic components Can. J. Chem. Eng. 57, 327.
- BERKMAN, S., EGLOFF, G., 1934 Physical chemistry of foams Chem. Revs. 15, 377.
- BEROZA, M., 1954 Pyrethrum synergists in sesame oil. Sesamol, a potent synergist J. Am. Oil Chemists' Soc. 31, 302.
- BEUCHAT, L.R., 1981 Synergistic effects of potassium sorbate and sodium benzoate on thermal inactivation of yeasts J. Food Sci. 46, 771.
- BIKERMAN, J.J., 1938 The unit of foaminess Trans. Faraday Soc. 34, 634.
- BIKERMAN, J.J., 1965 Foams and emulsions - Formation, properties and breakdown Ind. Eng. Chem. 57(1), 56.
- BRADY, A.P., ROSS, S., 1944 The measurement of foam stability J. Amer. Chem. Soc. 66, 1348.
- BRAILE, P.M., CAVALCANTI, J.E.W., 1979 Manual de tratamento de águas residuárias industriais 1ª ed., Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, São Paulo, 764p.
- BRETZ, H.W. et al., 1966 Variables affecting the foam separation of Escherichia Coli Appl. Microbiol. 14(5), 778.
- BROWN, A.G. et al., 1953a Transfer of air through adsorbed surface films as a factor in foam stability J. Colloid Sci. 8, 508.

- BROWN, A.G. et al., 1953b The surface viscosity of detergent solutions as a factor in foam stability J. Colloid Sci. 8, 491.
- BRUIN, S. et al., 1972 Continuous nonfoaming adsorptive bubble fractionation Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 11, 175.
- BRUNNER, C.A., LEMLICH, R., 1963 Foam Fractionation - Standard separator and refluxing columns Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 2, 297.
- BRUNNER, C.A., STEPHAN, D.G., 1965 Foam fractionation Ind. Eng. Chem. 57(5), 40.
- BURCICK, E.J., 1950 The rate of surface tension lowering and its role in foaming J. Colloid Sci. 5, 421.
- CAMP, M., DURHAM, K., 1955 The foaming of sodium laurate solution - factors influencing foam stability J. Phys. Chem. 48, 2035.
- CHAREWICZ, W.A., STRZELBICKI, J., 1979 Foam separation and precipitate flotation. The problem of surfactant recovery and reuse J. Chem. Tech. Biotechnol. 29, 149.
- CHAREWICZ, W.A., BASAK, S., 1982 A kinetic study of precipitate flotation of zinc (II), cobalt (II) and copper (II) hydroxides J. Chem. Tech. Biotechnol. 32, 407.
- CHIANG, W.C. et al., 1980 Single and multi-component adsorption equilibria in bubble separation of organic materials Agr. Biol. Chem. 44, 1803.
- COLLINS, G.L., JAMESON, G.J., 1976 Experiments on the flotation of fine particles - The influence of particle size and charge Chem. Eng. Sci. 31, 985.
- CUMPER, C.W.N., 1953 The stabilization of foams by proteins Trans. Faraday Soc. 49, 1360.

- DAVIDSOHN, A., MILWIDSKY, B.M., 1972 Synthetic detergents 5ª edição, Leonard Hill Books, London, 285p.
- DAVIS, S.G. et al., 1949 Foam fractionation procedures in the isolation of fruit proteins Food Technol. 3(6), 198.
- DENMAN, W.L., 1954 Foaming in boilers Ind. Eng. Chem. 46, 992.
- ESCHENBRUCH, R., MOLAN, P.C., 1982 Can foaming during winemaking be controled? Food Technol. in Australia, 34(1), 32.
- FINEMAN, M.N. et al., 1952 Foaming of non-ionic surface active agents J. Phys. Chem. 56, 963.
- FOULK, C.W., 1929 A theory of liquid film formation Ind. Eng. Chem. 21, 815.
- FOULK, C.W., MILLER, J.N., 1931 Experimental evidence in support of the balanced-layer theory of liquid film formation Ind. Eng. Chem. 23, 1283.
- GLAUSSER, W.E., 1964 Foaming in a natural gasoline absorber Chem. Eng. Progress, 60(10), 67.
- GRIEVES, R.B. et al., 1968 Ion flotation of dichromate and of complexed cyanide: surfactants for qualitative analysis J. Am. Oil Chem. Soc. 45, 591.
- GRIEVES, R.B. et al., 1969 Recovery and reuse of a surfactant in ion flotation Separation Sci. 4, 425.
- GRIEVES, R.B. et al., 1973 A cationic surfactant as a soluble ion exchanger in the continuous foam fractionation of nitrate, iodide, and bromide Can. J. Chem. Eng. 51, 173.
- GRONINGER, H.S. Jr., MILLER, R., 1975 Preparation and aeration properties of an enzyme-modified succinylated fish protein J. Food Sci. 40, 327.

- GRUNDEN, L.P. et al., 1974 Effects of proteolytic enzymes on the functionality of chicken egg albumen J. Food Sci. 39,841.
- HALL, M. et al., 1973 Foams and foam control in fermentation processes, parte IV in D.J.D. Hockenhull (editor) Progress in Industrial Microbiology, vol. 12, p.169.
- HARPER, D.O., LEMLICH, R., 1965 Bubble and foam fractionation combined Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 4(1), 13.
- HEJKAL, T.W. et al., 1980 Water-to-air fractionation of bacteria Appl. Environ. Microbiol. 39(2), 335.
- HOFFER, M.S., RUBIN, E., 1969 Flow regimes of stable foams Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 8, 483.
- HORNOF, V. et al., 1981 Synergistic surfactant mixtures containing lignosulphonates Can. J. Chem. Eng. 59, 554.
- HSU, S.N., MAA, J.R., 1985 Foam fractionation with synergism Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 24(1), 38.
- IIBUCHI, S. et al., 1974 Adsorption of hemoglobin and casein onto air bubbles Agric. Biol. Chem. 38, 395.
- IIBUCHI, S., 1980 Optimum particle size and air flow rate in bubble separation of isoelectric casein coagula Agric. Biol. Chem. 44, 1811.
- JELINEK, C.F., MAYHEW, R.L., 1954 Non-ionic detergents Ind. Eng. Chem. 46, 1930.
- JUSTICE, D., LAMBERTI, V., 1964 Revolution in detergents Chem. Eng. Progress, 60(12), 35.
- KATO, A. et al., 1983 Determination of foaming properties of proteins by conductivity measurements J. Food Sci. 48, 62.
- KITABATAKE, N., DOI, E. 1982 Surface tension and foaming of protein solutions J. Food Sci. 47, 1218.

- KITCHENER, J.A., COOPER, C.F., 1959 Current concepts in the theory of foaming *Quart. Rev. Chem. Soc., London*, 13, 71.
- KROCHTA, J.M. et al., 1977 Harvesting into foam *Food Technol.* 31(3), 42.
- KUBOTA, K. et al., 1977 The removal of cationic metal from its dilute aqueous solutions by use foam separation technique - experimental surface excess equilibrium relationships for Mg-DBSNa-water system *Can. J. Chem. Eng.* 55, 101.
- KUBOTA, K., HAYASHI, S., 1977 The removal of sodium, cadmium and chromium ions from dilute aqueous solutions using foam fractionation *Can. J. Chem. Eng.* 55, 286.
- KUBOTA, K. et al., 1984 Removal of an anionic surfactant by the method of non-foaming, adsorptive bubble separation *Int. Chem. Eng.*, 24(1), 119.
- KURKOWSKA-MIELCZAREK, A., 1980 Relation entre la qualité du sucre et son pouvoir moussant *Industries Alimentaires et Agricoles*, 97, 679.
- LALCHEV, Z., EXEROWA, D., 1981 Concentration of proteins by foaming *Biotechnol & Bioeng.* 23(4), 669.
- LANDAU, J. et al., 1977 Comparison of methods for measuring interfacial areas in gas-liquid dispersions *Can. J. Chem. Eng.* 55, 13.
- LEE, S.B., RYU, D.D.Y., 1979 Separation of gentamicin by foaming *Biotech. & Bioeng.* 21, 2045.
- LEMLICH, R., 1968 Adsorptive bubble separation methods *Ind. Eng. Chem.* 60(10), 16.
- LEMLICH, R., 1972a Adsorptive bubble separation techniques 1ª edição, Academic Press, INC. 331p.

- LEMLICH, R., 1972b Adsubble processes: foam fractionation and bubble fractionation J. Geophys. Research, 77, 5204.
- LEMLICH, R., 1972c Some physical aspects of foam J. Soc. Cosmet. Chem. 23, 299.
- LEONARD, R.A., LEMMICH, R., 1965a A study of interstitial liquid flow in foam A. I. Ch. E. Journal, 11(1), 18.
- LEONARD, R.A., LEMMICH, R., 1965b Part II Experimental verification and observations A. I. Ch. E. Journal, 11(1), 25.
- MACALUSO, P., 1944 Sinergy in industrial chemistry Ind. Eng. Chem. 36, 1071.
- MANLEY, R.H. and EVANS, C.D., 1944 Ternary solvents for zein Ind. Eng. Chem. 36, 408.
- MANSVELT, J.W., 1975 The use of foams in foods and food production, cap. 18 in R.J. Akers (editor), Foams, Academic Press, p.283.
- MERRILL, R.C. and GETTY, R., 1950 Alkyl aryl sulphonate - builder mixtures Ind. Eng. Chem. 42, 856.
- METZNER, A.B., BROWN, L.F., 1956 Mass transfer in foams Ind. Eng. Chem. 48, 2040.
- MILES, G.D. et al., 1945 Foam drainage J. Phys. Chem. 49, 93.
- MITA, T. et al., 1977 Physicochemical studies on wheat protein foams J. Colloid Interface Sci. 59(1), 172.
- MIYAZU, Y., YANO, T. Surface character and adsorbability to air bubbles of a hydrocarbon-grown yeast Agric. Biol. Chem. 38, 183.
- NEWS SPOTLIGHT. 1965 New curing aid - Speeds color development, curbs fading Food Eng. 37, 156.

- NEWSON, I.H., 1966 Foam separation: the principles governing surfactant transfer in a continuous foam column J. Appl. Chem. 16, 43.
- NISHIOKA, G., ROSS, S., 1981 A new method and apparatus for measuring foam stability J. Colloid Interface Sci. 81(1), 1.
- OFFILER, M.T., 1973 Industrial use of detergents and its effect on the environment Process Bioch. 8(11), 7.
- PETERSON, H.B. et al., 1956 Research studies in foam-generating equipment Ind. Eng. Chem. 48, 2031.
- RATZER, A.F., 1956 History and development of foam as a fire extinguishing medium Ind. Eng. Chem. 48, 2013.
- RICHERT, S.H. et al., 1974 Effect of heat and other factors upon foaming properties of whey protein concentrates J. Food Sci. 39, 42.
- RIVKIND, L.E., MYERSON, I., 1956 Foams for industrial fire protection Ind. Eng. Chem. 48, 2017.
- ROSENBAUM, J.M. and FUERSTENAU, D.W., 1982 Beneficiation of fine western coal by froth flotation, A.I.C.h.E. Symposium Series, 78(216), 19.
- ROSS, S., 1943a Current methods of measuring foam Ind. Eng. Chem., Analytical Edition, 15, 329.
- ROSS, S., 1943b Foam and emulsion stabilities J. Phys. Chem. 47, 266.
- ROSS, S., 1971 Bubbles and foam: new general law, parte 2 in Chemistry and Physics of interfaces II, American Chemical Society Publications.
- RUBIN, E., EVERETT, R. Jr., 1963 Sewage plant effluents contaminant removal by foaming Ind. Eng. Chem. 55(10), 44.

- RUBIN, E., JORNE, J., 1969 Foam separation of solutions containing two ionic surface-active solutes Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 8, 474.
- RUBIN, E., MELECH, D., 1972 Foam fractionation of solutions containing two surfactants in stripping and reflux columns Can. J. Chem. Eng. 50, 748.
- SAWYER, W.M., FOWKES, F.M., 1958 Interaction of anionic detergents and certain polar aliphatic compounds in foams and micelles J. Phys. Chem. 62, 159.
- SCHOENFELD, E. et al., 1960 The removal of strontium and cesium from nuclear waste solutions by foam separation Final Report NYO 9577, U.S. Atomic Energy Commission.
- SCHWARTZ, A.M., PERRY, J.W., BERCH, J., 1958 Surface active agents and detergents, vol. II, New York, Interscience Publishers, 839p.
- SHAH, G.N., LEMLICH, R., 1970 Separation of dyes in nonfoaming adsorptive bubble columns Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 9, 350.
- SHAW, F.J., 1975 Introdução à química dos colóides e de superfícies 1ª edição, Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo.
- SHICK, M.J., FOWKES, F.M., 1957 Foam stabilizing additives for synthetic detergents. Interaction of additives and detergents in mixed micelles J. Phys. Chem. 61, 1062.
- SHIH, F.S., LEMLICH, R., 1967 A study of interstitial liquid flow in foam, Part III. Test of theory A.I.Ch. E. Journal, 13, 751.
- SHINODA, K., MASHIO, K., 1960 Selective adsorption studies by radio tracer technique: selective adsorption of labeled alkali

- $\rho$ -dodecil benzene sulfonate  $S^{35}$  or labeled potassium hexadecanoate  $C^{14}$  at the air-solution interface of aqueous solutions of surfactant mixture J. Phys. Chem. 64, 54.
- SHINODA, K., KINOSHITA, K., 1963 Selective adsorption studies at the air-solution interface of aqueous solutions of surfactant mixtures by radio tracer technique J. Colloid Sci. 18, 174.
- SHINODA, K., NAKANISHI, J., 1963 Selective adsorption studies by radio tracer technique. IV. Selective adsorptivity of alcohol against surface active agent at the air-solution interface J. Phys. Chem. 67, 2547.
- SOIFER, R.D. et al., 1974 Biotechnol & Bioeng. Symp. no 4, 755.
- STAFF REPORT, 1953 Effect of detergents on sewage and water treatment Chem. Eng. News, 31, 1072.
- TURI, C.J. et al., 1967a Ion extraction by foam - Separation of uranium from vanadium in carbonate medium Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 6(2), 161.
- TURI, C.J. et al., 1967b Ion extraction by foam - Separation of uranium from thorium in hydrochloride medium Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 6(2), 162.
- THOMPSON, C.R., 1950 Stability of carotene in alfafa meal - Effect of antioxidants Ind. Eng. Chem. 42, 922.
- TOWNSEND, A-A., NAKAI, S., 1983 Relationships between hydrophobicity and foaming characteristics of food proteins J. Food Sci. 48, 588.
- WACE, P.F., BANFIELD, D.L., 1966 Foam separation Chem. Process Eng., 47(10), 70.

- WANG, J.C., KINSELLA, J.E., 1976 Functional properties of alfafa leaf protein: foaming J. Food Sci. 41,498.
- WANISHA, R.D., KINSELLA, J.E., 1979 Foaming properties of proteins: evaluation of a column aeration apparatus using ovalbumin J. Food Sci. 44, 1398.
- WEAST, R.C., 1973-1974 Handbook of chemistry and physics, 54<sup>th</sup> edition, CRC Press, USA.
- WEEKS, L.E., HARRIS, J.C., BROWN, E.L., 1954 A dynamic foam test for evaluation of hand dishwashing compositions J. Am. Oil Chemists' Soc. 31, 254.
- WEIJENBERG, D.C. et al., 1978 The recovery of protein from potato juice waste water by foam separation Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 17(2), 209.
- WILLIAMS, A.A., ROSSER, P.R., 1981 Aroma enhancing effects of ethanol Chem. Senses, 6(2), 149.
- ZAJIC, J.E. et al., 1979 Foam fractionation of spent sulphite liquor - Part I: Separation of surfactants Can. J. Chem. Eng. 57, 321.

## APÊNDICE A

## BALANÇO HIDRÓFILO/LIPÓFICO (BHL)

Se átomos carregados eletricamente, em uma molécula, estão de tal modo arranjados que as cargas positivas e negativas estão perfeitamente equilibradas então a molécula é eletricamente neutra, esta é denominada não polar. Exemplos de moléculas não polares são hidrocarboretos saturados, com postos simetricamente halogenados. Convencionalmente e designamos certos grupos não polares: alquil radicais como  $\text{CH}_3$  (metil),  $-\text{C}_2\text{H}_5$  (etil) e os outros desta série.

Por outro lado, as moléculas que não apresentam equilíbrio entre as cargas de seus átomos são designadas polares. Por exemplo:

$-\text{OH}$  (hidroxi),  $-\text{COOH}$  (carboxil),  $-\text{SO}_3\text{H}$  (sulfonato),  
 $-\text{OSO}_3\text{H}$  (sulfato)

Moléculas que apresentam uma relação polar/não polar são chamadas "surfactantes", desde que apresentam uma função primária de agente tenso-ativo. Mesmo variando enormemente a forma química, todos têm em comum a presença de grupos polares-não polares.

Grupos hidrófilos (amantes da água) apresentam-se como polares e os grupos lipófilos (amantes do óleo, ou repelem a água) são não polares.

<u>Afinidade com a água</u>	<u>Afinidade com o óleo</u>
hidrófilo	lipófilo
liófobo	hidrófobo

Um simples teste qualificativo para se determinar a natureza polar de um pigmento é: uma pequena quantidade de pigmento

to é disperso em água e um certo volume de óleo é adicionado à dispersão aquosa com agitação. Observamos logo após se o pigmento "passa" da água para a fase do óleo. Dependendo da preferência do pigmento por uma das fases, pode-se estimar a natureza do pigmento. Ainda de uma outra maneira podemos determinar o caráter de pigmento, observando seu efeito na estabilidade de emulsões. Pigmentos hidrófilos agem estabilizando emulsões em óleo. Griffin descobriu depois de um trabalho experimental muito extenso, que o EHL podia ser calculado em função da constituição do agente tensoativo, portanto, este sistema de avaliação é baseado em um procedimento totalmente empírico, cuja escala de números varia de 0 a 20 em unidades arbitrárias sendo que o 0 representa um surfactante essencialmente hidrófobo enquanto que o 20 representa uma surfactante hidrófilo. Certas expressões para o cálculo foram compostas empiricamente. Os surfactantes não iônicos são geralmente produtos resultantes de reação com óxido de etileno, e consequentemente os surfactantes não iônicos tem moléculas constituídas de uma cadeia hidrófila, o polioxietileno e uma base hidrófoba, neste caso, só se leva em consideração a extensão da cadeia hidrófila, e o BHL é calculado como um quinto em peso do conteúdo de polioxietileno. Se houver também nesta estrutura um polialcool este deve ser considerado conjuntamente com a fração de polioxietileno.

$$\text{BHL} = \frac{\text{E} + \text{P}}{5}$$

E = % de polioxietileno  
P = % de peso de polialcool

Por exemplo, um óleo foi etoxilado, constituindo-se um surfactante, que após análise acusou 20% de polioxietileno em sua composição.

$$\text{BHL} = \frac{\text{E} + \text{O}}{5} = \frac{20}{5} = 4,0$$

O valor de EHL de muitos esteres de ácidos graxos podem também ser calculados pela fórmula:

$$\text{EHL} = 20 \left( 1 - \frac{S}{A} \right) \quad \text{onde,}$$

S = nº de saponificação do ester

A = nº de acidez do ácido de partida.

Por exemplo, calculamos o EHL de um monolaurato de sorbitan etoxilado:

$$S = 45,5$$

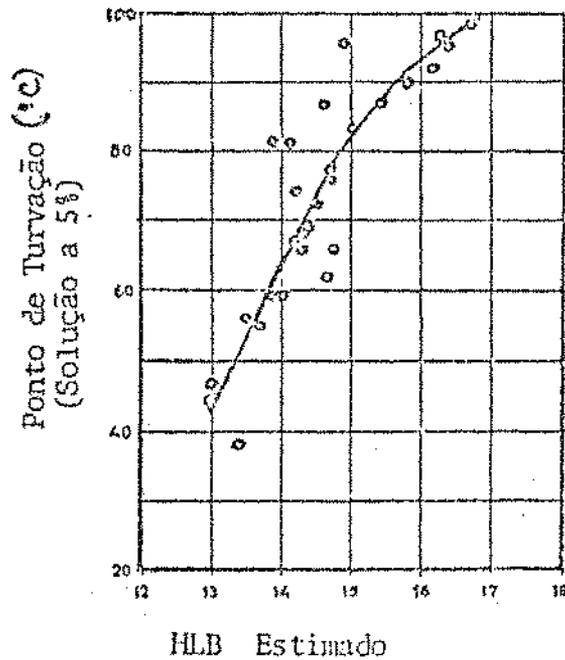
$$A = 276 \text{ (ácido laurico comercial)}$$

$$\text{EHL} = \left( 20 \left( 1 - \frac{45.5}{276} \right) \right) = 16,7$$

Podemos também estimar o EHL do tenso-ativo observando sua dispersão em água.

<u>EHL</u>	<u>Natureza da dispersão</u>
1-4	imiscível (não há dispersão)
3-6	instável ou pouca dispersão
6-8	após vigorosa agitação dispersão leitosa
9-10	dispersão leitosa estável
11-13	dispersão translúcida
13	solução clara

Também uma aproximação para o HL (entre 13 e 17) de produtos etoxilados pode ser obtido pela curva do ponto de turvação, determinado em uma solução aquosa a 5% do tenso-ativo.



O B.HL do tenso-ativo necessário para que este desempenho as diferentes funções aparece a seguir:

B.HL	aplicações
4-6	emulsionantes A/O
7-9	agentes umectantes
8-18	emulsionantes O/A
13-15	detergentes
10-18	solubilizantes

Uma outra maneira de calcularmos o EHL do tenso-ativo é:

$$BHL = 7 + 11,7 \log (M_H/M_L)$$

onde  $M_H$  e  $M_L$  são respectivamente os pesos moleculares dos grupos hidrofílicos e lipofílicos.

Um outro sistema, proposto por J.T.Davies, na edição de Proc.Inter.Cong.Surface Activity, para calcularmos o EHL é baseado na seguinte equação:

$$BHL = 7 + \sum H + \sum L$$

O H ou L nos quantiza a contribuição dos vários grupos orgânicos no balanço hidrófilo/lipófilo quando presentes na molécula de surfactantes.

<u>Grupo Hidrófilo</u>		<u>Grupo Lipófilo</u>	
Grupo H		Grupo L	
NaSO <sub>4</sub> -	38,70	-CH-	-0,475
- COOK	21,1	-CH <sub>2</sub> -	-0,475
- COONa	19,1	-CH <sub>3</sub> -	-0,475
- COOH	2,1	=CH-	-0,475
- OH (livre)	1,9		
- O -	1,3		
 <u>Grupo Hidrófilo</u>		 <u>Grupo Derivados</u>	
N (terciária)	9,4	-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O)-	0,33
Ester (no sorbitan)	6,9		
Ester (livre)	2,4		
-OH (no sorbitan)	0,5	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-	0,15

Calcular o BHL do ácido oléico e do lauril sulfato de sódio.

$$\text{BHL} = 7 + \sum H + \sum L$$

$$\text{BHL (ác. oléico } C_{18}H_{35}OOH) = 7 + 2,1 + (18 \times -0,475) = 0,55$$

$$\text{BHL (laurilsulfato } C_{12}H_{25}-O-SO_3Na) = 7 + 39 + (12 \times -0,475) = 40,3$$

Um rápido procedimento para se determinar o BHL é a determinação do calor de hidratação ( $\Delta H$ ), e tira-se por:

$$\text{HL} = 0,42 + \Delta H + 7,5$$

Como o BHL é uma propriedade aditiva temos que uma mistura de emulsionantes tem seu balanço hidrofílico/lipófilo calculado por:

$$\% (A) = \frac{(100 (x - \text{BHL (B)}))}{\text{BHL (A)} - \text{BHL (B)}}$$

$$\% (B) = 100 - \% (A)$$

sendo s o BHL requerido.

Devemos entender que cada sistema (por exemplo, um pigmento) tem um BHL requerido para obtermos uma utilização ideal de suas propriedades.

#### Referência Bibliográfica

Manual da Atlas Indústrias Químicas S.A.

## APÊNDICE B

Tab. B.1. Aspecto da espuma obtida insuflando-se ar em amostras de 50 ml de cada uma das soluções de dodecil benzeno sulfonato de sódio (NADBS).

conc. (molar)	descrição
$10^{-6}$	não formou espuma
$10^{-5}$	algumas borbulhas de tamanhos irregulares, espaçadas e localizadas próximo à parede do bēquer.
$10^{-4}$	um colar de bolhas irregulares próximas à parede do bēquer, descontínuo.
$10^{-3}$	grande capacidade de formar espuma, inclusível estável e abundante.
$10^{-2}$	maior capacidade de formação de espuma, grande estabilidade e quantidade.

Tab. B.2. Aspecto da espuma obtida com amostras do tensoativo não iônico (50 ml de cada uma das soluções).

conc. (molar)	descrição
$10^{-5}$	não formou espuma
$10^{-4}$	algumas bolhas irregulares próximas às paredes do bēquer.
$10^{-3}$	um colar de bolhas em quantidade maior que no caso anterior, boa estabilidade devido ao tamanho menor das bolhas.
$10^{-2}$	colar de bolhas mais irregular, inclusive com algumas bolhas grandes, porém, estável.
$10^{-1}$	espuma alta, com grande ruptura devido ao maior tamanho das bolhas.

Para se verificar o comportamento da espuma obtida com os dois tensoativos, utilizou-se 50 ml da solução do aniônico a uma certa concentração e a esta amostra foram adicionadas quantidades crescentes de solução do não iônico de concentração  $10^{-2}$  ou  $10^{-3}$  M, conforme o necessário. Desta forma a concentração do aniônico bem como a do não iônico variaram simultaneamente. Portanto, apresentou-se as concentrações do aniônico e não iônico a partir das quais não se obteve modificação no aspecto da espuma.

Tabela B.3 Aspecto da espuma obtida com soluções do detergente aniônico dodecil benzeno sulfonato de sódio e não iônico.

conc. det. aniônico (Molar)	conc. det. não iônico (Molar)	aspecto da espuma
$3,7 \times 10^{-6}$	$7,4 \times 10^{-5}$	A adição do tensoativo não iônico até a concentração de $7,4 \times 10^{-5}$ M melhorou a espuma. A partir daí não houve melhora com o aumento desta concentração.
$7,0 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-4}$	Até atingir-se esta concentração do não iônico houve melhora progressiva na espuma. Aumentando-se esta concentração para $1,4 \times 10^{-4}$ M não se notou nenhuma alteração na aparência da mesma.
$8,5 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-4}$	À medida que a concentração do tensoativo não iônico foi aumentando houve progresso constante no aspecto e formação da espuma. A partir daí, a presença do não iônico em concentração maior não provocou nenhuma alteração visível.

conc. det. aniônico (Molar)	conc. det. não iônico (Molar)	aspecto da espuma
$1,6 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-4}$	Nesta concentração do não iônico pareceu haver o máximo de melhora na espumicidade e estabilidade do sistema.
$3,1 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-4}$	Espuma mais estável.
$5,8 \times 10^{-5}$	$3,8 \times 10^{-4}$	Espuma estável.
$7,8 \times 10^{-5}$	$3,8 \times 10^{-4}$	Formação de uma espuma alta.
$1,0 \times 10^{-4}$	$9,9 \times 10^{-5}$	Nesta concentração, a espuma além de abundante começou a tornar-se rígida. Aumentando-se a concentração do não iônico para $1,4 \times 10^{-4} M$ obteve-se uma espuma estável, rígida e muito mais alta.
$2,0 \times 10^{-4}$	$7,9 \times 10^{-5}$	Para este par de concentrações o sistema apresentou espuma estável. Aumentando-se a concentração do não iônico não houve modificação aparente.
$4,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-5}$	A presença do não iônico na concentração de $2,0 \times 10^{-5} M$ já produziu espuma rígida que se tornou mais rígida ainda para $4,0 \times 10^{-5} M$ de não iônico.
$6,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-5}$	A solução do aniônico a esta concentração já produziu espuma abundante. Com a presença do não iônico na concentração de $2,0 \times 10^{-5} M$ a espuma tornou-se muito mais estável, rígida e difícil de ser rompida.
$8,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-5}$	O detergente aniônico sozinho, nesta concentração já é altamente espumígeno. A presença do não iônico em concentração menor que $2,0 \times 10^{-5} M$ já tornou a espuma altamente rígida.

## APÊNDICE C

## C.1 DETERMINAÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA EM QUE SE DEU O MÁXIMO DE ABSORÇÃO

Para de determinar o comprimento de onda em que se faria a leitura de absorbância para cada um dos tensoativos, procedeu-se a leitura de absorbância em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ) para uma dada concentração.

TABELA C.1. Dados de Absorbância (A) em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ) para as soluções  $10^{-3}$ M e  $5 \times 10^{-4}$ M do alquil benzeno sulfonato de sódio e não iônico, respectivamente.

ABS Na		Não iônico	
$\lambda$ (nm)	A	$\lambda$ (nm)	A
230	-	220	-
240	0,691	230	-
250	0,386	240	0,696
260°	0,434	250	0,498
270	0,286	255	0,506
275	0,157	265	0,618
280	0,056	270	0,723
285	0,025	280	0,824
295	0,013	285	0,717
305	0,010	295	0,370

O dodecilbenzeno sulfonato de sódio teve seu pico de absorção a 224nm, de acordo com o espectro de absorção apresenta

do na figura 3.1.

Como se pode observar da tabela 3.1. o pico de absorção para o alquil benzeno sulfonato de sódio foi de 260nm enquanto que para o não iônico foi de 275nm.

C.2 Curvas padrão para os tensoativos.

Os ensaios apresentados na tabela 5.1. tiveram a concentração calculada pela curva padrão dada na tabela C.2.

TABELA C.2. Dados de absorvância em função da concentração para o NaDBS e o não iônico a 224 e 275nm respectivamente.

NaDBS		Não iônico	
conc. (M)	A	conc. (M)	A
$4 \times 10^{-6}$	0,064	$1 \times 10^{-6}$	0,012
$8 \times 10^{-6}$	0,132	$4 \times 10^{-6}$	0,030
$1 \times 10^{-5}$	0,142	$8 \times 10^{-6}$	0,054
$2 \times 10^{-5}$	0,308	$1 \times 10^{-5}$	0,068
$4 \times 10^{-5}$	0,618	$2 \times 10^{-5}$	0,128
$6 \times 10^{-5}$	0,93	$4 \times 10^{-5}$	0,262
		$6 \times 10^{-5}$	0,472
		$8 \times 10^{-5}$	0,682
		$1 \times 10^{-4}$	0,87

A equação para absorvância em função da concentração foi obtida por regressão linear:

$$A_{\text{NaDBS}} = 1,55 \times 10^4 C - 0,001$$

$$A_{\text{não iônico}} = 8,65 \times 10^3 C - 0,024$$

Os ensaios apresentados na tabela 5.3. tiveram a concentração calculada pela curva padrão dada na tabela 3.3.

Tabela C.3 Curva padrão para o NaDBS e o não iônico  
(a 275 e 224 nm).

NaDBS		Não iônico		
conc. (M)	A	conc. (M)	A <sub>275*</sub>	A <sub>224*</sub>
1x10 <sup>-5</sup>	0,018	4x10 <sup>-6</sup>	0,006	-
2x10 <sup>-5</sup>	0,221	4x10 <sup>-5</sup>	0,049	0,327
4x10 <sup>-5</sup>	0,445	6x10 <sup>-5</sup>	0,089	0,487
		8x10 <sup>-5</sup>	0,127	0,652
		2x10 <sup>-4</sup>	0,308	-

\* O sub-índice indica em que comprimento de onda foi lida a absorbância.

Para o não iônico:

$$A_{275} = 1,56 \times 10^3 C - 0,004$$

$$A_{224} = 8,12 \times 10^3 C + 0,001$$

Para o NaDBS:

$$A = 1,12 \times 10^4 C - 0,004$$

O espectro de absorção do não iônico mostrou que ele também absorve radiação a 224nm, o que poderia trazer erros no cálculo da concentração do NaDBS. No entanto, algumas medidas de absorbância feitas em soluções onde o NaDBS e o não iônico estivessem presentes em concentração conhecida mostraram que as absorbâncias foram aditivas a 224nm enquanto que a 275nm só o não iônico absorveu radiação.

Para o ABS, também procedeu-se à realização da curva padrão no seu pico de absorção. No entanto, ficou evidente pelos respectivos espectros de absorção que o ABS também absorveu

radiação a 275nm enquanto que o não iônico também o fez a 260nm.

Tabela C.4 Dados de absorvância x concentração para o alquil benzeno sulfonato de sódio e o não iônico a 260 e 275nm.

NaDBS			Não iônico	
conc. (M)	A <sub>260</sub>	A <sub>275</sub>	conc. (M)	A <sub>260</sub>
5x10 <sup>-4</sup>	0,218	0,082	2x10 <sup>-5</sup>	0,010
8x10 <sup>-4</sup>	0,346	0,126	5x10 <sup>-5</sup>	0,031
1x10 <sup>-3</sup>	0,433	0,156	2x10 <sup>-4</sup>	0,205
2x10 <sup>-3</sup>	0,872	0,323	5x10 <sup>-4</sup>	0,550

Para o NaABS:

$$A_{275} = 1,62 \times 10^2 C - 0,002$$

$$A_{260} = 4,80 \times 10^2 C - 0,034$$

Para o não iônico:

$$A_{260} = 1,14 \times 10^3 C - 0,020$$

Para se calcular a concentração do NaABS e não iônico nos ensaios de fracionamento apresentados na tabela 5.5. utilizou-se de duas equações, que produziram resultados incoerentes. Isto indicou que as absorvâncias não eram aditivas. Um pequeno trabalho experimental realizado pareceu confirmar este fato. Não nos ativemos mais neste aspecto porque não era o objetivo do trabalho. Procurou-se então obter as concentrações do alquil benzeno sulfonato de sódio e do não iônico através do balanço de massa para cada um deles, e assumindo que não houve perdas. Isto felizmente foi possível já que a solução residual pareceu conter um ou outro tensoativo como sucedeu com o sistema NaDBS + não iô

nico. Como os dados de absorvância obtidos não foram totalmente utilizados serão apresentados neste Apêndice.

C.3 VALORES DAS ABSORBÂNCIAS PARA OS ENSAIOS APRESENTADOS NA TABELA 5.5.

Os ensaios de fracionamento por espuma com o alquil benzeno sulfonato de sódio e o não iônico tiveram o espumado coletado em duas frações: a primeira coletada durante os cinco minutos iniciais, chamada  $E_1$  e a segunda foi o restante do espumado,  $E_2$ .

TABELA 3.5. Valores das abosorbâncias para os ensaios de fracionamento por espuma do alquil benzeno sulfonato de sódio e o não iônico.

Nº ensaio	solução residual		$E_1$		$E_2$	
	$A_{260}$	$A_{275}$	$A_{260}$	$A_{275}$	$A_{260}$	$A_{275}$
1	0	0	0,816	0,914	0,600	0,771
2	0	0	0,655	0,784	0,822	0,883 (diluição 2x)
3	0,006	0,003	0,662	0,848	0,449	0,625 (diluição 2x)
4	0,007	0,005	-	-	0,289	0,559 (diluição 2x)
5	0,007	0,005	0,420	0,521	0,558	0,914 (diluição 2x)
6	0,005	0,001	0,331	0,495	0,748	0,943
7	0,015	0,009	0,299	0,333	0,163	0,150
8	0,029	0,008	0,239	0,261	0,162	0,135

Tabela C.6 Valores dos volumes do espumado 1 e 2 dos ensaios de fracionamento por espuma do alquil benzeno sulfonato de sódio e o não iônico.

ensaio	volume/ml	
	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>
1	38,0	6,0
2	15,2	16,6
3	15,2	80,0
4	32,0	95,0
5	13,6	6,0
6	19,0	12,5
7	110,0	43,0
8	$1,40 \times 10^2$	$4,25 \times 10^2$

### APENDICE D

Este apêndice contém as medidas de tensão superficial que não foram utilizados no capítulo 6.

Tabela D.1 Medida de tensão superficial x concentração para o tensoativo não iônico.

conc./molar	tensão superficial média/(dinas/cm)
$4 \times 10^{-6}$	52,2
$8 \times 10^{-6}$	46,4
$1 \times 10^{-5}$	42,8
$2 \times 10^{-5}$	36,3
$4 \times 10^{-5}$	32,0
$6 \times 10^{-5}$	31,2
$8 \times 10^{-5}$	31,0
$1 \times 10^{-4}$	31,1
$1 \times 10^{-3}$	31,0

Tabela D.2 Medida de tensão superficial x concentração para soluções de tensoativo aniônico e não iônico.

conc. aniônico molar	conc. não iônico molar	tensão superficial média/ (dinas/cm)
$6,4 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-5}$	35,0
$65, \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-5}$	35,4
$7,0 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-5}$	40,3
$8,0 \times 10^{-6}$	0	66,9
$8,3 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-5}$	35,7

$8,5 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-5}$	36,9
$9,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$	42,3
$9,5 \times 10^{-6}$	$5,4 \times 10^{-6}$	46,5
$1,7 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-5}$	36,8
$1,7 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-5}$	36,3
$1,7 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	39,4
$3,1 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-5}$	35,5
$3,2 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-5}$	36,1
$3,6 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	38,0
$7,2 \times 10^{-5}$	$9,3 \times 10^{-6}$	36,2
$7,3 \times 10^{-5}$	$8,1 \times 10^{-6}$	36,3
$7,5 \times 10^{-5}$	$6,7 \times 10^{-6}$	38,6
$7,6 \times 10^{-5}$	$5,4 \times 10^{-6}$	39,6
$9,3 \times 10^{-5}$	$6,7 \times 10^{-6}$	35,0
$9,5 \times 10^{-5}$	$5,4 \times 10^{-6}$	38,2
$1,9 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-6}$	37,1
$1,9 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-6}$	36,5
$3,9 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-6}$	40,5
$3,9 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-6}$	39,1
$7,9 \times 10^{-4}$	$8,5 \times 10^{-7}$	37,5
$9,9 \times 10^{-4}$	$5,7 \times 10^{-7}$	39,4
$3,7 \times 10^{-6}$	$7,9 \times 10^{-5}$	31,6
$3,8 \times 10^{-6}$	$4,1 \times 10^{-5}$	32,6
$3,8 \times 10^{-6}$	$5,4 \times 10^{-5}$	31,6
$3,9 \times 10^{-6}$	$2,8 \times 10^{-5}$	35,6
$3,9 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-5}$	41,8
$6,9 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-4}$	32,8
$7,3 \times 10^{-6}$	$9,1 \times 10^{-5}$	32,8
$7,5 \times 10^{-6}$	$6,7 \times 10^{-5}$	33,2
$7,6 \times 10^{-6}$	$5,4 \times 10^{-5}$	33,6

$7,7 \times 10^{-6}$	$4,1 \times 10^{-5}$	34,7
$7,8 \times 10^{-6}$	$2,8 \times 10^{-5}$	39,0
$8,1 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-4}$	32,6
$8,5 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-4}$	32,2
$9,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-4}$	32,8
$9,1 \times 10^{-6}$	$9,1 \times 10^{-5}$	32,7
$9,2 \times 10^{-6}$	$7,9 \times 10^{-5}$	33,3
$9,5 \times 10^{-6}$	$5,4 \times 10^{-5}$	34,3
$1,8 \times 10^{-5}$	$7,9 \times 10^{-5}$	33,2
$1,9 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$	43,3
$1,9 \times 10^{-5}$	$2,8 \times 10^{-5}$	37,2
$1,9 \times 10^{-5}$	$4,1 \times 10^{-5}$	34,4
$1,9 \times 10^{-5}$	$5,4 \times 10^{-5}$	34,2
$1,9 \times 10^{-5}$	$6,7 \times 10^{-5}$	33,3
$3,6 \times 10^{-5}$	$9,1 \times 10^{-5}$	35,0
$3,7 \times 10^{-5}$	$6,7 \times 10^{-5}$	35,2
$3,8 \times 10^{-5}$	$4,1 \times 10^{-5}$	36,5
$3,9 \times 10^{-5}$	$2,8 \times 10^{-5}$	38,7
$5,8 \times 10^{-5}$	$2,8 \times 10^{-5}$	33,0
$5,8 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-5}$	32,7
$5,8 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{-5}$	32,5
$7,8 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-5}$	32,5
$7,8 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-5}$	32,5
$9,9 \times 10^{-5}$	$8,5 \times 10^{-5}$	32,4
$2,0 \times 10^{-4}$	$5,7 \times 10^{-5}$	33,0
$2,0 \times 10^{-4}$	$8,5 \times 10^{-5}$	32,8
$4,0 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-5}$	34,3
$4,0 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-5}$	33,1
$8,0 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-5}$	34,2
$8,0 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-5}$	32,7

$1,2 \times 10^{-6}$	$7,0 \times 10^{-6}$	44,9
$1,3 \times 10^{-6}$	$6,9 \times 10^{-6}$	44,4
$1,3 \times 10^{-6}$	$6,8 \times 10^{-6}$	44,3
$1,3 \times 10^{-6}$	$6,7 \times 10^{-6}$	45,2
$2,0 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$	46,0
$2,1 \times 10^{-6}$	$7,4 \times 10^{-6}$	39,0
$2,3 \times 10^{-6}$	$4,2 \times 10^{-6}$	47,0
$2,4 \times 10^{-6}$	$7,0 \times 10^{-6}$	40,7
$2,5 \times 10^{-6}$	$6,8 \times 10^{-6}$	40,9
$2,7 \times 10^{-6}$	$6,7 \times 10^{-6}$	42,7
$2,8 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-6}$	49,3
$3,0 \times 10^{-6}$	$6,3 \times 10^{-6}$	42,7
$3,1 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-6}$	54,3
$3,5 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-6}$	57,1
$3,7 \times 10^{-6}$	$5,3 \times 10^{-6}$	44,1
$3,9 \times 10^{-6}$	$6,1 \times 10^{-6}$	45,1
$4,1 \times 10^{-6}$	$5,9 \times 10^{-6}$	45,6
$4,4 \times 10^{-6}$	$5,6 \times 10^{-6}$	45,7
$4,7 \times 10^{-6}$	$5,3 \times 10^{-6}$	46,2
$5,1 \times 10^{-6}$	$3,6 \times 10^{-6}$	46,2
$6,4 \times 10^{-6}$	$3,6 \times 10^{-6}$	50,2
$2,3 \times 10^{-5}$	$4,2 \times 10^{-6}$	43,7
$2,5 \times 10^{-5}$	$3,6 \times 10^{-6}$	44,5
$2,8 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-6}$	45,0
$6,7 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-6}$	42,4
$6,8 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-6}$	41,4
$7,0 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-6}$	46,2
$8,5 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-6}$	40,7
$9,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-6}$	43,7
$9,2 \times 10^{-5}$	$7,9 \times 10^{-7}$	47,9

$9,5 \times 10^{-5}$	$5,4 \times 10^{-7}$	47,6
$3,8 \times 10^{-4}$	$5,4 \times 10^{-7}$	40,6
$3,8 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-7}$	40,8
$3,9 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-7}$	42,7
$7,8 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-7}$	39,6
$7,9 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-7}$	39,1