

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

Cidade Universitária "Prof. Zeferino Vaz"
Barão Geraldo - Campinas - S. Paulo - Brasil
Caixa Postal 6154 - CEP 13083

DRENAGEM DE ESPUMAS GÁS-LÍQUIDO
NA PRESENÇA DE CAMPO ELÉTRICO CC

Maria Elisabete Darbello Zaniquelli

Tese de Doutorado

1987

Orientador : Prof. Dr. Fernando Galenbeck

*"Este exemplar corresponde a redação final da tese
defendida por Maria Elisabete Darbello Zaniquelli e
Aprovado pela Comissão Julgadora."*

Campinas, 23 de junho de 1987.

Fernando Galenbeck

Banca Examinadora

Prof.Dr.Fernando Galebeck (Presidente)

Prof.Dr.Marco Antonio G. Cecchini

Prof.Dr.Gaspar Gonzalez Suplentes:

Prof.Dr.Pedro O.Volpe Prof.Dr.Fred Fujiwara

Profa.Dra.Ines Joekes Prof.Dr.Francisco B.T.Pessine

Data da Defesa de Tese : 03.06.1987

Classif.	T
Autor	Zib d
V.	Ex.
Tombo BC/	8015
BC	

CM-00038548-2

Ao Badeco

e à Lívia

por estarmos juntos

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Fernando Galebeck pela sugestão do trabalho, constante incentivo e valiosas discussões.
- A FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) - Proc. 83/0071-8 e ao CAPES (Coordenação do Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível superior) pela ajuda financeira.
- Ao Departamento de Química da F.F.C.L. de Ribeirão Preto - USP pela dispensa de minhas atividades didáticas durante o 1o. semestre de 1985 e pela impressão desta tese.
- Aos professores José Ricardo, Wagner, Garla e Glaico pela concessão do uso da impressora.
- Aos amigos do Laboratório de Físico-Química de Superfícies e Colóides : Adley, Anita, Lucho, Lúcia, Suzana, Carminha, Alfredo, Célia, Ricardo, Pompeu, Edu, Marcelo, Mariette, Júlio, Jacinta, Evoke, Maria do Carmo, Ines, Miguel, Cecília, Fátima, Leda, pelos bons momentos e maus pedaços.
- A André Brandão pela sua valiosa ajuda.
- A L. Baptistela, Jorge e Antonio Carlos pelos serviços de oficina mecânica.
- Ao Srs. Cícero, Carlos e Fontana pelos serviços de vidraria.
- Ao Sr. Luiz Trajano pelos serviços de marcenaria.
- A Marcos pelos desenhos.
- A Roberto, Marcos e Carlos (FFCL-Rib.Preto) - Ana, Eliette, Dirce e Eliane (UNICAMP-IQ) pelos serviços gerais de secretaria.
- A Laurindo (UNICAMP-IQ) e Srs. Sidney e Dias (FFCL-Rib.Preto) pelos serviços xerográfico e de encadernação.

-ÍNDICE-

	Página
Agradecimentos	iii
Lista de Tabelas	viii
Lista de Figuras	x
Resumo	xiii
Abstracts	xiv
1. Introdução e Objetivos	01
2. Espumas	03
2.1. Estrutura e Morfologia	03
2.2. Estabilidade Termodinâmica e Cinética	08
2.3. Agentes Espumantes e Adsorção na Interface Líquido-Gás	09
2.4. Filmes Superficiais	13
2.4.1. Pressão Superficial	16
2.4.2. Potencial Superficial	17
2.4.3. Estados de Filmes Superficiais	19
2.4.4. Viscosidade Superficial	21
2.4.5. Monocamadas de Tensoativos	24
2.4.6. Monocamadas contendo Proteínas	29
2.5. Filmes Individuais de Espuma e Forças que agem sobre sua Superfície ..	32
2.5.1. Pressão de van der Waals	34
2.5.2. Pressão devido a Dupla Camada Elétrica	35
2.6. Adelgaçamento de Filmes de Espuma	37
2.6.1. Determinação de Espessura de Filmes Delgados	40
2.6.2. Classificação de Filmes quanto a Velocidade de Drenagem	41
2.6.3. Ruptura de Filmes Delgados	45

	Página
2.7. Elasticidade Superficial	46
2.8. Formação, Drenagem e Estabilidade de Espumas	51
2.8.1. Formação de Espumas	51
2.8.2. Drenagem de Espumas	53
2.8.3. Permeação de Gases através das Lamelas	63
2.8.4. Métodos e Parâmetros definidos para medir Estabilidade de Espumas	65
2.8.5. Desestabilização de Espumas	69
3. Propriedades Elétricas e Eletrocinéticas de Espumas	73
3.1. Estrutura de Dupla Camada Elétrica em Filmes de Espuma	73
3.2. Eletroosmose e Coeficiente Eletroosmótico	76
3.2.1. Eletroosmose sob o Aspecto da Termodinâmica de Processos Irreversíveis	76
3.2.2. Eletroosmose - Teoria Clássica	81
3.3. Condutância Superficial	83
3.4. Medidas de Parâmetros Eletrocinéticos em Interfaces Líquido-Gás	84
3.4.1. Estudos sobre Bolhas	85
3.4.2. Estudos sobre Espumas e Filmes	88
4. Parte Experimental e Resultados	91
A. Reagentes	91
B. Montagens Experimentais e Resultados	92
4.1. Drenagem de Filmes Individuais de Espuma	93
4.1.1. Montagem Experimental	93
4.1.2. Procedimento	93
4.1.3. Sistemas Estudados	94
4.1.4. Observações Preliminares	94

	Página
4.1.5. Resultados	95
4.2. Drenagem de Espumas sob a ação de Campo Elétrico aplicado paralelamente ao Campo Gravitacional	98
4.2.1. Montagem Experimental	98
4.2.2. Procedimento	99
4.2.3. Sistemas Estudados	100
4.2.4. Resultados Preliminares	101
4.2.5. Resultados	102
4.3. Drenagem de Espumas sob a ação de Campo Elétrico aplicado perpendicularmente ao campo gravitacional	107
4.3.1. Montagem Experimental	107
4.3.1.1. Cuba para Aplicação de Campo Elétrico a Espumas	107
4.3.1.1. Preparação da Espuma	108
4.3.2. Procedimento	109
4.3.3. Sistemas Estudados	110
4.3.4. Observações Preliminares	110
4.3.5. Montagem do Eletrodo de Platina	113
4.3.6. Resultados	114
4.3.6.1. Espumas estabilizadas por um único componente	114
4.3.6.2. Espumas estabilizadas por mais que um componente	119
4.3.6.2.1. Espumas estabilizadas por (SDS + Álcoois) ..	119
4.3.6.2.2. Espumas estabilizadas por (SDS + Proteína)..	121
4.4. Efeito do Campo Elétrico sobre o Raio de Curvatura na Interface Líquido-gás	125
4.4.1. Antecedentes	125
4.4.2. Montagem Experimental	126
4.4.3. Resultados	126

	Página
5. Discussão	128
5.1. Aspectos Gerais	128
5.2. Eletrosmose em Espumas - Aproximações Utilizadas	131
5.3. Potenciais Eletrocinéticos em Espumas	138
5.4. Coeficientes de Permeabilidade Eletrosmótica e Potenciais Eletrocinéticos de Espumas	140
5.4.1. Espumas estabilizadas por SDS	140
5.4.2. Espumas estabilizadas por (SDS + Álcoois)	145
5.4.3. Espumas estabilizadas por (SDS + Proteína)	146
5.4.4. Velocidade Eletrosmótica a partir dos Experimentos com Campo Elétrico Paralelo	147
6. Conclusões	149
7. Perspectivas	150
Apêndice 1	152
Apêndice 2	154
Abreviações e Símbolos Utilizados	155
Referências	157

LISTA DE TABELAS

No.	Pagina
2.1 Viscosidade Superficial, ponto de escoamento superficial e estabilidade de espumas preparadas com SDS e SDS + LOH	28
2.2 Estabilidade de espumas estabilizadas por soluções que produzem diferentes tipos de filmes	39
2.3 Exemplos de anti-espumantes e aplicações típicas	71
3.1 Dados eletrocínéticos sobre bolhas de ar obtidos através do método do cilindro em rotação	86
4.1.1 Medidas de tempo de ruptura de filmes individuais de espumas preparadas a partir de soluções de SDS, CTAB e TRITON X-100	95
4.1.2 Medidas de tempo de ruptura de filmes formados a partir de solução de SDS, para diversos valores de tensão elétrica aplicada	96
4.3.1 Observações sobre o comportamento de espumas produzidas a partir de solução de SDS quando submetidas a campo elétrico \perp ao campo gravitacional .	111
4.3.2 Idem, para espumas preparadas a partir de solução de CTAB	112
4.3.3 Volumes drenados nos compartimentos catódico e anódico, quando espumas preparadas a partir de solução de SDS são submetidas a vários valores de campo elétrico cc	115
4.3.4 Idem, para espumas preparadas a partir de solução de CTAB	117
4.3.5 Idem, para espumas preparadas a partir de soluções de SDS mais álcoois .	120
4.3.6 Formação de espuma em sistema binário : detergente mais proteína	122
4.3.7 Volumes drenados nos compartimentos catódico e anódico quando espumas estabilizadas por (detergente+proteína) são submetidas a $\vec{E} \perp \vec{g}$	12
5.1 Aumento da viscosidade devido ao efeito eletroviscoso primário em poros finos	130
5.4.1 Coeficientes de Permeabilidade Eletrosmótica médios aparente para espumas preparadas a partir de solução de SDS $5,3 \times 10^{-3} M$. Tensão Elétrica: 100, 200, 300 e 400 V cc. Distância entre eletrodos: 6,7,3 e 9,0 cm	141
5.4.2 Idem para tensão de 200 V cc. Separação entre eletrodos: 6; 7,3 e 9,0 cm	141
5.4.3 Corrente elétrica e resistividade por unidade de área para espumas preparadas a partir de solução de SDS $5,3 \times 10^{-3} M$ em diversos estágios de drenagem	142

No.	Pagina
5.4.4 Potenciais zeta em interfaces líquido-gás constituídas de SDS e SDS + LOH	144
5.4.5 Coeficientes eletroosmóticos médios aparente para espumas preparadas a partir de solução de SDS mais álcoois	145
5.4.6 Comparação dos valores médios de $\bar{\beta}_{ap}$ obtidos a partir de espumas preparadas com SDS e SDS mais álcoois	146
5.4.7 $\bar{\beta}_{ap}$ para espumas preparadas a partir de solução de SDS e ovoalbumina	146
5.4.8 Condutividade elétrica e viscosidade de soluções utilizadas no preparo das espumas	147

LISTA DE FIGURAS

No.	Página
2.1	03
2.2	04
2.3	12
2.4	16
2.5	19
2.6	25
2.7	27
2.8	29
2.9	32
2.10	36
2.11	37
2.12	47
2.13	48
2.14	56
2.15	61
2.16	72
3.1	74
3.2	81
3.3	81
3.4	89
3.5	90

No.	Página
4.1 Armação em vidro e platina para formação de filmes de tensoativos, com cela em acrílico para proteção e observação dos filmes	93
4.2 Coluna de vidro para aplicação de campo elétrico paralelamente ao campo gravitacional	98
4.3 Montagens utilizadas para aplicação de $E // g$	99
4.4 Curvas de condutância elétrica versus tempo para espumas drenadas espontaneamente e para espumas drenadas sob tensão elétrica de 200 V ac ...	102
4.5 Curva de condutância elétrica versus tempo para espuma submetida a ação de campo elétrico cc	102
4.6 Razão entre os volumes de líquido na espuma para o caso em que tensão foi aplicada a uma região da espuma acima da região amostrada e outro em que se permitiu drenagem espontânea da espuma	103
4.7. Escoamento de líquido através dos canais de Plateau de uma coluna vertical de espuma	104
4.8 Curvas de condutância elétrica versus tempo com registro simultâneo a aplicação de tensão cc a espuma e registro feito após a tensão ter sido desligada	106
4.9 Cuba em acrílico para aplicação de campo elétrico perpendicular ao campo gravitacional	107
4.10 Esquema da montagem experimental utilizada para aplicação de campo elétrico horizontal	109
4.11 Eletrodos utilizados na montagem da Figura 4.10	110
4.12 Variação da temperatura na espuma nas proximidades do cátodo, em função do tempo, quando 400 V cc foram aplicados a espumas	113
4.13 Montagem do eletrodo de Pt, protegido com membrana de celofane	113
4.14 Corrente elétrica na espuma em função do tempo; campo elétrico horizontal. Espumas preparadas com solução de SDS $5,3 \times 10^{-3}M$	114
4.15 Inclinações das curvas apresentadas na Figura 4.14, como função da tensão elétrica cc	115
4.16 Razão entre os volumes drenados ($V-/V+$) versus tensão elétrica cc	116
4.17 Esquema do transporte horizontal de líquido pela aplicação de campo elétrico a espuma	118

No.	Página
4.18	Corrente elétrica na espuma em função do tempo para espumas estabilizadas por SDS mais álcoois de cadeia intermediária 119
4.19	Corrente elétrica na espuma em função do tempo para espumas estabilizadas por (SDS mais proteína) e (Triton X-100 + proteína) 124
4.20	Esquema da montagem experimental utilizada para verificar alterações na interface líquido-gás submetida a campo elétrico cc 126
4.21	Bolha formada em solução de tensoativo aniônico submetida a campo elétrico cc 127
5.1	Influência do campo gravitacional sobre o transporte horizontal de líquido na espuma 143
A1.1	Variação na área de uma superfície curva, provocada por deslocamento perpendicular a ela própria 152
A2.1	Tensão superficial versus concentração para SDS. Medidas realizadas utilizando método da gota pendente 154

RESUMO

Este trabalho mostra que a drenagem de espumas gás-líquido é afetada por campos elétricos, na faixa de 10 a 70 Vcc.cm⁻¹. As espumas estudadas foram preparadas por agitação de soluções aquosas dos detergentes: laurilsulfato de sódio (SDS), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e (TRITON X-100) que é um éter de mono [p-1,1,3,3 tetrametil-butil fenil poli(etileno glicol)]. Foram também estudadas espumas contendo aditivos: n-octanol, n-butanol, ovoalbumina, cloreto de sódio. A drenagem das espumas foi acompanhada por medidas volumétricas e de condutância elétrica, em dois aparelhos construídos para essa finalidade: em um deles, o campo elétrico é paralelo à gravidade e no outro é perpendicular. Nos dois casos foi observada a modificação do padrão de drenagem da espuma, causada pelo campo elétrico e que aumenta com o valor do campo aplicado. Foram também realizados experimentos com filmes de soluções de detergentes, verificando-se que seu tempo de ruptura diminui sob a ação de campo elétrico.

Os efeitos observados foram analisados como sendo de natureza eletrosmótica. Para tratá-los foi obtida uma forma modificada da equação de Smoluchowski, que considera variações de pressão nas lamelas da espuma e nos raios de curvatura dos canais de Plateau, associadas às variações de tensão interfacial de ponto a ponto do filme. O uso desta equação exige grandezas que não são disponíveis. Usando-se a forma original da equação e os dados experimentais de transferência de massa e de carga elétrica foi determinado o coeficiente eletrosmótico de espumas estabilizadas por SDS $5,3 \times 10^{-3} M$, que é igual a $-(3,4 \pm 0,5) \times 10^{-6} m^3 C^{-1}$. Usando-se este valor resulta, para o potencial eletrocinético na interface líquido-gás, o valor de -162 mV.

ABSTRACTS

Air-liquid foam drainage is affected by electric dc fields in the range of $10 - 70 \text{ V.cm}^{-1}$. Foams were prepared by stirring aqueous surfactant solutions. Sodium lauryl sulfate (SDS), cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), [p-1,1,3,3 tetramethyl-butyl] phenyl poly(ethylenglycol) ether (TRITON X-100) were the surfactants used. Detergent foams containing: 1-octanol, 1-butanol, ovoalbumin and sodium chloride were also studied. Foam drainage was monitored by volumetric and conductometric measurements. Two different experimental setups were used: in the first, the electric field is parallel to the gravitational field while in the second both fields are perpendicular. Foam drainage pattern modifications were observed in the presence of dc fields, when both setups were utilized. Electrical field effect upon individual detergent films was also examined: it was found that dc fields decrease film rupture times.

The effects observed were discussed in terms of electroosmotic liquid mass transfer in foams. The classical Smoluchowski equation for electroosmosis in capillaries was modified to account for the pressure variation that arises in foam films due to surface tension gradients at the films and the consequent changes in Plateau's border curvatures. The apparent average electroosmotic coefficient was determined: $-(3.4 \pm 0.5) \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{C}^{-1}$ for a foam prepared with $5.3 \times 10^{-3} \text{ M}$ SDS solution. The electrokinetic potential at the gas-liquid interface was calculated and the value of -162 mV was obtained.

1. Introdução e Objetivos

As espumas gás-líquido são sistemas coloidais e, como tais, apresentam uma área de interface elevada, que contribui positivamente para a energia livre do sistema. Elas podem ser consideradas como um agregado de bolhas: a fase contínua é formada por filmes líquidos, esféricos ou poliédricos, que aprisionam a fase dispersa gasosa.

Bolhas individuais ou filmes de espumas formados em uma armação vêm sendo estudados há muito tempo (1). Seu aspecto geometricamente perfeito e frágil e a diversidade de cores que elas exibem nos chamam atenção e nos dão prazer desde os tempos de criança, quando conseguíamos criar algo tão perfeito a partir de um simples sopro. Por outro lado, devido às suas características peculiares, esses mesmos filmes de sabão tomaram tempo de estudo de pessoas como Newton (2), ao estudar fenômenos ópticos e também serviram de ferramenta para o estudo de problemas de minimização de área em formas complexas (3) e de forças capilares.

Na química de colóides e de superfícies, filmes líquidos servem de modelo no estudo de transições de fase em monocamadas (4), de forças de repulsão devidas a dupla camada elétrica e de atração de van der Waals (5), bem como da estruturação de solvente nas vizinhanças de uma superfície. São ainda um modelo simplificado de membranas biológicas (6).

Ao lado do interesse acadêmico, existe também o tecnológico. Nesse aspecto alguns exemplos podem ser citados: a indústria farmacêutica que se utiliza dos mesmos fundamentos aplicados à estabilização de espumas no preparo de emulsões e suspensões; a

indústria alimentícia que encontra problemas em processos de concentração, pela produção de espuma; a indústria de papel nos processos de mistura da polpa; a indústria de detergentes que se preocupa com as características espumantes de seu produto, tanto pelo aspecto comercial, como pelo ponto de vista de suas aplicações.

Existem, portanto, casos onde a formação de espuma é indesejável e, mesmo nos casos onde espumas são úteis, após sua utilização elas necessitam ser destruídas. No caso da indústria alimentícia, por exemplo, a escolha do método de destruição ou agente anti-espumante deve ser criteriosa no sentido de não ser este uma substância tóxica. Em outras situações, existe o inconveniente de, uma vez adicionado o anti-espumante, as características iniciais da mistura serem perdidas, tendo os reagentes que serem simplesmente descartados. Este é o caso de espumas formadas no processo de recuperação terciária de petróleo.

Em vista disto, além de patentes de destruição de espumas por agentes químicos, são encontrados métodos de destruição mecânicos e por radiação (7).

No presente trabalho interessa-nos verificar quais os efeitos de um campo elétrico sobre espumas gás-líquido; se a ação do campo pode desestabilizá-las e como essa ação pode manifestar-se, tentando interpretá-la à luz de modelos apropriados.

Inicialmente faremos uma introdução sobre a estrutura e estabilidade de espumas. Em seguida, abordaremos os efeitos eletrocinéticos mais relevantes, visando a compreensão da transferência de massa em espumas, associada a corrente elétrica.

2. Espumas

2.1. Estrutura e Morfologia

Uma peculiaridade das espumas é o seu baixo grau de dispersão. O tamanho das bolhas em uma espuma pode variar desde dezenas de microns a vários milímetros, com o filme líquido atingindo até dezenas de ângstrons de espessura. Portanto, a fração volumétrica do líquido na espuma é geralmente pequena e, sua densidade como um todo se aproxima mais da do gás que da do líquido; são observadas (8) densidades de aproximadamente $0,2 \text{ gcm}^{-3}$ para espumas de clara de ovo e até $0,5 \text{ gcm}^{-3}$ para espumas produzidas a partir de soluções de detergentes aniônicos.

Além das espumas poliédricas, a dispersão de um gás em um líquido de alta viscosidade ou o estágio inicial de formação de uma espuma poliédrica pode produzir bolhas de formato esférico, separadas por filmes espessos de líquido. Esse tipo de espuma recebeu a denominação de "kugelshaum" pelo alemão Manegold (9), para diferenciar das poliédricas ou "polyedershaum". Entretanto, a aproximação das bolhas provoca a deformação da forma esférica, Fig. 2.1 originando uma espuma composta de células poliédricas.

Muitos sistemas coloidais apresentam estruturas pouco definidas. Em espumas, entretanto, encontramos aspectos interessantes com relação a geometria e empacotamento de bolhas (3,10).

Quem primeiro observou sistematicamente a geometria de bolhas de sabão e enunciou sobre ela algumas regras, foi um físico belga, Joseph A.F. Plateau (9), por volta de 1860. São três as regras empíricas por ele enunciadas: primeira- filmes de sabão formados em

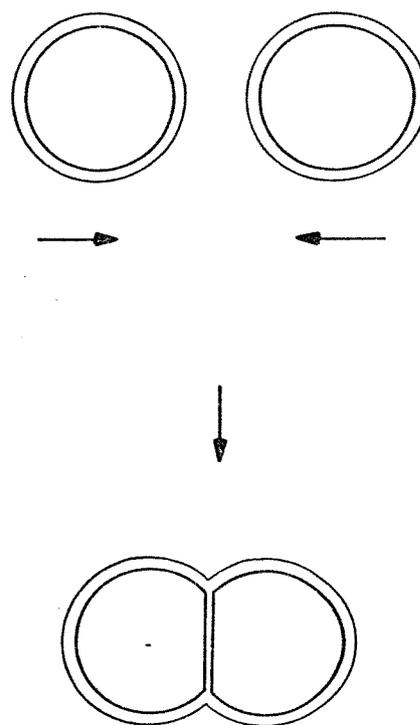


Figura 2.1 Deformação que ocorre no encontro de bolhas esféricas.

uma aração, ou bolhas de sabão unidas, consistem de superfícies ligeiramente curvas ou planas que se unem suavemente; segunda- as superfícies podem se unir de duas formas: ou três superfícies se encontram ao longo de uma linha curva ou seis superfícies, juntamente com quatro curvas, encontram-se em um vértice; terceira- os ângulos formados quando as superfícies se encontram são aproximadamente iguais. Particularmente, 120° no encontro de três superfícies e 109° no encontro de seis superfícies.

O encontro desses filamentos forma uma coluna líquida cuja seção transversal corresponde a um triângulo de faces curvas, conhecida por canal ou fronteira de Plateau (Fig.2.2), que tem como característica apresentar uma grande diferença de pressão entre as fases líquida e gasosa (Apêndice 1).

As regras acima enunciadas são empíricas, mas podem ser compreendidas considerando-se a minimização de área e, portanto, minimização de energia livre interfacial do sistema. Um sistema físico a temperatura constante e em contato com um reservatório de pressão, deve permanecer em uma dada configuração somente se não houver outra de menor energia livre, na qual ele possa ser transformado. No caso de espumas, variações de pressão são permitidas devido a difusão de gás, mas o sistema como um todo está em contato com um reservatório de pressão que é mantida constante. Para um conjunto de bolhas, as contribuições maiores são para a energia gravitacional, energia potencial do gás aprisionado nas bolhas e energia superficial. Uma análise foi feita por Bikerman (11) considerando apenas a energia interfacial, visualizando-a como seu equivalente, a tensão superficial e, nesse

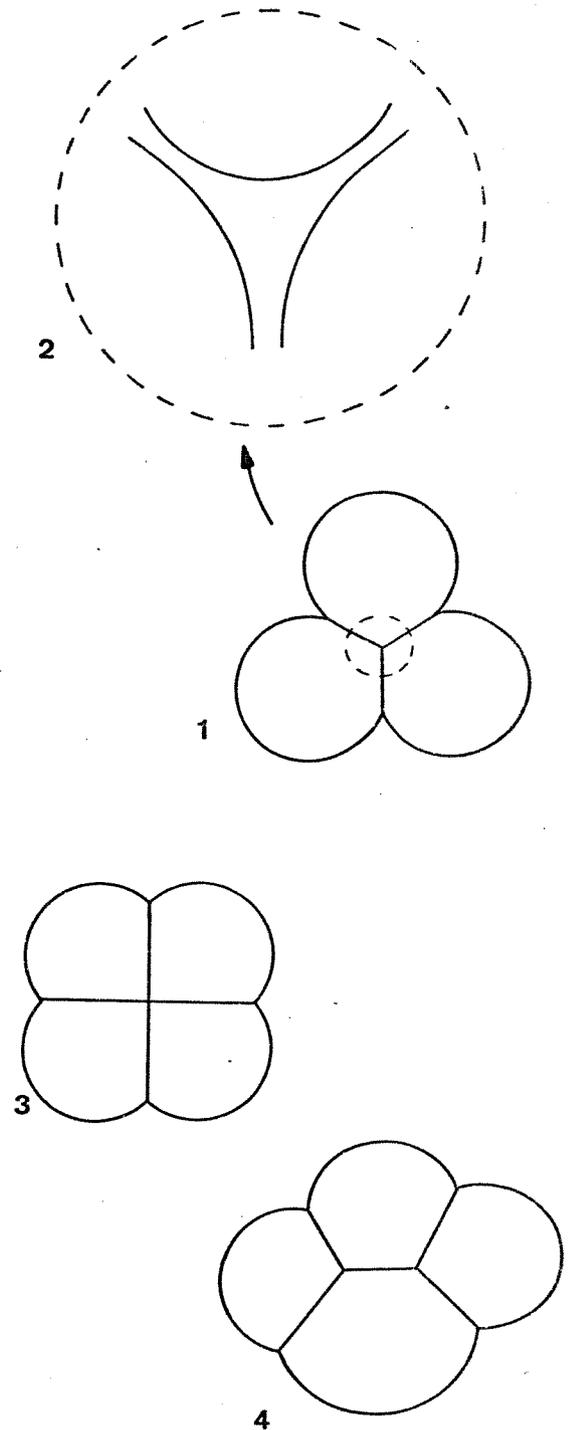


Figura 2.2 Fronteira curva na interface líquido-gás formada no encontro de três bolhas em uma espuma e, que recebe o nome de canal de Plateau (1 e 2). Equilíbrio mecânico em um conjunto de bolhas (1, 3 e 4).

caso tomando-a como uma força agindo paralelamente a superfície de cada face do filme. Para o caso de três bolhas (Fig.2.2), para que a resultante seja nula e o sistema esteja em equilíbrio mecânico, elas devem estar atuando em eixos igualmente espaçados, ou seja, 120° . O mesmo resultado seria obtido no encontro de quatro superfícies com ângulos de 90° . Nessa situação, porém, pequenas diferenças de pressão provocariam o rearranjo do sistema (Fig.2.2). Numa espuma tridimensional a situação se complica; o requerimento de ângulos de 120° e 109° é atingido aproximadamente para o dodecaedro de faces pentagonais ($116^\circ 33'$ entre as faces e 108° entre as arestas), que é a mesma forma encontrada por Bernal (12) em seu modelo geométrico para o estado líquido.

Se tivéssemos uma espuma drenada monodispersa, seriam observadas células poliédricas com este formato, porém a polidispersidade de uma espuma real leva a resultados um pouco diferentes: de fato estatisticamente (13) metade das faces observadas são pentágonos e aproximadamente 10% dos poliedros são dodecaedros. Existe uma questão apresentada por Adamson (9) sobre se realmente em espumas reais a condição de equilíbrio é satisfeita sem a necessidade de se desenvolver variações de pressão no líquido interior das lamelas; esta situação diferenciaria a drenagem de espumas em relação a filmes individuais.

Cada bolha em uma espuma comporta-se de forma análoga a um balão de borracha. A superfície da bolha sofre uma tração devido a tensão superficial e, tal qual um balão, ela comprime o ar no seu interior. No caso de bolhas, variações de tensão superficial são responsáveis por suas características elásticas. Uma espuma forma

da em um recipiente adquire seu formato: as bolhas aderem à superfície e as demais vão sofrendo um empacotamento que depende do arranjo das bolhas contíguas a superfície. Essa aderência a superfície e a necessidade de deformação das bolhas para provocar seu escoamento através de um tubo, fazem com que as viscosidades efetivas superem em até cem vezes (8) a viscosidade do líquido usado na sua preparação. Pelas características de deformabilidade e pela importância da viscosidade superficial dos filmes, as espumas embora sendo um agregado de filmes líquidos, além de adquirirem formas de recipientes, podem ser cortadas sem sofrer escoamento mantendo o formato até durante horas.

Ao lado dessas propriedades mecânicas espumas são sistemas que, conforme dissemos, podem apresentar densidades que variam bastante. O limite inferior ficando por volta de $0,003 \text{ g.cm}^{-3}$; podendo atingir até a metade da densidade do líquido. Essas variações dependem da razão entre o volume total de espuma, V_E e o volume de líquido utilizado no seu preparo, V_L , que é denominada razão de expansão, ou poder espumante. Se a densidade da espuma, ρ_E , calculada pesando-se um volume conhecido de espuma é obtida e, supondo-se que os filmes tenham a mesma densidade do líquido, ρ_L , usado na preparação da espuma, a fração volumétrica da espuma ocupada pelo líquido[†] pode ser calculada por: ρ_E / ρ_L (se considerarmos que a massa de ar é desprezível frente a massa do líquido). O volume de gás dentro das bolhas é dado então por $(1 - \rho_E / \rho_L)$.

$$\dagger \quad F_L = V_L / (V_L + V_g) = V_L / V_E$$

Os tamanhos e a distribuição de tamanhos das bolhas (grau de dispersão) contidas em qualquer espuma modificam-se com o tempo, devido a instabilidade da espuma. Consideremos, por exemplo, duas bolhas de diâmetros diferentes, em contato através de um filme líquido. Haverá, entre as bolhas, uma diferença de pressão dada pela equação de Young e Laplace: $P_c = 4\gamma/r$ (Apêndice 1). Consequentemente, a bolha maior terá pressão menor, o que causará o deslocamento do filme líquido em sua direção; por outro lado, haverá difusão de gás, da bolha menor para a maior. Supondo que o deslocamento do filme seja muito rápido, face a permeação do gás, a espuma tenderá a tornar-se monodispersa. Em caso contrário, tornar-se-á mais polidispersa que a inicial.

A composição de uma espuma difere da do líquido com a qual ela foi formada. Geralmente a concentração do soluto na espuma é maior que na solução usada para a sua preparação e, esta supera o valor da concentração no líquido residual, após o espumamento. Isto se deve a dois fatores: i) o soluto ser preferencialmente adsorvido na interface líquido-gás e esse acúmulo de soluto na superfície nem sempre corresponder a um equilíbrio adsorção-desadsorção e, ii) a evaporação do filme líquido ser maior que a da solução.

Quando temos uma mistura de tensoativos e um deles é preferencialmente adsorvido na interface, este pode ser separado por espumamento repetitivo da solução, sendo o método conhecido como fracionamento ou separação por espuma. Esta técnica é também aplicada na separação de proteínas e microorganismos (14).

2.2. Estabilidade Termodinâmica e Cinética

As espumas são sistemas instáveis termodinamicamente e sujeitos a destruição por coalescência das bolhas. A razão para esta instabilidade está na diminuição de energia livre superficial que ocorre quando bolhas se unem para formar uma bolha maior, ou no caso extremo, para recuperar a fase líquida que deu origem a espuma. A área superficial é sensivelmente diminuída nesse processo. Isso pode ser facilmente constatado por analogia com a diminuição de área que ocorre quando vários cubos pequenos são unidos para formar apenas um, que englobe os demais.

Por outro lado, pode-se observar espumas que existem por tempos de vida longos ou quase indefinidamente, em oposição a líquidos puros que formam apenas filmes de vida muito curta, resultando em espumas transientes com tempo de vida de segundos. As espumas são, portanto, sistemas fora do equilíbrio e sua estabilidade é cinética, sendo o resultado de um balanço dinâmico entre forças desestabilizantes e forças estabilizantes.

As forças de estabilização estão ligadas principalmente a formação e existência prolongada do filme interfacial, que por sua vez se deve a presença de um terceiro componente, cujas características confirmam-lhe uma posição estável na interface líquido-gás. Uma teoria geral sobre estabilidade de espumas não é conhecida mas a natureza do agente estabilizante e o tipo de filme formado, são aspectos que necessariamente devem ser conhecidos, apesar de não serem suficientes para prever a estabilidade de uma espuma. Bikerman (15) aponta quatro causas para a estabilidade de filmes de espuma: 1. retardamento de qualquer tipo de movimento na la

mela, causado pela viscosidade do líquido intralamelar; 2. alta consistência - ligada a viscosidade superficial; 3. capacidade de resistir a deformações, restaurando variações de tensão superficiais locais (efeito Marangoni-ver 2.7) e 4. repulsão de duplas camadas elétricas, no caso da presença de tensoativos iônicos. Todos esses itens serão analisados detalhadamente no decorrer deste capítulo.

2.3. Agentes Espumantes e Adsorção na Interface Líquido-Gás

Os agentes espumantes, ou estabilizantes do filme interfacial são compostos coloidais anfifílicos, constituídos de uma parte hidrofóbica apolar e outra hidrofílica polar - os chamados tensoativos ou surfactantes. Estes compostos presentes em quantidades pequenas em solução (10^{-3} - 10^{-4} M) podem reduzir a tensão superficial (γ) do solvente (água) em mais de 70% (16). São várias as técnicas que permitem a medida de γ : método da gota pendente, ascensão capilar, placa de Wilhelmy, anel de du Nouy (8,9). Com relação a esta última, bastante difundida e largamente utilizada em determinações de γ para soluções de tensoativos, cabe salientar que ainda se trata de objeto de discussão (17).

Um aspecto importante desses compostos anfifílicos é que a parte hidrofóbica tende a ser expulsa do contato com a água, enquanto que a extremidade hidrofílica é para ela atraída, devido a interações polares com o solvente. A difusão do soluto para a superfície promove sua adsorção e as moléculas adsorvidas são orientadas pela combinação dos efeitos de atração da parte polar e re-

pulsão da apolar.

No modelo cinético da adsorção de solutos iônicos em interfaces líquidas, um coeficiente de desaceleração eletrostática deve ser incluído nas equações de velocidade (18). O tratamento apenas de um fluxo de migração do soluto por difusão, não leva em consideração o estabelecimento do campo elétrico na interface, que dificulta transporte posterior das outras moléculas para a superfície. Isto implica, porém, apenas numa menor velocidade do processo inicial de adsorção, ou seja, espera-se que o equilíbrio seja atingido mais lentamente no caso de solutos iônicos, que no caso de não iônicos. É bom salientar, entretanto, que uma solução, cujo transporte e adsorção do tensoativo na superfície sejam rápidos, pode formar espumas com facilidade - alto poder espumante. Porém, a existência dessa espuma pode não ser prolongada - baixa estabilidade cinética - devido ao filme não apresentar as características mencionadas em 2.2.

Já o processo de dessorção deve vencer uma barreira de energia livre elevada. Esta energia livre engloba a entalpia de interação entre as moléculas do soluto na superfície e a diminuição de entropia que acompanha a dessorção de moléculas volumosas, como é o caso dos tensoativos. Essa diminuição de entropia está ligada a vários fatores (8) : um fator importante é a orientação e imobilização parcial das moléculas de água ao redor das cadeias carbônicas; outra contribuição para a diminuição de entropia de dessorção é a mudança de conformação da cadeia carbônica, que fica mais enovelada (menos ao acaso) quando presente no volume líquido.

A adsorção na interface líquido-gás foi tratada por Gibbs, que

deduziu (ver p.e.8,9), termodinamicamente, uma equação diferencial que relaciona as variações de energia livre superficial, ou tensão superficial, com: o número de moles do componente i na camada superficial (n_i^σ) por unidade de área e a variação do potencial químico (μ).

$$d\gamma = -\sum n_i^\sigma d\mu \quad (2.3.1)$$

No caso da adsorção de sais de ácidos graxos com cadeia carbônica extensa (R'), juntamente com os contra-íons (Na^+ , p.e.) e, na ausência de eletrólito inorgânico adicionado, a somatória a direita da equação (1) fica:

$$d\gamma = - (n_{R'} d\mu_{R'} + n_{Na^+} d\mu_{Na^+}) \quad (2.3.2)$$

se a superfície de Gibbs for tomada de tal forma que o excesso de concentração do solvente na superfície seja nulo. Usando a relação termodinâmica para o potencial químico $\mu = \mu^0 + kT \ln a$ e, negligenciando os coeficientes de atividade, obtém-se:

$$d\gamma = -kT \ln \left(\frac{dc_{R'}}{c_{R'}} + \frac{dc_{Na^+}}{c_{Na^+}} \right) \quad (2.3.3)$$

com $n_{R'} = n_{Na^+}$

Por medidas de excesso de concentração superficial e tensão superficial para alquilsulfatos de Na^+ , Li^+ , K^+ , I. Weil (19) pôde verificar que termodinamicamente monocamadas desses sais comportam-se como soluções concentradas. Para uma mesma concentração das soluções a ordem relativa nos valores de tensão superficial é: $Li^+ < Na^+ < K^+$. De forma que, na equação de Gibbs para adsorção pode-se atribuir ao surfactante um coeficiente de atividade na fase superficial.

Fizemos menção acima a compostos iônicos, cabe aqui citarmos que dentro da classe dos tensoativos estão os detergentes, corantes e proteínas. Eles podem ser classificados em aniônicos, catiônicos ou anfotéricos, de acordo com o tipo de carga de sua parte ionizada. O sabão é o mais antigo dos tensoativos aniônicos e, dentro dessa classe estão os alquil sulfatos e sulfonatos, aril-sulfonatos, sulfosuccinatos. Os sais de amônio quaternário são os principais representantes dos catiônicos. Suas características espumantes são bem inferiores as dos aniônicos e são largamente utilizados em produtos de enxague de tecidos, onde por neutralização de cargas promovem a separação das fibras; produtos de ação bactericida e germicida. Éteres de poli(etileno glicol), são os mais conhecidos e utilizados dentre os não iônicos. São eficientes em aumentar as características espumantes dos aniônicos, embora eles próprios não sejam bons espumantes. Os anfotéricos podem ser catiônicos ou aniônicos em água, dependendo do pH; desta forma se comportam as proteínas.

Uma solução aquosa de um tensoativo é caracterizada por mudanças abruptas em suas propriedades em faixas estreitas de concentração (20) - (Fig.2.3). Estas mudanças são devidas a formação de micelas, que são agregados organizados de tal forma a conter as cadeias hidrofóbicas em seu interior, deixando os grupos polares em contato com o meio aquoso. A concentração do tensoativo na qual sua existência se torna detectável é chamada concentração micelar crítica (CMC). A concentrações maiores ocorrem outras transições, podendo haver a formação de novas fases, inclusive líquido-cristalinas, caracterizadas por anisotropia óptica e alta viscosidade.

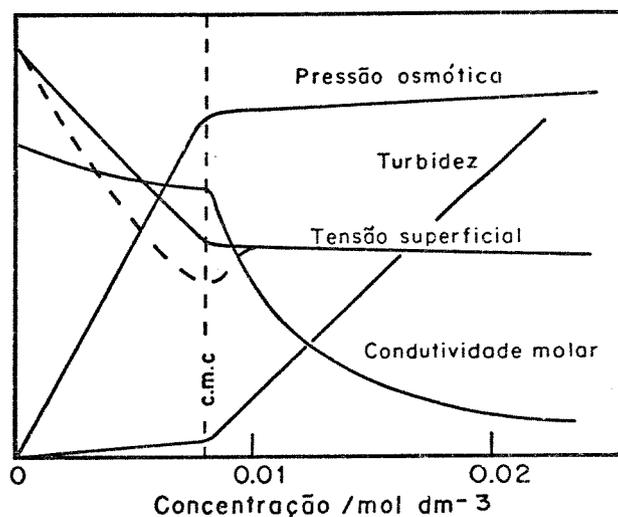


Figura 2.3 Comportamento típico de soluções de tensoativos na região da concentração micelar crítica (CMC)

Em alguns sistemas, a possibilidade de formação de cristais líquidos está também relacionada com a estabilidade de espumas. O cristal líquido, apenas, não forma espumas, mas a sua formação concomitante ao espumamento pode contribuir à estabilidade da espuma.

Não é suficiente, porém, que uma substância seja um tensoativo para que seja um bom espumante. De fato, é difícil de estabelecer uma correlação entre poder espumante e constituição química. A literatura (21) sobre o assunto trata de uma forma geral das propriedades superficiais - tensão superficial, cmc, área mínima por molécula, excesso de concentração superficial - e alguns parâmetros termodinâmicos - energia livre de adsorção e de micelização - para surfactantes específicos; não correlaciona diretamente características de estrutura do tensoativo com a duração de um filme de espuma. Por outro lado, estudos sobre transferência de massa em filmes individuais de espuma foram feitos por Miles, Ross e Shedlovsky (22) tentando correlacionar os tipos de drenagem observados com a estrutura dos agentes estabilizantes utilizados. Este assunto será mais detalhado quando tratarmos a drenagem de filmes de espuma. Por enquanto ficamos com a observação de que diversos tipos de filmes podem ser formados pela adsorção de solutos na superfície, dependendo da natureza - polaridade, carga e estrutura molecular - dos mesmos. Este tema foi bastante estudado e estruturado no caso de monocamadas, razão pela qual trataremos este assunto a seguir.

2.4. Filmes Superficiais

Como apontamos no item anterior, um soluto diminuirá a tensão superficial do solvente por adsorção na superfície. No caso de

substâncias solúveis, a superfície será mais, ou menos recoberta, dependendo do valor da concentração no interior da solução (23). Para substâncias insolúveis, colocadas sobre uma superfície líquida, o comportamento observado situa-se entre dois extremos: ou a substância permanece coesa mantendo a forma de uma lente, ou se espalha sobre toda a superfície formando uma camada de espessura molecular (24). Nessa situação as forças de atração entre as moléculas da substância depositada e as do líquido suporte (substrato) devem superar as forças de coesão da substância. Em outras palavras, como para qualquer outro processo, o espalhamento de um soluto B sobre um substrato A será espontâneo, se resultar numa diminuição de energia livre do sistema. A temperatura e pressão constantes o processo é quantificado em termos de um coeficiente de espalhamento S^* (4,8,9), que é dado pelo simétrico da variação de energia livre com relação a área de B, sendo a área total mantida constante: $-(\partial G/\partial A_B)_{\text{ÁREA}} = S_{B/A}^*$ †

Quando as tensões interfaciais são medidas para os líquidos puros em relação ao ar, isto é, antes que um líquido seja saturado com o outro, tem-se um coeficiente de espalhamento inicial, que é muito importante no caso de desestabilização de espumas por anti-espumantes (ver 2.8.5).

† Uma pequena variação de energia livre do sistema é dada por:

$$dG = (\partial G/\partial A)dA + (\partial G/\partial A_{AB})dA_{AB} + (\partial G/\partial A_B)dA_B$$

com $dA_B = -dA_A = dA_{AB}$. e, observando que:

$$(\partial G/\partial A_{i,T,P}) = \gamma_i, \text{ teremos o coeficiente de espalhamento}$$

$$\text{dado por: } S_{B/A}^* = \gamma_A - \gamma_B - \gamma_{AB}$$

A existência de um filme superficial, adsorvido ou espalhado, provoca uma diminuição da tensão superficial em relação ao valor do solvente (ou substrato) puro. No primeiro caso, ou seja, na formação de filmes superficiais de substâncias solúveis, o componente cujas moléculas apresentarem maior campo de força atrativo irá, preferencialmente, para o interior da solução. Pelo mesmo argumento este componente será orientado na camada superficial de forma que a energia de interação entre as moléculas na superfície e aquelas no interior seja máxima. Assim, a camada superficial exibirá uma concentração maior de constituintes com menor campo de força atrativo, correspondendo a uma energia livre superficial intrínseca menor que aquela do interior. No caso de filmes superficiais de substâncias insolúveis a diminuição da tensão superficial corresponde a resistência que o filme oferece a compressão lateral devido a repulsão entre as moléculas no filme.

Esses filmes monomoleculares, ou monocamadas, exibem efeitos mecânicos, elétricos e propriedades ópticas que podem ser convenientemente medidos, e que podem fornecer informações sobre sua estrutura.

Eles podem existir em diferentes formas, correspondentes (nas duas dimensões da superfície) aos três principais estados da matéria: sólido, líquido e gasoso.

Um dos fatores que determinam a estabilidade desses filmes é a força de atração perpendicular que mantém as moléculas ligadas à superfície e sobre esse assunto falaremos no item 2.5. Por outro lado, os fatores que determinam o estado das monocamadas são a intensidade e distribuição de forças adesivas, que atuam lateral

mente entre as moléculas da superfície.

As técnicas experimentais utilizadas no estudo de filmes superficiais são bem descritas na literatura (8,25), razão pela qual abordaremos apenas o essencial para a compreensão da classificação dos filmes a partir de dados experimentais.

2.4.1. Pressão Superficial

Langmuir introduziu o conceito de pressão superficial (π), correspondente a diferença de tensão superficial entre a superfície limpa (γ_0) (somente o substrato) e a superfície coberta por uma monocamada (γ). Construiu para este estudo uma balança (Fig.2.4) que permitia a medida direta desta pressão de espalhamento em duas dimensões, agindo sobre um flutuador, separando a superfície limpa, da superfície coberta com a monocamada. O flutuador é preso a uma balança de torção e a área da superfície coberta pelo filme é variada por deslocamento de uma barreira móvel.

As pressões superficiais podem, a priori, ser avaliadas por qualquer método de medida de tensão superficial. Usa-se, porém, na prática uma balança de filme, modificação do protótipo de Langmuir com modificações feitas por Adam (4), que hoje é um equipamento de precisão e sensibilidade da ordem de $0,01 \text{ mN.m}^{-1}$. Alternativamente usa-se uma placa de Wilhelmy ligada a uma microbalança, no lugar do flutuador. Nesse caso, mede-se a força necessária para manter uma lamínula (de vidro ou platina) parcialmente imersa num mesmo nível, a medida que a tensão superficial varia, não havendo necessidade da superfície limpa atrás do flutuador.

Os resultados são apresentados na forma de gráficos de pres-

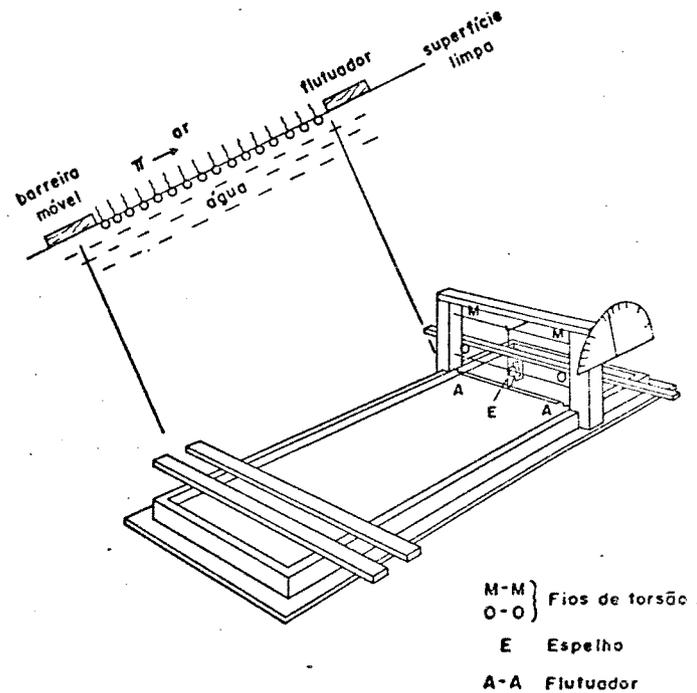


Figura 2.4 Balança de Langmuir para medida de pressão superficial (Ref.4).

são superficial em função da área ocupada por molécula, como veremos no item 2.4.3.

Considerando a compressibilidade do filme e os valores de área por molécula, comparados com os valores esperados a partir de modelos geométricos, afirmações podem ser feitas acerca da orientação das moléculas no filme superficial. Análise por espectroscopia na região do infravermelho, usando transformada de Fourier (26) vem sendo empregada na determinação de geometria de filmes que são depositados sobre lâminas de vidro.

2.4.2. Potencial Superficial

Um segundo tipo de medida, que pode fornecer informações sobre a homogeneidade de filmes, é a do potencial superficial. Sempre que temos uma fronteira separando duas fases estabelece-se uma diferença de potencial (potencial de contacto ou potencial Volta), devido a assimetria na distribuição de cargas perto da interface. Como a fase acima da superfície é o ar não ionizado, faz-se uso de dois métodos (8) para medida dessa diferença de potencial: eletrodo radioativo ionizante do ar e eletrodo capacitivo vibratório. No primeiro caso, um fio metálico com depósito de substância radioativa (em geral emissor alfa) em sua extremidade, torna ionizado o ar circundante. O zero é ajustado com a rede da válvula eletrométrica ligada ao terra e a diferença entra a medida feita com a superfície limpa e a superfície coberta pela monocamada fornece o potencial superficial do filme. No segundo método, faz-se medidas da corrente alternada gerada pela variação na capacitância do conjunto placa vibratória-ar-superfície. Essa ca-

pacitância é alterada pela vibração (frequência de 200 Hz) de um disco de ouro colocado acima (0,5mm) da superfície e, a corrente gerada depende da diferença de potencial através da camada de ar. Nesse caso também as medidas são feitas na presença e ausência da monocamada.

Medidas de potencial superficial não apresentam uma interpretação tão direta em termos de orientação molecular na superfície. O tratamento comumente baseia-se na consideração da camada superficial com as moléculas orientadas como um condensador de placas paralelas. Os resultados das medidas de potencial superficial ($\Delta\psi$) são expressos, então, em termos da componente vertical do momento dipolar (μ_D) (8,9):

$$\Delta\psi = \frac{n\mu_D \cos\theta}{\epsilon_r} \quad (2.4.1)$$

onde n é o número de moléculas do filme por unidade de área, θ o ângulo de inclinação de μ_D com a normal a superfície e ϵ_r a constante dielétrica do condensador de placas paralelas equivalente, que resultaria na mesma diferença de potencial $\Delta\psi$.

Este momento dipolar para uma monocamada não ionizada é resultado de três contribuições: i) reorientação dos dipolos do substrato (água) pela presença da monocamada; ii) dipolos das moléculas que formam o filme e que dependem do momento de dipolo dos grupos polares orientados na superfície e iii) momento da ligação do grupo hidrofóbico acima da superfície. No caso de filmes formados por íons de cadeia longa, tem-se também uma contribuição eletrostática devido a distribuição dos contra-íons nas proximidades

da monocamada.

2.4.3. Estados de Filmes Superficiais(4,8,9)

A interação lateral existente entre as moléculas formadoras do filme vai ser responsável pelo comportamento da curva πA , que permite definir os estados em que o filme se encontra.

A baixas compressões, ou quando a área por molécula é grande o suficiente ($\sim 10^4 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$), a molécula se comporta como em um gás. A pressão superficial é atribuída às colisões das moléculas do filme com a barreira.

A isoterma πA mostra semelhança com a curva PV para gases aproximando-se assintoticamente do eixo da abcissa (Fig.2.5). Assume-se que para um filme do tipo gasoso não exista repulsão ou atração entre as moléculas, o que se traduz por uma lei limite válida quando $\pi \rightarrow 0$. Este tipo de filme é observado para o caso de filmes formados por adsorção de tensoativos, quando puros.

Quando medidas de potencial superficial são feitas para esses filmes, observa-se um valor praticamente uniforme em toda extensão do filme.

A medida que o filme é comprimido as interações aumentam e a curva πA começa a apresentar pontos de mudança de inclinação, correspondentes a mudanças de fase do filme superficial como consequência da interação entre as moléculas.

Existem diversos tipos de filmes coerentes ou coesos, nos quais as moléculas se movem independentemente, apresentando uma grande atração lateral, de forma a ficarem unidas como uma massa compacta. Nesses filmes uma área limite é atingida e a compressibilidade é muito reduzida; a valores maiores de área atinge-se uma

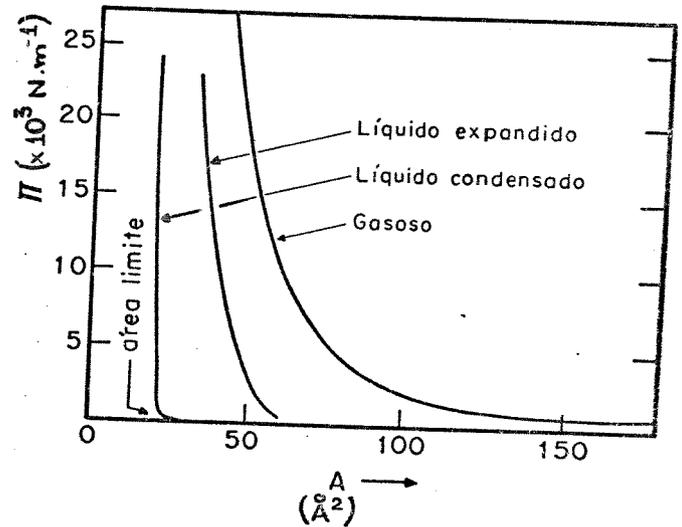


Figura 2.5 Isotermas πA para filmes do tipo gasoso, líquido expandido (L_1) e líquido condensado (L_2). Ref.8

região em que a pressão permanece aproximadamente constante. Os dois tipos mais comuns de filmes líquidos são líquido expandido (L_1) e condensado (L_2); densidade lateral altas caracterizam filmes do tipo sólido, que apresentam variação mínima de área por molécula em toda faixa de pressão superficial. O valor limite de área por molécula nesse caso é cerca de $20,5 \text{ \AA}^2$, maior que a obtida para estruturas tridimensionais e praticamente a metade do valor limite obtido para filmes L_2 .

Filmes L_2 e sólidos exibem o mesmo tipo de isoterma: $A = b - a\pi$. Os primeiros mantêm uma quantidade de água entre as cabeças polares, que pode ser eliminada por compressão com rearranjo das moléculas. Os do tipo sólido apresentam compressibilidade baixa e correspondem ao comportamento exibido por ácidos graxos e álcoois de cadeia bem longas, de forma que a interação hidrofóbica supera qualquer repulsão entre as extremidades polares.

Nos filmes do tipo expandido, L_1 , a adesão entre as moléculas é menor, atingindo uma área limite maior que no caso de filmes condensados. Eles podem existir em equilíbrio com filmes do tipo gasoso. Nesse caso a superfície tem o aspecto de ilhas dispersas em um meio do tipo gasoso. Se medidas de potencial superficial são feitas, movendo-se o eletrodo sobre a superfície, são observadas flutuações. Estas flutuações são devidas a não homogeneidade da superfície e, correspondem a passagem do eletrodo de regiões onde existem filmes líquidos e a densidade superficial é maior, para outras cobertas (ilhas) apenas por filme do tipo gasoso.

Filmes L_1 são observados em compostos de cadeia longa com gru

pos altamente polares (ácidos, amidas, nitrilas, álcoois) e cadeias insaturadas.

2.4.4. Viscosidade Superficial

Os estados físicos de monocamadas podem também ser distinguidos por medidas de viscosidade superficial, detectando-se as variações de viscosidade da camada superficial, provocadas pela presença do filme monomolecular. Existem dois tipos de viscosidade: a dilatacional (σ) e a de cisalhamento (η^s). A primeira está relacionada com a variação da área do filme (A) por unidade de tempo, sob pressão. Ela é definida pela equação: $\sigma = \Delta\gamma / (1/A) \cdot (dA/dt)$, sendo o recíproco, $1/\sigma$, correspondente à variação de área por unidade de tempo, por unidade de área e de pressão superficial. Um método para medida de σ é descrito por van den Tempel (27). A superfície é estendida por meio de duas barreiras que se afastam a uma velocidade tal, que a velocidade de extensão relativa, $d \ln A / dt$, seja constante. A dilatação do filme resulta em um aumento da tensão superficial, medida por uma placa de Wilhelmy localizada no centro, entre as duas barreiras, onde não há movimento do líquido. O módulo dilatacional da superfície ou módulo de elasticidade superficial é uma quantidade superficial dinâmica, definida como o decréscimo da pressão superficial local por unidade de aumento relativo na área: $E = -d\bar{\sigma} / d \ln A$ e, identificado com o valor de σ no equilíbrio. Como interfaces são mais comumente sujeitas a distúrbios dilatacionais que de cisalhamento, essa propriedade é de suma importância, principalmente no tocante a estabilidade cinética

de espumas (ver 2.7), pois está relacionada com sua capacidade de restaurar variações de tensão superficial; a sua magnitude permite caracterizar os vários estados de filmes superficiais.

Entretando, o estudo das propriedades interfaciais dilatacionais apresenta certa dificuldade de interpretação, devido aos distúrbios dilatacionais serem acompanhados por uma alteração na composição superficial. Wasan e Maru (28) empregaram a técnica de Lucassen e van den Tempel descrita acima, substituindo porém, a placa de Wilhelmy (sonda estacionária) por um traçador de partícula depositado sobre a superfície. A barreira móvel nesta montagem é ligada a uma barra excêntrica que imprime a interface um distúrbio na forma de onda longitudinal. A resposta da interface é medida em termos da amplitude e diferença de fase entre o movimento da partícula e o movimento original. Fizeram, nesse caso, um tratamento que considera as transferências de massa entre a superfície e o interior da solução, que acompanham a perturbação dilatacional. Estas transferências de massa se manifestam como resistências viscoelásticas "composicionais" a deformação. Para isso, definiram uma viscoelasticidade interfacial global que inclui as contribuições de viscoelasticidade de cisalhamento intrínseca, dilatacional e composicional aparente. A última pode ser estimada a partir de equações de estado de superfície e pela difusão superficial e no volume da solução. A primeira pode ser medida por métodos que descreveremos abaixo. A vantagem desse método sobre o de van den Tempel e Lucassen é que na montagem feita por estes autores a placa de Wilhelmy reflete as ondas longitudinais e as medidas de variação de tensão superficial são feitas sobre um perfil

de onda perturbado; o que não ocorre com o traçador depositado sobre a superfície.

A viscosidade de cisalhamento (η^s) de um filme tem a mesma origem da viscosidade (η) de cisalhamento de líquidos: uma monocamada (ou um filme) resiste a uma tensão de cisalhamento agindo no plano da superfície. Ambas podem ser relacionadas por $\eta = \eta^s/d$, onde d é a espessura do filme ou camada superficial; η^s é expressa em unidades de (Mt^{-1}) ou poise superficial. Existem basicamente dois métodos experimentais para medida de η^s . O primeiro (29) se baseia na medida do amortecimento de um pêndulo de torção que é mantido no plano de uma superfície limpa. O segundo (24) tem a vantagem de fornecer medidas absolutas de viscosidades: determina-se a velocidade de escoamento de um filme através de um canal, compreendido entre regiões do filme que apresentem um gradiente de pressão superficial. Esse método não permite, porém, que as medidas sejam feitas, nem a uma força de cisalhamento constante, nem a uma pressão superficial constante, uma vez que o gradiente de pressão é necessário. Devem ser feitas correções para o retardamento provocado pelo arraste da água abaixo da superfície (8).

Viscosidade superficial, ligada diretamente a mobilidade da superfície, influencia a velocidade de adelgaçamento de filmes, por este efeito de retardamento provocado pelo líquido abaixo da superfície.

Uma característica importante, também ligada a reologia de monocamadas, é o ponto de escoamento superficial (surface yield value) que corresponde a tensão que uma monocamada pode suportar antes de tornar-se fluida, ou escoar livremente. Enquanto esse va

lor é zero para monocamadas adsorvidas de lauril sulfato de sódio (SDS) puro (solução 0,1%), obtém-se $0,05 \text{ dinas.cm}^{-1}$ quando temos álcool laurílico (LOH) presente como contaminante na solução 0,1% de SDS, na concentração de 50 ppm (30). Para comparação, pontos de escoamento de monocamadas do tipo sólido atingem valores entre $0,1-0,3 \text{ dinas.cm}^{-1}$ (8).

2.4.5. Monocamadas de Tensoativos

Os estudos iniciais (4) de filmes monomoleculares foram feitos principalmente com monocamadas de substâncias insolúveis, tais como ácidos graxos, álcoois e ésteres de cadeia longa. As técnicas experimentais não podiam ser aplicadas diretamente a soluções de tensoativos devido a solubilidade no substrato. Um artifício que se utilizou (31) foi o emprego de um substrato aquoso com alta concentração salina para diminuir a solubilidade do tensoativo formador do filme. Dependendo de quanto a solubilidade é reduzida ou se estuda o filme formado por adsorção ou por espalhamento do tensoativo na superfície.

O tensoativo lauril sulfato de sódio, por exemplo, forma filmes espalhados estáveis sobre um substrato contendo 27% de sulfato de amônio nas, mesmo para essa concentração ocorre solubilização a uma pressão de filme de aproximadamente 7 dinas.cm^{-1} . A concentração de 35% de sulfato de amônio o filme se mantém estável, mesmo a pressões maiores, e a curva σ_A (32) pode ser registrada.

Resultados de medidas de tensão superficial de soluções de SDS causaram celeumas: em alguns trabalhos a curva apresentada mostrava um mínimo na região da CMC, que não era esperado pela

aplicação da isoterma de Gibbs. Miles e Shedlovsky (33) puderam mostrar que o mínimo na curva $\gamma \times c$ era devido a presença de impurezas, mais especificamente, álcool laurílico (LOH) e que esse mínimo deixava de existir quando o composto era purificado -Fig.2.6. Hutchinson (34) estudou monocamadas adsorvidas de SDS puro e de SDS na presença de álcoois (LOH e octílico) em várias proporções. A partir das curvas $\gamma \times c$ p \ddot{u} de verificar que enquanto SDS forma filmes do tipo gasoso, a presença do álcool faz com que o filme tenha propriedades intermediárias, entre gasoso e condensado, característico do álcool puro. Acima da CMC o álcool é solubilizado pelas micelas, sendo praticamente removido da solução. O filme passa, então a ser constituído quase que inteiramente por SDS.

Estudos de raios X (35) mostram que a solubilização de álcoois e aminas de cadeias longas não é acompanhada por um entumescimento das micelas. Da mesma forma, espectros de RNM (36) mostram que o mesmo tipo de agregado está presente em ambos os sistemas: SDS e SDS + octanol. Estes compostos não são solubilizados no interior das micelas mas entre as cadeias hidrocarbônicas que formam as camadas micelares. Fato oposto (ou intermediário) ocorre com álcoois de cadeia intermediária. Se esta solubilização ocorre, sua disponibilidade na camada superficial é menor. Em termos de estabilização de filmes ou espumas, os álcoois de cadeia com mesmo número de átomos de carbono em relação ao tensoativo, podem estar presentes, tanto entre as camadas micelares, quanto na superfície das lamelas, interagindo, provavelmente, pela formação de ligações de hidrogênio (37) entre as extremidades polares. O efeito dessa interação é uma diminuição na carga superficial

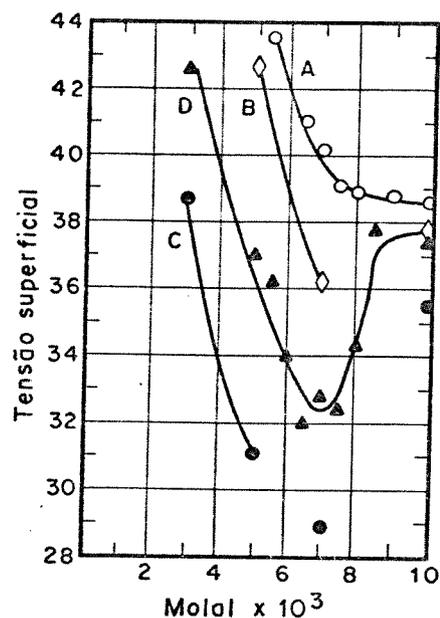


Figura 2.6 Tensão Superficial versus concentração para: SDS puro e SDS + Impurezas. (A) SDS purificado (B) SDS + 0,1% LOH; (C) SDS + 0,5% LOH e (D) antes da extração final com éter etílico (Ref.33)

das micelas, bem como das lamelas no filme, que leva a um maior empacotamento do filme, e conseqüente aumento da viscosidade superficial. O estudo sistemático da influência de diversos álcoois sobre a tensão superficial de soluções aquosas de SDS mostra (38) que existe uma relação linear entre a taxa de redução da CMC com a concentração do álcool e número de átomos de carbono (na cadeia principal) dos álcoois, e que essa diminuição é mais acentuada para o dodecanol-1, ou, LOH. Esses resultados são explicados pela variação na razão entre os coeficientes de distribuição do SDS e dos álcoois.

Estudo de propriedades superficiais de sistemas mistos, tratam, em grande parte, efeitos sinérgicos (39) e os fatores que influenciam na adsorção simultânea dos surfactantes (40). Misturas de aniônicos e catiônicos exibem um aumento bastante pronunciado na pressão superficial com relação a soluções dos componentes individuais. Este efeito é explicado (41) levando-se em consideração que somente combinações que conduzam a espécies eletroneutras são adsorvidas na superfície. Assim, para uma mistura do tipo $\text{NaR}_1/\text{R}_2^+\text{Br}$ as combinações seriam NaBr , NaR_1 , R_2^+Br , R_2^+R_1 . Destas, a última deve ser a mais ativa superficialmente. Para o sistema (SDS + brometo de dodecil-trimetil amônio), o efeito sinérgico é bem acentuado; a tensão superficial é rapidamente abaixada a uma concentração de 1/500 da concentração do componente puro, necessária para igual diminuição de γ . Porém, para uma mesma faixa de variação de tensão superficial, tem-se uma variação correspondente de concentração, maior para o SDS, o que deve corresponder a uma maior elasticidade do filme formado a partir dessa solução,

quando comparada com a mistura (ver 2.7).

Medidas de potencial superficial de monocamadas de alquil sulfatos (octadecil e dodecil) espalhadas sobre soluções aquosas de HCl e NaCl foram feitas por Pethica (42). No caso de octadecil espalhado sobre NaCl 5 M (Fig.2.7), a monocamada é aproximadamente sólida e o filme forma ilhas em áreas maiores que $30 \text{ \AA}^2/\text{mol.}$, for- necendo potenciais superficiais variáveis. Para concentrações en- tre $(10^{-3} - 1) \text{ M}$ de NaCl a monocamada é líquida ou gasosa e a pres- são superficial diminui na região de transição, com o aumento da concentração de NaCl. Sobre HCl ($10^{-2} - 1) \text{ M}$ a monocamada é expandi- da e colapsa a 45 \AA^2 por molécula. O efeito de NaCl é explicado em termos da penetração de íons Na^+ no plano dos grupos sulfato nega- tivos, ou acima deles. No caso das monocamadas espalhadas sobre as soluções ácidas os dados são interpretados em termos de formação de monocamadas que exibem ligações de hidrogênio. Neste mesmo tra- balho associaram às medidas de potencial superficial, medidas de estabilidade de espuma, e verificaram que HCl em concentrações molares entre 0,1 e 0,8 M exibe efeito estabilizante conforme me- didas de altura da coluna de espuma após um tempo padrão. A esta- bilização das espumas pelo íon hidrogênio foi confirmada pela adi- ção de HCl a solução de (SDS + NaCl 0,4 M), que fornece espumas instáveis em ausência do ácido.

A primeira medida de viscosidade superficial de soluções de tensoativos foi feita pelo grupo de McBain (30), que construiu um viscosímetro rotacional especial para este tipo de medida; com es- te viscosímetro foi obtida uma força de cisalhamento constante du- rante as medidas. Naquele trabalho (da mesma forma como no relato

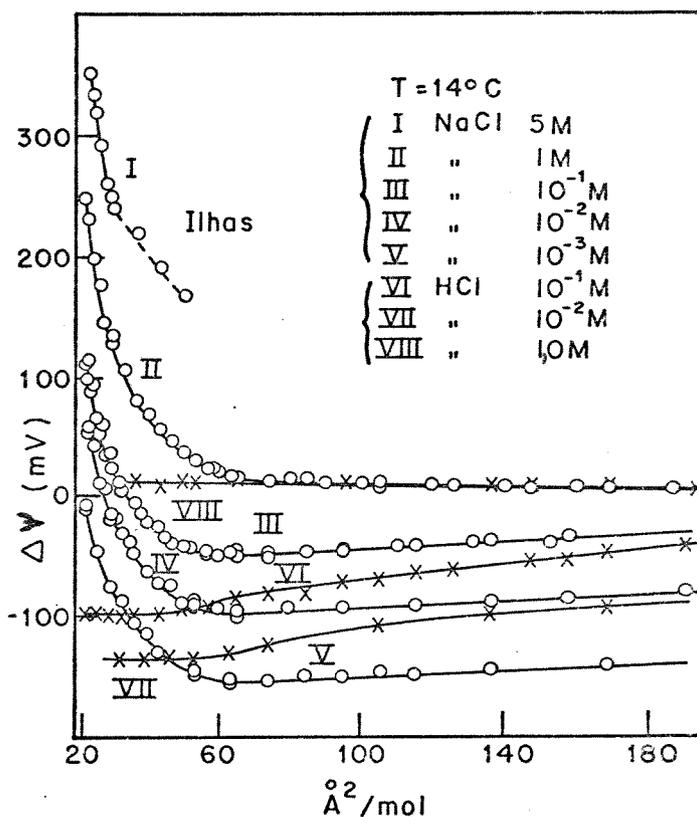


Figura 2.7 Curvas de potencial superficial versus área por molécula, para monocamadas de octadecil sulfato de sódio (Ref.42).

anterior de medidas de potencial superficial) associaram medidas de viscosidade superficial a medidas de estabilidade de espuma. Os resultados obtidos permitiram atribuir ao álcool laurílico uma natureza de "agente condensante" de SDS. Pequenas quantidades do álcool aumentavam a viscosidade Newtoniana, enquanto que quantidades posteriores produziam uma estrutura plástica com a definição de um ponto de escoamento (yield value). Adições posteriores do álcool aumentavam o valor do ponto de escoamento superficial (Tabela 2.1). No que diz respeito a correlação desses resultados com as medidas de estabilidade de espuma, foi observado que as soluções que forneciam filmes com viscosidade superficial elevada também forneciam as espumas mais estáveis. Este tipo de correlação, entretanto, não foi encontrada com soluções de sais de amônio quaternário (tensoativos catiônicos).

Estes estudos consideram, entretanto, apenas a viscosidade de cisalhamento e não a viscosidade dilatacional. Um estudo das propriedades dilatacionais e composicionais foi feito por Djabbarah e Hasan (43) usando a técnica de onda longitudinal com medidas de traçador de partícula. Puderam encontrar que a componente principal da elasticidade superficial para o sistema SDS/LOH (razões entre concentrações (detergente: álcool) de 500 e 250 e concentração de SDS entre $1,7 \times 10^{-3}$ e $6,9 \times 10^{-3}$ M) é devida a variações de composição. Para razões de concentrações menores (SDS/LOH=100) observase dois tipos de comportamentos: em concentrações baixas ($\ll 2 \times 10^{-3}$ M de SDS) tem-se uma participação maior da elasticidade composicional e a concentrações maiores prevalecem as devidas às propriedades intrínsecas - dilatacional e cisalhamento. Para SDS puro ou

Tabela 2.1 Viscosidade Superficial (η^s), ponto de escoamento superficial (P_{es}) e valores de estabilidade de espumas preparadas a partir de soluções de SDS puro e SDS + LOH. Temperatura ($25 \pm 0,1$) °C (Ref. 39).

C SDS (g/100ml)	C LOH (g/100ml)	η^s (g.s ⁻¹)x10 ⁻³	P_{es} (dinas.cm ⁻¹) x10 ³	L_f (min.)
0,1	-	2	0	70
0,1	0,001	2	0	825
0,1	0,003	37	0	1260
0,1	0,005	32	54	1380
0,1	0,008	32	62	1590
0,5	-	4	0	295
0,5	0,005	3	0	960
0,5	0,015	3	0	1100
0,5	0,025	24	29	1220
0,5	0,040	31	47	1400

\uparrow g.s⁻¹ = poise superficial

$$L = \frac{\int_0^t V_t dt}{V_0} \quad \text{onde } V_t \text{ é o volume da espuma em função do tempo e } V_0 \text{ é o volume inicial de espuma}$$

com adição do álcool foi visto que com relação as propriedades intrínsecas (subtraindo as devidas a variações de composição), a viscosidade dilatacional sempre supera a viscosidade de cisalhamento (Fig.2.8) em pelo menos duas ordens de magnitude.

A presença do álcool laurílico, além de aumentar a viscosidade superficial, também desloca o máximo da curva (viscos.x conc.) para valores menores de concentração. Para a curva correspondente a SDS puro esse máximo ocorre na região da CMC entre $6-8 \times 10^{-3} M$ enquanto que para razões de SDS/LOH= 100, 250 e 500 a viscosidade superficial máxima corresponde a concentrações de $3,7 \times 10^{-3} M$, $5 \times 10^{-3} M$ e $6 \times 10^{-3} M$, respectivamente.

Para esse mesmo sistema constatou-se (44) que para uma mesma área media por molécula pode-se obter valores de viscosidade superficial ($\eta^{\sigma} + \delta$) diferentes. Para um maior excesso de concentração superficial do componente mais ativo superficialmente, (LOH), a viscosidade superficial aumenta, indicando sua influência nas interações moleculares entre surfactantes presentes na superfície.

4.6. Monocamadas contendo Proteínas

Uma revisão sobre atividade superficial de proteínas pode ser encontrada no livro editado por Shinoda et al. (25). Constata-se que a estrutura terciária de proteínas globulares é perdida quando a molécula é levada para a superfície, dirigindo seus grupos polares ou iônicos para a água. Consequentemente dados de pressão superficial em função da área não fornecem informações úteis sobre sua estrutura e, em geral não diferem muito de proteína para proteína, apresentando todos uma área limite de $1 m^2/mg$, corres-

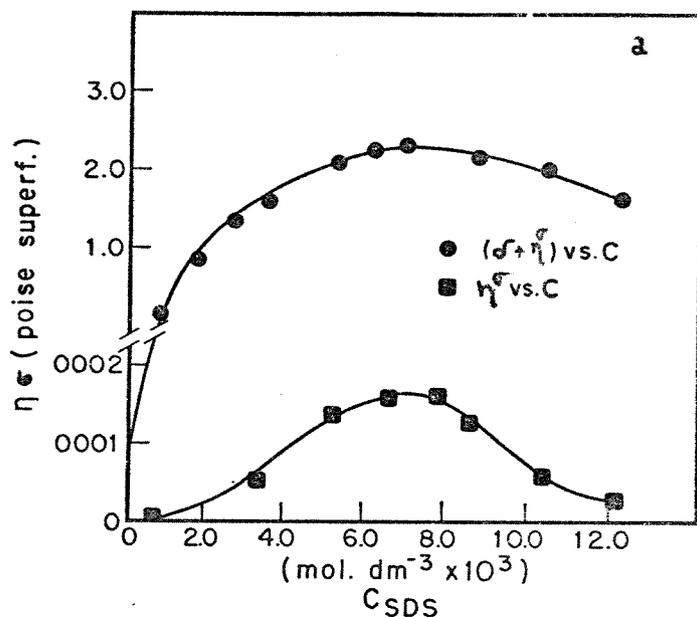
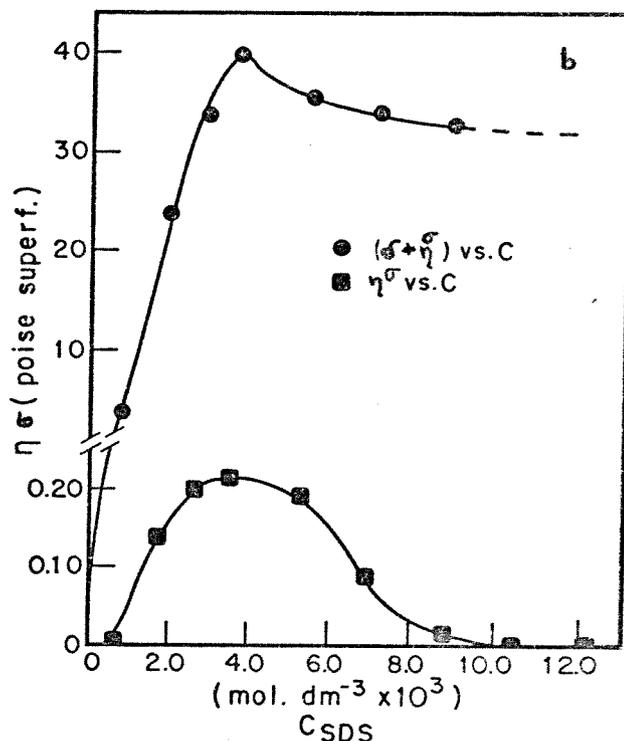


Figura 2.8 Viscosidade Dilatacional (δ) e de cisalhamento (η^{σ}) (Ref.43)

a) SDS puro
b) SDS + LOH (100:1)



pondente a uma área limite por resíduo de aminoácido de aproximadamente 15-20 Å².

É grande também o número de trabalhos que relatam a interação de proteínas com detergentes, principalmente depois de se ter observado a ação denaturante de detergentes sobre proteínas. Os estudos de uma forma geral (45) tratam da ligação de detergentes a proteínas em concentrações bem abaixo da CMC. A concentrações altas a proteína é saturada com o tensoativo, isto é, todas as ligações disponíveis na proteína estão ocupadas por moléculas do tensoativo.

Nem todos os tensoativos causam denaturação de proteínas. A partir de estudos (46) de compostos de cadeia longa simples: ácidos graxos, aminas e sais, foi feita uma classificação dos tipos de interação que podem ocorrer entre as moléculas orientadas em uma monocamada e compostos presentes no substrato.

Em muitos casos onde a interação é forte, podem ser formados complexos estequiométricos. A magnitude dessa interação depende da natureza química, do número de grupos polares e da estrutura desses compostos; de forças de van der Waals entre os resíduos não polares, além de depender de fatores tais como pH do substrato, concentração e pressão superficial da monocamada.

Quando a interação polar é forte e van der Waals é fraca complexos não são formados e a rigidez da monocamada praticamente não é afetada. Um dos compostos (o mais solúvel, ou o em menor quantidade) é expelido da monocamada, formando uma camada adsorvida abaixo do filme, que aumenta a estabilidade da monocamada.

Quando ambas as interações, polar e hidrofóbica, são suficien

temente fortes, pode ocorrer a formação de complexo estequiométrico. Quando a interação hidrofóbica é moderadamente forte e a interação polar é acentuada, ocorre a formação do complexo e também há formação de uma camada adsorvida abaixo da superfície.

Entretanto, a ligação de SDS a proteínas (47) é sempre acompanhada por mudanças nas propriedades ópticas e hidrodinâmicas, que indicam uma variação na conformação da proteína. Dodecil sulfato pode ligar-se a todo tipo de proteína e a quantidade de ligante por grama de proteína é a mesma para todas elas. Para proteínas que não tenham ponte dissulfeto podem existir duas formas de complexos: uma contendo 0,4g de SDS por grama de proteína e outra - 1,4g de SDS por grama de proteína (48).

No caso de ovoalbumina, em particular, estudos (32) de monocamadas espalhadas sobre substrato aquoso contendo 35% de sulfato de amônio, indicam também a formação de complexos na superfície. Estes complexos exibem uma estequiometria bem definida: um contém aproximadamente 17 e o outro 32 moléculas de SDS por molécula de ovoalbumina. Também constata-se que na monocamada mista um dos componentes é adsorvido abaixo do filme superficial, dependendo das proporções relativa dos dois componentes. Este tipo de efeito é comumente chamado de "penetração" (49) em monocamadas.

Tendo visto aspectos essenciais de monocamadas e correlações com estabilidade de espumas passamos a discutir no próximo item os filmes individuais de espumas.

2.5. Filmes Individuais de Espumas e

Forças que agem sobre sua superfície

O estudo de filmes formados em uma armação é bastante útil, pois permite a observação de uma estrutura cuja forma e dimensões são constantes, o que absolutamente não ocorre com as espumas. Além disso, como regra geral dos sistemas modelos, os estudos e resultados obtidos com filmes individuais podem ser usados para explicar fenômenos e comportamentos de sistemas mais complexos como é o caso das espumas.

Um filme formado a partir de uma solução de tensoativo é constituído de duas monocamadas de tensoativo, separadas por uma camada de solução aquosa (Fig. 2.9), cuja espessura pode variar desde centenas de microns até centenas ou mesmo dezenas de ângstroms. Este tipo de estrutura foi comprovada principalmente por medidas com traçadores radiativos (50) e por elipsometria (51).

Derjaguin (52) foi quem primeiro sugeriu que as mesmas forças atuantes em colóides hidrofóbicos e, responsáveis por sua estabilidade (Teoria DLVO) eram também operantes em filmes de sabão. Essas forças são responsáveis pela pressão de separação.

Para entender este conceito comecemos por lembrar que Gibbs (53) ao tratar equilíbrios em sistemas heterogêneos (no nosso caso gás-líquido), assumiu que os valores das propriedades intensivas fossem iguais para todos os pontos das duas fases, exceto nas camadas de transição próximas a interface. Nesta parte, a pressão torna-se anisotrópica exibindo um caráter de tensor, que varia ao longo da normal.

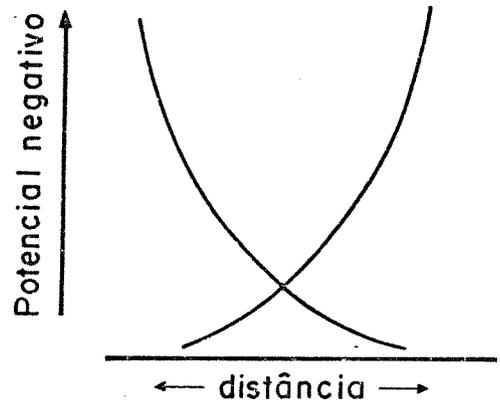
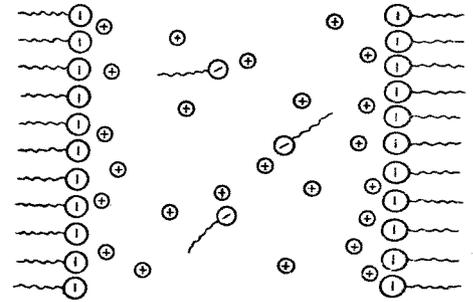


Figura 2.9 Estrutura de um filme de espuma. Íons surfactantes adsorvidos na superfície e seus contra-íons formam uma estrutura de dupla camada elétrica. A sobreposição dos potenciais elétricos das duas superfícies gera uma força repulsiva.

No caso de filmes de espuma, quando as duas monocamadas se aproximam continuamente, com diminuição da fase aquosa que as separa, vai ocorrendo uma sobreposição das zonas superficiais. Como resultado, não restará nenhuma porção que conserve as propriedades da terceira fase (aquosa, que separa as monocamadas) inicial. A pressão será anisotrópica em todas as partes da intercamada formada, diferindo da pressão da fase que lhe deu origem, por um fator que é chamado de "pressão de separação", $\bar{\pi}(h)$, (disjoining pressure) (54,55), que depende da espessura da camada h . Esta pressão é composta de duas componentes, que podem ser classificadas como sendo devidas a forças atrativas - que contribuem para

a aproximação das duas monocamadas e forças repulsivas, que agem no sentido de impedir o colapso ou a aproximação total das duas superfícies do filme. No primeiro caso temos: pressão de van der Waals - atribuída a forças de dispersão de London entre as duas superfícies. Opondo-se a esta temos forças repulsivas de longo alcance devido aos efeitos de forças elétricas agindo sobre as cargas da parte difusa das duplas camadas e forças repulsivas devido a estruturação do solvente e/ou repulsão estérica.

Para o caso de um filme líquido em equilíbrio com um menisco capilar, $\bar{\pi}(h) = P_g - P_L$, onde P_g é a pressão na fase gasosa e P_L é a pressão no líquido sob o menisco. Esta diferença de pressão corresponde ao salto para passar através da interface curva e, desta forma $P_g - P_L = P_c$, a pressão capilar, ou pressão de Laplace.

No caso de uma bolha de sabão P_L deve ser entendida como a pressão que o volume líquido exerceria se estivesse em equilíbrio com o filme esférico. Neste caso o equilíbrio é estabelecido por

evaporação ou condensação através da fase gasosa.

2.5.1. Pressão de van der Waals

Um filme circundado por uma outra fase experimentará uma pressão resultante da interação entre os campos eletromagnéticos dos meios vizinhos. A tensão superficial é explicada correntemente pelo fato das moléculas da superfície serem atraídas para o interior do líquido por forças de atração intermolecular. Num filme de espuma, esta atração é menor devido a proximidade das superfícies, mas age como um fator que favorece o adelgaçamento do filme. De Vries (56) postulou que este efeito é equivalente a força entre duas camadas semi-infinitas de solução separadas por um intervalo de ar de mesma espessura que o filme. Neste caso, a atração é do tipo London-van der Waals e pode ser estimada pela integração da expressão para a força de London entre átomos isolados, que fornece uma pressão sobre o filme.

$$P_{vw} = -H/6\pi h^3 \quad (2.5.1.1)$$

onde H = constante de Hamaker (valor típico $A=5 \times 10^{-20} \text{ J} = \pi^2 C_1$, onde C_1 é um coeficiente polinomial referente a interação dipolo-dipolo induzido e, c é o número de átomos por unidade de volume) e h é a espessura do filme.

Donners, Rijnbout e Vrij (57) usaram uma expressão geral aplicada a filmes de três camadas para cálculo dessas forças e, através de medidas de espalhamento de luz puderam observar que para o

caso particular de soluções contendo $10^{-3}M$ de eletrólito, fornecendo filmes com potencial superficial da ordem de 0,1V e pressão hidrostática de $-140 N.m^{-2}$, a contribuição das forças de van der Waals para espessuras entre 75-150nm não excede 2% do valor total.

Ainda, levando-se em consideração a natureza eletromagnética dessas forças Lifshits (58) assumiu que elas não fossem realmente de longo alcance, mas transmitidas por tensões dependentes da intensidade dos campos elétrico e magnético locais. Este tipo de tratamento dispensa a consideração de forças agindo sobre volumes, que é um ponto duvidoso quando se aplica o conceito de pressão a camadas de transição numa interfase. O método implica na determinação de forças elétricas e magnéticas no filme, que são calculadas a partir da constante dielétrica. A expressão resultante nesse caso é bem mais complicada que (1), mas também depende do inverso da terceira potência da espessura do filme.

2.5.2. Pressão devido a

Dupla Camada Elétrica

Num filme de espuma uma estrutura de dupla camada elétrica é estabelecida devido a adsorção orientada do tensoativo nas interfaces, juntamente com os contra-íons. À medida que se afasta da interface tem-se uma distribuição dos íons devido ao movimento browniano (Fig.2.9).

Conforme as duas monocamadas se aproximam surge uma força de repulsão. Verwey e Overbeek (59) chegaram a uma expressão geral

para esta força que, de acordo com os mesmos autores, pode ser simplificada se algumas considerações são feitas (apenas a parte difusa da dupla camada -ver 3.1-, grande distância entre as superfícies e baixa força iônica). Chega-se desta forma a expressão:

$$P_{DC} = 64 ckTy^2 \exp(-Xh) \quad (2.5.2.1)$$

onde $y = \tanh ze\Psi / \sqrt{kT}$

$$X = 8\sqrt{\epsilon} e^2 z^2 c / \epsilon kT$$

sendo: c = concentração do eletrólito; k = constante de Boltzmann; T = temperatura absoluta; $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$, ϵ_r sendo a constante dielétrica relativa da solução e ϵ_0 a permeabilidade absoluta do vácuo; Ψ é tomado como o potencial superficial da monocamada e h a separação entre as duas monocamadas, ou seja, a espessura da solução aquosa.

A adição de eletrólitos se reflete em c e, conseqüentemente em X , diminuindo a pressão, pois o fator exponencial é predominante. Isto pode ser visualizado como uma compactação da camada difusa, causando uma queda mais acentuada do potencial, com uma menor sobreposição das curvas. Isto implica numa menor pressão de repulsão. Assim, a espessura de um filme estabilizado com surfactante iônico é diminuída pelo aumento da força iônica, devido a redução da repulsão entre as duplas camadas elétricas. Nesse sentido, a estabilização de filmes delgados difere daquela para colóides hidrofóbicos, no tocante a concentração de eletrólito necessária para a floculação. Enquanto colóides floculam na presença de eletrólito monovalente aproximadamente 0,1 M, filmes não sofrem ruptura

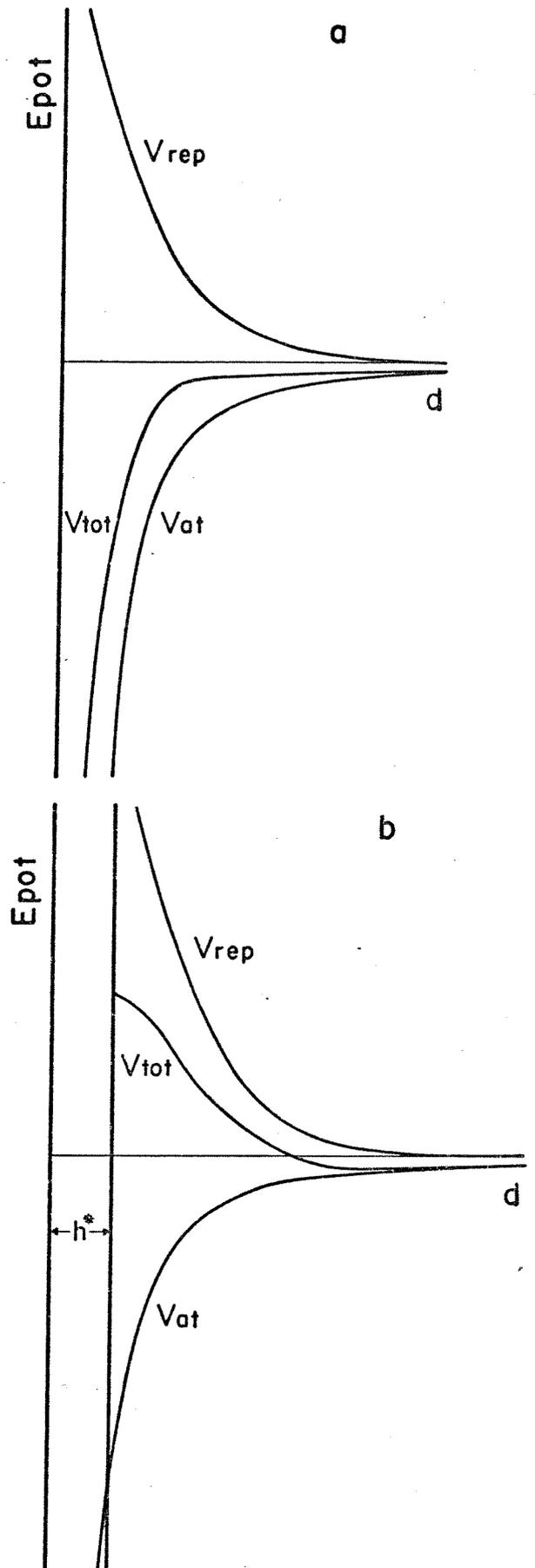


Figura 2.10 Influência do deslocamento entre as curvas de repulsão e atração causado pela inclusão das cadeias carbônicas na atração de van der Waals, sobre a estabilização de filmes de espuma (Ref.55); h^* corresponde a 2 vezes o comprimento da cadeia carbônica.

mesmo a concentrações tao elevadas quanto 1 M. Este resultado é explicado (60) em termos de um deslocamento da origem da curva de energia potencial em função da distância (Fig.2.10). Enquanto a repulsão eletrostática age entre as extremidades iônicas do tensoativo, a atração de van der Waals inclui também as cadeias hidrofóbicas.

2.6. Adelgaçamento de Filmes de Espumas

O adelgaçamento de um filme ocorre por drenagem do líquido intralamelar; inicialmente por sucção para os canais de Plateau (Fig.2.11) e a partir daí pela influência da gravidade.

Logo após sua formação, os filmes são espessos demais para apresentarem cores de interferência. Neste estágio inicial e, se o filme é mantido em contacto com a solução da qual a armação foi suspensa, a sua espessura é dada por (61):

$$h = 2(\eta h / g t \rho)^{1/2} \quad (2.6.1)$$

onde η e ρ são, respectivamente, a viscosidade e densidade do líquido, h é a altura acima do líquido suporte, g é a aceleração da gravidade e t é o tempo.

Verificou-se (62) que em poucos segundos um filme pode atingir espessuras de aproximadamente $10 \mu\text{m}$. A partir dessa espessura eles começam a exibir cores causadas pela interferência dos feixes refletidos pelas superfícies anterior e posterior do filme. Quando a espessura é reduzida a aproximadamente $0,1 \mu\text{m}$, a drenagem é influenciada por forças de van der Waals e forças de repul-

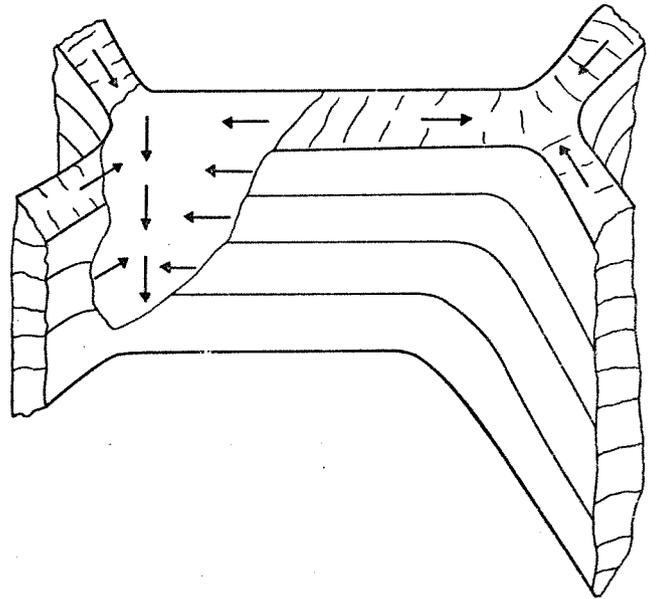


Figura 2.11 Drenagem de um filme de espuma: sucção para os canais de Plateau logo após a sua formação (Ref.123).

são devido às duplas camadas elétricas. Se houver um equilíbrio entre estas forças pode-se atingir espessuras da ordem de dezenas de nm. Em filmes deste tipo a luz refletida pela parte posterior e anterior encontra-se defasada em quase 180° . Devido a interferência destrutiva, pouquíssima luz é refletida e parece haver um "buraco" no filme. Este estágio é chamado de "filme negro comum" (NC), ou "primeiro filme negro" (63). Sua espessura varia entre 10 e 100 nm. Como o equilíbrio desse filme é explicado em parte pelo efeito estabilizante da componente eletrostática da pressão de separação, sua espessura de equilíbrio diminui com o aumento da força iônica da solução usada para prepará-lo. A uma concentração definida de eletrólito (64) ocorre uma transição de NC para "filme negro de Newton" (NN) ou "segundo filme negro". Este tipo de filme é estabilizado numa espessura inferior ($h = 5\text{nm}$) que a do NC e uma variação na concentração do eletrólito afeta pouco sua espessura. Estudos (65) de filmes NC e NN estabilizados por alquilsulfatos mostram que para a formação de um filme NN a camada adsorvida deve ter uma densidade superficial do tensoativo atingindo um máximo. O efeito das propriedades da camada adsorvida sobre as propriedades do filme negro foi considerado (66), mas devido aos poucos sistemas analisados ainda não se tem um completo entendimento do assunto. Filme NN tem, provavelmente, estrutura correspondente a diferentes mesofases de cristais líquidos liqutrópicos (67) e a espessura de um filme negro é correspondente a espessura de uma unidade repetitiva na estrutura esmética (68). Também, parece haver (65,69) uma correlação entre concentração do surfactante e estado da camada adsorvida para os quais a probabi

lidade de formação de filmes negros é máxima, resultando no aumento de estabilidade de espumas. Uma generalização, entretanto ainda não foi feita.

Khristov, Exerova e Kruglyakov (69) fizeram um estudo com espumas e filmes individuais estabilizados com SDS, adicionando quantidades variáveis de eletrólito. Pela aplicação de pressão nos canais de Plateau de espuma e filmes (ver 2.8.2), puderam verificar que a pressão necessária para o rompimento dos filmes segue a ordem NN>NC>Filme delgado. Para as espumas, a pressão que causa destruição rápida segue a mesma ordem, porém, com valores absolutos menores. Estudo semelhante foi feito por Khristov, Malysa e Exerova (70). Nesse caso, a estabilidade da espuma foi testada com relação ao impacto por partículas α . O tempo de destruição de uma

coluna de espuma situada a determinada distância da fonte foi usado para caracterizar a estabilidade de espumas estáticas. Para uma espuma produzida de forma contínua, a altura da coluna de espuma, submetida a irradiação foi utilizada como indicador de estabilidade. Os resultados estão resumidos na tabela ao lado.

Como para uma espuma o rompimento dos filmes geralmente ocorre a espessuras superiores aquelas em que filmes negros são formados, esta correlação entre estabilidade de espumas e aparecimento de filmes negros deve estar ligada a presença de um fator estabilizante, não determinado, que possa operar também a espessuras maiores.

Tabela 2.2. Efeito de partículas α sobre a altura da coluna de espumas estabilizadas por SDS, na presença de eletrólitos. (Ref.70)

C_{SDS} (mol.dm ⁻³)	3×10^{-5}	5×10^{-5}	1×10^{-4}	1×10^{-3}	Tipo de Filme
$H(nm):C_{el} = 10^{-1}$ mol.dm ⁻³	20	50	>200	>200	NC
$H(nm):C_{el} = 5 \times 10^{-1}$ mol.dm ⁻³	10	15	20	60	NN

2.6.1. Determinação de Espessura de Filmes Delgados

A variação de espessura de filmes coloridos pode ser seguida pela observação das franjas de interferência (50,56), iluminando o filme com luz monocromática. Neste caso, a espessura é dada por : $d = m\lambda / 4n_f \cos\alpha$, onde m é a ordem de interferência: se ímpar, há interferência construtiva, se for par ou nula, ocorre extinção; λ é o comprimento de onda da luz monocromática, n_f o índice de refração do filme e α é o ângulo entre o raio refratado e a normal através do filme.

Filmes negros, apesar de serem muito finos para exibir cores de interferência, ainda refletem alguma luz. A diferença de fase entre a luz refletida pelas duas superfícies do filme excede ligeiramente 180° , não sendo, portanto, totalmente extinguida. As espessuras desses filmes podem ser determinadas pelos coeficientes de reflexão, usando método fotoelétrico (50,51). Para feixes de luz perpendiculares ao filme, a razão entre as intensidades da luz refletida e incidente é dada pela fórmula de Airys e, no caso de reflexões múltiplas serem empregadas, tem-se (71):

$$I'/I = 4Z^2 \operatorname{sen}^2(2\tilde{n}_f h / \lambda) \quad (2.6.1.1)$$

onde Z é o coeficiente de Fresnel. (Quando o índice de refração é tomado como sendo igual ao da solução do tensoativo, obtém-se uma espessura equivalente em água (h_a) que se relaciona com a espessura da intercamada aquosa do filme h por: $h = h_a - [2(n_c^2 + 2)/(n^2 - 1)] R_c T$ onde T é a densidade superficial do tensoativo, n e n_c são os

índices de refração (da solução e da camada adsorvida) e R_c a refração molar do tensoativo. Este termo é da ordem de $0,7nm$ e, dependendo da precisão do método experimental pode ser desprezado)

Por medidas com traçador radiativo para a determinação da composição, e interferometria para obter informação sobre as dimensões do filme, Corkill e col. (50) estudaram filmes estabilizados por SDS e LDH. Foi observado que após cerca de 7 minutos de drenagem a concentração do álcool praticamente não se modifica com a variação de espessura do filme, e que a concentração de SDS no filme negro (para filmes formados a partir de soluções com concentração acima da CMC) não se modifica com a composição da solução utilizada, sendo o valor de $(6,7 \pm 0,3) \times 10^{-10}$ M.

2.6.2. Classificação de Filmes quanto a Velocidade de Drenagem

As velocidades de drenagem podem ser medidas pela velocidade de deslocamento de bandas de interferência. Podem ser distinguidas duas categorias principais de filmes: i) os de velocidade de drenagem lenta, e ii) os de velocidade de drenagem rápida. De uma forma geral, observou-se (22) que as características de drenagem são governadas tanto pelo tensoativo, quanto pelos aditivos. Aditivos que quando puros formam filmes condensados, nem sempre retardam a velocidade de drenagem de filmes mistos. Isto implica que da mesma forma como para monocamadas adsorvidas, as características do filme são governadas pela composição relativa de to-

dos os componentes do filme. Estes tipos de filmes foram classificados segundo Mysels (62) em filmes rígidos e filmes móveis. Para os primeiros, o adelgaçamento ocorre principalmente devido a gravidade, atuando na solução entre as duas camadas rígidas. Devido a proximidade entre as duas superfícies do filme, a resistência viscosa faz com que o adelgaçamento leve horas para ocorrer; o filme mostra pouco movimento e arranjo irregular de cores. No caso de filmes móveis, as duas superfícies do filme movem-se juntamente com a solução intralamelar. Este movimento é causado: pela gravidade - que faz com que áreas mais leves (mais finas) movam-se para cima e, mais pesadas (mais espessas) para baixo; por sucção capilar - que ocorre nas bordas do filme, pela diferença de pressão na interface curva. Observação de filmes horizontais, cuja drenagem não é influenciada pela gravidade, permite afirmar que esta sucção capilar exerce uma força maior sobre uma porção do filme mais espessa, do que sobre uma porção mais delgada. Com efeito, regiões de diferentes espessuras são sujeitas a diferenças de pressão em relação a fase gasosa. Numa porção do filme mais espessa a pressão do líquido é maior que na mais delgada e maior também que na interface, logo esta diferença de pressão é a força motora para que uma região espessa caminhe em direção às bordas, cedendo lugar a uma porção mais fina. Este tipo de mecanismo é denominado por Mysels de "regeneração marginal". Como consequência desse mecanismo, filmes móveis mostram movimentos turbulentos perto das bordas e, filmes verticais, devido a gravidade, apresentam uma estratificação horizontal de cores de interferência.

Algumas generalizações podem ser feitas com relação aos tipos

de detergentes e aditivos que fornecem um, ou outro tipo de filme. Soluções aquosas de detergentes puros geralmente fornecem filmes fluidos e com velocidades de drenagem altas. Algumas soluções de detergentes fornecem filmes de drenagem lenta pela adição de certos tipos de aditivos polares. Estes detergentes apresentam como características: cadeias hidrocarbônicas normais, saturadas, com pelo menos doze átomos de carbono, com um grupo hidrofílico terminal ou na posição β . Os aditivos apresentam características estruturais da parte hidrofóbica semelhantes aos detergentes, sendo entretanto, menos solúveis em água. Este tipo de resultado pode ser correlacionado com estados de monocamadas (2.4.3). Estas misturas tendem a fornecer monocamadas do tipo líquido condensado ou sólido com alto grau de compactação e viscosidade superficial elevada.

Por consideração de escoamento de líquido entre superfícies plano-paralelas, Ivanov e col. (72) desenvolveram uma teoria para o adelgaçamento de filmes de espuma. A velocidade de adelgaçamento (v') determinada é:

$$v'/v_0 = 1 + 1/\epsilon^f \quad (2.6.2.1)$$

onde $v_0 = 2h^3\Delta P/3\eta R^2$ é a velocidade de Reynolds, com a qual um filme de espessura h , raio R e viscosidade do líquido η , adelgaça sob efeito de uma diferença de pressão ΔP (que pode ser identificada com a pressão capilar para um filme horizontal), desde que suas superfícies não apresentem movimentos tangenciais; ϵ^f leva em consideração o efeito do surfactante:

$$\varepsilon^f = - \frac{(\partial \gamma / \partial c) \Gamma}{3 \eta D \left[\frac{1 + 2D^{\sigma} (\partial \Gamma / \partial c)}{D h} \right]} \quad (2.6.2.2)$$

onde γ e Γ são os valores de tensão superficial e densidade superficial do surfactante no equilíbrio, correspondentes a uma concentração do surfactante na solução c . D^{σ} e D são os coeficientes de difusão do surfactante na superfície e no interior da solução.

Para filmes de emulsão o comportamento previsto é obedecido quando se toma $D^{\sigma} = 0$, para o sistema octilsulfonato de sódio e LOH, em benzeno e água.

De todos os comentários feitos sobre filmes rígidos e móveis, gostaríamos de encontrar numa expressão para o cálculo de adelgaçamento, o efeito da viscosidade superficial, que não aparece na expressão acima.

O tempo calculado (73) requerido para reduzir a metade o volume do líquido em filmes é da ordem de 10 nseg , quando se considera o coeficiente de viscosidade superficial dilatacional (δ) igual ao coeficiente de viscosidade superficial de cisalhamento (η^{σ}). O valor encontrado na medida de drenagem de filmes de espuma é da ordem de minutos. Nesses casos sugeriu-se que $\delta \gg \eta^{\sigma}$ para filmes móveis, como de fato foi confirmado para o caso de monocamadas (43). Isto demonstra a importância em se considerar a viscosidade superficial no processo de adelgaçamento de filmes.

2.6.3. Ruptura de Filmes Delgados

O tempo de vida de filmes delgados é determinado pelos processos de adelgaçamento (drenagem) e ruptura.

Se as forças de atração predominam sobre as de repulsão, o filme torna-se instável e colapsa. Se um equilíbrio entre forças de atração e repulsão é conseguido, um estado meta-estável pode ser obtido (74).

Ruptura de filmes meta-estáveis pode ser causada por vibrações, choques térmicos, poeira, etc. Ruptura espontânea requer uma energia de ativação alta. De Vries (75) calculou a energia de ativação requerida para formar um buraco em um filme delgado e encontrou que ela é da ordem de γh^2 . Existe uma proposta quanto a existência de uma espessura crítica de ruptura. Para espessuras inferiores a esta, poderia haver formação espontânea de um buraco no filme. Schedluko (76) propôs que quando essa espessura crítica é atingida, o filme torna-se instável em decorrência de deformações superficiais espontâneas, causadas por movimento térmico. Existe, porém, controvérsia sobre essa espessura crítica e sobre o mecanismo de ruptura de filmes. Vrij e Overbeek (77) consideraram, inicialmente, apenas forças de van der Waals na descrição do crescimento das ondas superficiais, incluindo depois (78), forças de repulsão devido às duplas camadas elétricas; ainda assim, eles próprios consideram o modelo por demais simplificado. Felderhof (79) incluiu também o efeito de forças repulsivas e desconsiderou efeitos de viscosidade, para tratar os movimentos de perturbações superficiais, mas não relacionou-os com o mecanismo de ruptura do

filme. Vrij e Overbeek (77) observaram que existe um atraso considerável entre o início do crescimento de uma ondulação no filme e o momento de ruptura do filme. Manev (80), por sua vez, argumenta que o filme não apresenta espessura uniforme e que o "processo" que leva a ruptura ocorre em regiões de menor espessura e, que a probabilidade de existência dessas regiões é maior em filmes maiores.

Liebman, Corry e Perlee (81), usando técnica fotográfica, puderam verificar que o mecanismo de ruptura envolve um processo de acúmulo de líquido nas bordas, seguido por fragmentação dessa região espessa em gotículas, cujos raios são aproximadamente 50 vezes o valor da espessura média do filme antes da ruptura.

2.7. Elasticidade Superficial

As forças elásticas surgem em decorrência de variações na tensão superficial durante deformações. Marangoni (82) observou que as diferenças encontradas para medidas de tensão superficial dinâmica e estática estavam associadas a elasticidade superficial. Este tipo de elasticidade refere-se a condições de não-equilíbrio, e pode ser efetivo contra distúrbios instantâneos. Num filme, devido a sua pequena espessura, o tempo de relaxação seria uma pequena fração de segundo e seu efeito, transiente. Porém, no caso de frequências de deformação suficientemente altas, quando a camada superficial comporta-se como uma monocamada insolúvel, o valor da elasticidade Marangoni atinge um máximo e é chamada módulo dilatacional Marangoni (E_{σ}) (83).

Gibbs (84,85) apontou outro tipo de elasticidade superficial,

menos transiente que o primeiro, que se refere a transferência de tensoativo da solução intralamelar para a superfície. Este tipo de mecanismo ocorre quando a superfície está em equilíbrio com o interior da solução (no caso de filmes livres, com a solução intralamelar) e, a transferência do tensoativo ocorre por uma diferença de potencial químico do tensoativo, entre a superfície e o interior da solução.

Segundo a definição de Gibbs, a elasticidade (E) é dada por:

$$E = d\gamma / d \ln A \quad (2.7.1)$$

onde $d\gamma$ é a variação da tensão superficial e $d \ln A$ é a variação relativa na área superficial provocada pela deformação (ver 2.4).

De uma forma geral, os livros textos relacionados com físico-química de superfícies não deixam claro a distinção entre estes dois tipos de mecanismos e, costumam denominar E de módulo de elasticidade Marangoni-Gibbs.

Estes efeitos podem ser melhor entendidos se observarmos os esquemas ao lado, para distúrbios transversal e longitudinal em um filme (Fig.2.12/13) (86). Vamos supor que o filme apresente uma tensão superficial γ_1 , (pressão superficial $\bar{\pi} = \gamma_0 - \gamma_1$), área por molécula \bar{A} e concentração c_1 do tensoativo na camada intralamelar.

No caso (I) a região deformada experimentará um aumento na área superficial e, conseqüente aumento na tensão superficial de γ_1 para γ_2 . Isto induzirá um gradiente de pressão ($\bar{\pi} - \Delta \bar{\pi}$) na superfície da região afetada, em relação ao restante da superfície que, tenderá a espalhar a monocamada para a região estendida. Este processo de espalhamento faz com que o líquido da fase adjacente (ca

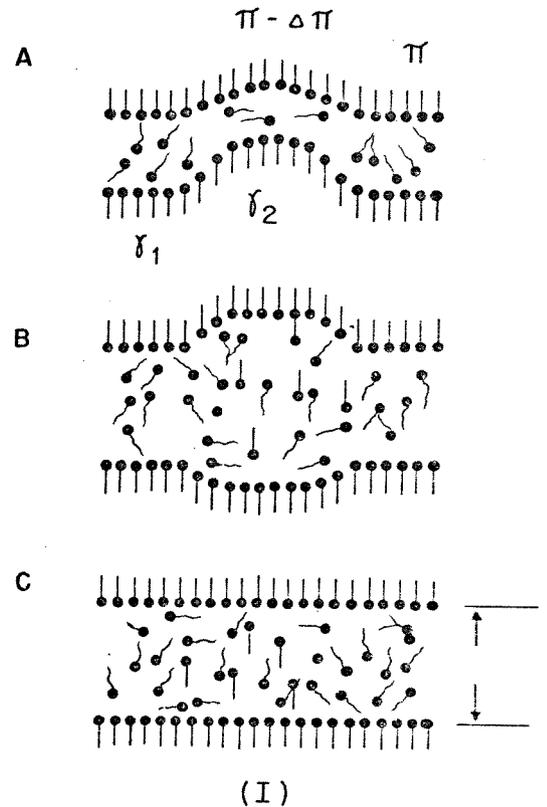


Figura 2.12 Estabilização de um filme de espuma :
(I) Efeito Marangoni (Ref.86)

mada intralamelar) seja carregado juntamente com a monocamada, aumentando a espessura do filme. O filme pode agora retornar a situação inicial. Todo este processo ocorre num período de milissegundos e depende bastante das viscosidades da solução e da superfície. Este efeito de restauração da tensão superficial não é exclusivo de filmes, sendo comum a todo processo interfacial que envolva diferenças de tensão superficial e apresente mobilidade superficial suficiente. Ele é denominado genericamente de Efeito Marangoni.

No caso (II), o estiramento do filme provoca uma diminuição da espessura do filme, que adquire uma tensão superficial γ_3 em toda sua extensão. Não havendo gradiente de pressão superficial, a estabilidade do filme é mantida graças a difusão e adsorção do tensoativo do interior do filme para a superfície (Fig. 2.13).

A ocorrência do processo de espalhamento (Marangoni), ou difusão-adsorção (Gibbs), irá depender da concentração do tensoativo na fase líquida e da velocidade com que cada mecanismo opera.

A primeira medida de elasticidade de filmes foi feita por Mysels e col. (87). Foram realizadas medidas simultâneas de espessura de filmes formados em uma armação parcialmente imersa na solução do tensoativo, e da força exercida sobre o filme, devido a variações na tensão superficial da solução em contato com ele. Estas variações eram provocadas suspendendo-se e abaixando-se na solução uma outra armação de tamanho grande, provocando uma variação na superfície total do sistema.

Para filmes de SDS (concentração da solução 0,29%), o valor de E foi de 15 dinas/cm com desvio de 12%; para filme misto SDS +

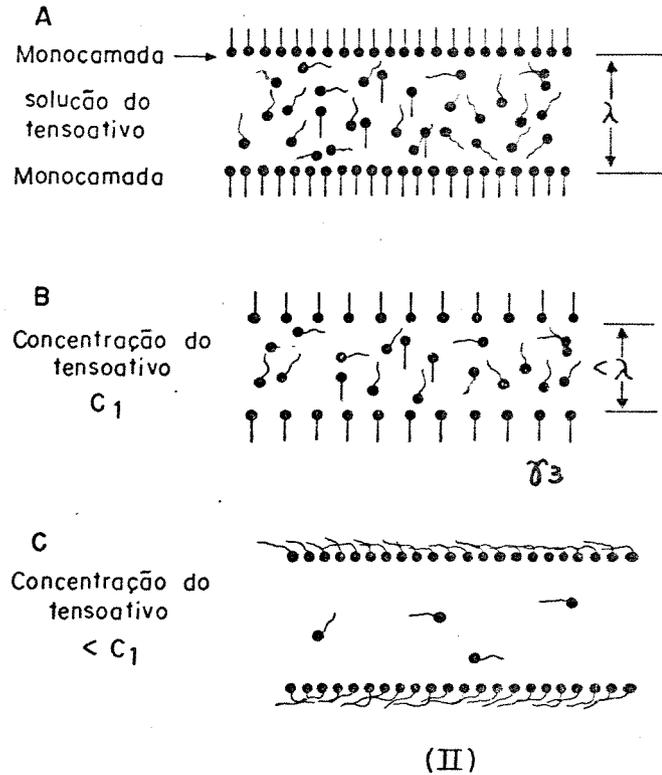


Figura 2.13 Estabilização de um filme de espuma :

(II) Efeito Gibbs (difusão-adsorção) (Ref.86)

LOH (SDS 0,25%, LOH 0,00%), o valor de E foi de 26 dinas/cm com um desvio de 14%. Apesar de não terem encontrado qualquer dependência da elasticidade do filme com sua espessura, atribuem a medida como sendo decorrente de um efeito de equilíbrio e, nesse caso, E refere-se a elasticidade de Gibbs. É difícil a comparação dos resultados obtidos por Mysels e col. com os de Wasan (43) (ver 2.4.5), por não se ter certeza do efeito que realmente está sendo medido. No caso do último obtiveram para o sistema misto, na forma de monocamada adsorvida, com mesma concentração de SDS e igual razão SDS/LOH o valor de 12,08 dinas/cm, para elasticidade devido a contribuição líquida para as variações nas propriedades composicionais e intrínsecas, sendo 7,51 dinas/cm o valor da elasticidade devido a propriedades dilatacionais provocadas por variação de composição. Pelas características da técnica de medida e, devido ao sistema empregado no trabalho de Wasan o efeito Marangoni é o detectado e, a influência das variações de composição refletem o papel da difusão e adsorção do tensoativo na superfície a partir do interior da solução (efeito Gibbs). Também, os valores das propriedades composicionais foram calculados tomando-se o coeficiente de difusão na superfície como sendo igual ao coeficiente de difusão no interior da solução.

Um método para medida do módulo dilatacional Marangoni (E_{T_1}) foi aplicado por Malysa e col. (83) a soluções de álcoois normais de 4 a 10 carbonos na cadeia e, também a ácido octanóico (88). O método se baseia no seguinte princípio (89): uma bolha com determinado tamanho é formada na extremidade de um capilar, mergulhado no líquido; pulsações harmônicas radiais são então impostas à bo-

lha por um sistema eletro-mecânico. A força necessária para obter determinada pulsação é medida como função da frequência e da concentração das soluções. A magnitude desta força é proporcional a E_M . As medidas de elasticidade, associaram determinações de tempo de retenção (t_R) em espumas, que é entendido como o tempo médio necessário para uma unidade de volume de gás passar através do sistema estudado. Levaram em consideração que: i) o tempo de adsorção necessário para estabelecer uma camada adsorvida de equilíbrio aumenta com o aumento do tamanho da cadeia do álcool, e ii) na espuma formada por borbulhamento de um volume líquido o movimento da bolha acarreta uma variação na distribuição do surfactante na sua superfície. Desta forma, o grau de adsorção na superfície dos filmes de espuma pode ser menor que o valor obtido no equilíbrio. Assim, uma elasticidade efetiva (E_{ef}) menor que E_M é induzida no sistema. Dependências de E_{ef} e t_R com o número (n) de átomos de carbono na molécula do álcool, mostram a mesma tendência, sendo que o valor máximo para ambas ocorre para n entre 6 e 7. Variações de E_M e t_R ocorrem na mesma faixa de concentração para octanol e ácido octanóico. Este resultado dá uma indicação de que a elasticidade superficial é o parâmetro principal a determinar a estabilidade de espumas no caso de não iônicos.

2.8. Formação, Drenagem e Estabilidade de Espumas

Falamos, até o momento, sobre aspectos essenciais ligados a estabilidade de espumas em sistemas modelos: monocamadas e filmes individuais. Vamos, nesta parte, considerar a formação, drenagem e estabilidade de espumas propriamente ditas.

2.8.1. Formação de Espumas

A dispersão de gases em líquidos gerando espumas pode ser conseguida por agitação ou batimento das duas fases, por borbulhamento do gás através do líquido ou, gerando condições de supersaturação de gás em uma solução homogênea.

Este terceiro método envolve, inicialmente, a dissolução de um gás em um líquido, sendo o primeiro liberado por uma variação de temperatura ou pressão. Este tipo de formação de espuma pode também resultar da vaporização de um dos componentes da fase líquida. Exemplos desse método podem ser observados quando fervemos leite, quando abrimos uma garrafa de cerveja ou refrigerante ou, ainda, no caso da espumação de um creme de barbear do tipo aerossol.

Uma diferença básica pode ser constatada entre a espuma formada pelos dois primeiros métodos. No caso de agitação ou batimento, consegue-se uma distribuição homogênea dos diferentes tamanhos de bolhas em toda a altura da coluna, em virtude da mistura entre as bolhas que estão sendo formadas com as demais. Borbulhamento pode ser conseguido passando-se ar, ou um gás qualquer, através de uma placa porosa (ou capilar) colocada na base de uma coluna contendo

certa quantidade da solução espumante. A espuma inicialmente formada ficará sempre acima daquela que está sendo gerada num determinado instante. Por outro lado, o líquido aprisionado nos filmes começa a drenar tão logo a espuma seja formada. Em consequência disso, a espuma formada por borbulhamento apresentará um gradiente na quantidade de líquido nos filmes (69).

A espuma do topo será mais drenada, enquanto que a espuma da base terá uma maior quantidade de solução. Num tempo determinado, a espuma situada na parte central da coluna atingirá um estado estacionário, no sentido que a quantidade de líquido que chega em seus canais de Plateau se iguala a quantidade de líquido que escoou para a espuma na camada imediatamente inferior.

Ainda com relação a formação de espuma por borbulhamento, o tamanho das bolhas geradas pode ser estimado através da porosidade da placa porosa, sendo aproximadamente, uma ordem de magnitude superior a porosidade nominal da placa (90). No caso de bolhas geradas por um único capilar, o diâmetro da bolha (a) pode ser estimado através da expressão (91): $a^* = 0,8(r'\gamma/\rho)^{1/3}$ onde r' é o raio do capilar, γ e ρ são a tensão superficial e densidade da solução, respectivamente. Porém, à medida que a bolha ascende na solução, ela tem seu diâmetro aumentado. Para um dado dispersor, o tamanho da bolha diminui com a diminuição do fluxo de gás e com o aumento da concentração do tensoativo. Além disso, o tamanho das bolhas, qualquer que seja a forma usada para gerar a espuma, irá depender da natureza química dos agentes estabilizantes da espuma.

Em qualquer um dos métodos citados, as funções principais do surfactante são: i) diminuir a tensão interfacial durante a nuclea

ção da bolha e, ii) estabelecer gradientes de tensão interfacial durante o crescimento das bolhas, permitindo que os filmes assemelhem-se a membranas flexíveis - elasticidade dilatacional (ver efeito Marangoni - 2.7). Este último efeito é pequeno quando a concentração do tensoativo (C_S) é baixa ($\sigma = \Delta\gamma$ é pequeno) e, também quando $C_S \gg CMC$, onde $d\gamma/dc = 0$ (ver 2.3). Logo, para formação de espumas a partir de soluções com um único tensoativo deve-se esperar um módulo de elasticidade Marangoni máximo para concentrações um pouco abaixo da CMC.

2.8.2. Drenagem de Espumas

O que dissemos há pouco (2.6) sobre adelgaçamento de filmes individuais é válido também para drenagem de espumas. Numa espuma recém-formada a drenagem ocorre tanto através dos filmes, como através dos canais de Plateau. Com a diminuição da espessura da lamela, a proporção de drenagem de líquido através dos filmes torna-se menor, ocorrendo principalmente através dos canais de Plateau.

A variação do volume de líquido na espuma pode ser medida coletando-se o líquido que escoar da espuma em um frasco graduado - (ou frasco para pesagem) (92). Alternativamente, o líquido mantido na espuma pode ser determinado por medidas de condutividade elétrica da espuma (93) ou, mais raramente, por absorção de raios γ (94).

Os trabalhos mais antigos (95) sobre drenagem de espumas tentavam relacionar a variação da quantidade de líquido na espuma em função do tempo, com a sua estabilidade. Miles, Shedlovsky e

Ross, J. (93) mostraram que a velocidade de escoamento não podia ser tomada como um parâmetro de medida de estabilidade, sem que outras variáveis, tais como, viscosidade do líquido, viscosidade superficial, tamanho e distribuição de tamanhos de bolhas não fossem controlados. Foram os primeiros a observar uma relação linear entre a quantidade de líquido na espuma e a sua condutividade elétrica, seguidos pelo trabalho de Clark (96), que realizou medidas de razão de densidades (F_L) e razão de condutividades (K), entre espuma e solução, para vários sistemas. Obtiveram uma relação empírica, relacionando a velocidade de escoamento (v) do líquido através da espuma, com o volume de líquido na espuma (V_L): $v = a(V_L^n)$ onde a e n são constantes obtidas experimentalmente. Neste mesmo trabalho, considerando o escoamento de líquido em um capilar vertical, chegaram a uma expressão do tipo: $V_L + a \cdot \log V_L = k't + b$, onde a, b e k' são constantes e t é o tempo. Essa expressão mostrou uma concordância razoável para várias quantidades iniciais (V_0) de líquido na espuma. Verificaram, também, o efeito do tamanho das bolhas sobre a velocidade de escoamento de líquido através da espuma: encontraram que quanto menor o tamanho da bolha, menor a velocidade de escoamento, sendo as diferenças tanto mais pronunciadas, quanto maiores as quantidades de líquido na espuma.

Várias outras equações foram escritas (8) para a drenagem de espumas e, de uma forma geral a concordância entre elas e o comportamento de drenagem obtido experimentalmente é tanto maior quanto maior o número de constantes empíricas.

Reconhece-se que a estrutura de uma espuma assemelha-se a um arranjo em série e paralelo de canais e, que durante a drenagem

da espuma o raio efetivo desses canais se modifica. Apesar disso, a maior parte dos trabalhos trata os canais de Plateau como rígidos, de viscosidade superficial infinita.

O escoamento de líquido nos filmes e canais e a condutividade elétrica de uma espuma estão bastante associados. Isto porque a fração dispersa (ar ou outro gás) é não condutora e, desta forma, a condução de corrente elétrica se dá através da fase condensada, ou seja, através das lamelas e canais de Plateau.

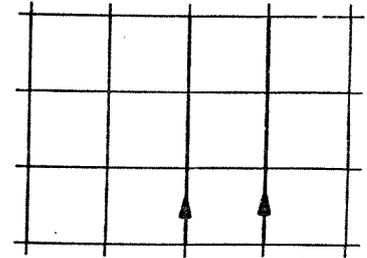
Assim, tanto a condutividade elétrica, como a condutividade hidráulica da espuma devem estar associadas a quantidade de líquido presente na espuma, e dependem da forma como esse líquido está distribuído - canais de Plateau e lamelas. Essa distribuição, por sua vez, relaciona-se com o estágio de drenagem da espuma. Uma espuma drenada é uma espuma poliédrica (2.1) e vários modelos foram propostos para este tipo de espuma, a fim de se estimar a relação existente entre a razão das densidades (F_L) e a razão entre as condutividades, da espuma e do líquido, (K). (A primeira, F_L , é identificada com a fração volumétrica da espuma que é ocupada pela fase condensada, se observarmos que a massa do líquido na espuma é aproximadamente igual a massa da espuma e, que a densidade do líquido nas lamelas não difere muito da densidade do líquido usado para o preparo da espuma (ver 2.1-razão de expansão)).

Bikerman propôs dois modelos (11) para espuma poliédrica. O primeiro consiste de cubos uniformes, alinhados, com lamelas de espessura uniforme (Fig.2.14). As paredes ou lamelas perpendiculares à direção da condução não contribuem para a corrente elétrica porém, contribuem para a densidade da espuma. Como cada bolha con

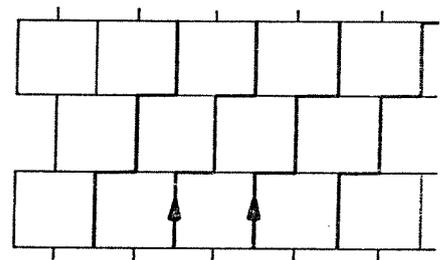
tribui com 6/2 lamelas, das quais apenas 4/2 conduzem a corrente, obtém-se a relação $F_L = 1,5K$, para a condução elétrica, considerando-se apenas os filmes. Lenlich (97) observou que cada bolha tem 12 arestas, sendo cada uma compartilhada entre outras 4 bolhas vizinhas. Assim, cada bolha tem 12/4 canais de Plateau, dos quais apenas 4/4 carregam corrente. Esta análise fornece a relação $F_L = 3K$ para a condução através dos canais. O outro modelo proposto por Bikerman, consiste de cubos uniformes não alinhados. Esta modificação foi feita levando-se em consideração a falta de estabilidade de junções de quatro lamelas (ângulo de 90° - ver 2.1) que ocorre no modelo anterior. Entretanto, quando se considera condução nas direções horizontal e vertical, vê-se que esse modelo é bastante anisotrópico e traz o inconveniente estrutural da dificuldade de empacotamento dos cubos não alinhados.

Um outro modelo, proposto por Chistyakhov e Chernin (98) considera as bolhas no formato de prismas hexagonais chegando na relação $F_L = 3K$, para condução tanto através dos filmes, como através dos canais de Plateau.

Lenlich (99) tratou a condutividade de uma espuma de baixa densidade. Esta espuma é composta de poliedros de vários formatos e o líquido se encontra principalmente nos canais de Plateau. Para uma estrutura isotrópica, como a de uma espuma, os canais devem estar orientados aproximadamente ao acaso, de forma que um tratamento estatístico pode ser feito. Nesse sentido, seu modelo baseia-se na condução de líquido ao longo de canais de Plateau estreitos, de vários tamanhos e formas, orientados ao acaso. Para esse caso encontrou-se a relação $F_L = 3K$, que mostrou boa concor-



(a)



(b)

Figura 2.14 Modelos de Bikerman para drenagem de espumas poliédricas:

- (a) cubos alinhados
- (b) cubos deslocados

dância com os valores experimentais (100) especialmente para $F_L \ll 0,01$. Para $0,01 \ll F_L \ll 0,06$ o valor do fator geométrico se aproxima mais a 2,8.

Para a condução, com o líquido presente principalmente nas lamelas, Lemlich e col. (97) assumiram a estrutura do dodecaedro regular, que forma junções aproximadamente simétricas de três lamelas e quatro canais de Plateau, no encontro de três bolhas. O resultado obtido desta forma foi $F_L = 1,4K$. Tanto em um caso como no outro estes resultados praticamente coincidem com os obtidos a partir do modelo simplificado de Bikerman.

Entretanto, condução apenas através das lamelas ou apenas através dos canais são os casos extremos. Para uma espuma poliédrica real a condução é feita tanto ao longo das lamelas, como ao longo dos canais de Plateau. Este tipo de condução pode originar um circuito complicado, englobando elementos em série e paralelo. A distribuição de líquido pode então ser calculada através de uma média dessas duas situações. Uma expressão aproximada para o cálculo da fração F de líquido presente nas lamelas é (97):

$$F = 1,3125 (F_L/K) - 0,3125 (F_L/K) + 0,5 \quad (2.8.2.1)$$

Para uma espuma poliédrica típica, com baixo conteúdo de líquido, $F_L/K = 2,8$, e a distribuição, de acordo com a expressão acima, fornece 9% do líquido presente nas lamelas e 91% presente nos canais de Plateau.

Krotov (101), usando em parte os resultados obtidos por Lemlich, estabeleceu expressões para as componentes de condutividade hidráulica nos canais (H_c) e filmes (H_f) em termos da visco

sidade do líquido. A condutividade hidráulica é definida pelo autor em termos da diferença de pressão que promove o escoamento do líquido. Para sua derivação examinou, inicialmente, uma estrutura composta de prismas hexagonais e, por variação do parâmetro estrutural (ângulo) e integração, usando um modelo estatístico do tipo usado por Lemlich, conseguiu o resultado:

$$H_f = W_f \rho_f / 1,5 \quad (2.8.2.2)$$

e

$$H_c = W_c \rho_c / 3 \quad (2.8.2.3)$$

onde ρ_f e ρ_c são as contribuições respectivas dos filmes e canais para a densidade da espuma e W_f e W_c são definidos de acordo com:

$$\bar{v}_f = W_f \rho \cdot g h \cos \beta \quad (2.8.2.4)$$

e

$$\bar{v}_c = W_c \rho \cdot g \cos \beta \quad (2.8.2.5)$$

em que \bar{v}_f e \bar{v}_c são as velocidades de escoamento médio na seção transversal de um filme e de um canal, respectivamente; ρ é a densidade do meio de dispersão (líquido), h é a espessura do filme e β é o ângulo formado entre a direção do vetor velocidade de escoamento e a vertical.

Considerando fluxo viscoso laminar e imobilidade das paredes, determinou-se:

$$H_f = 0,02 r^2 \rho_f^3 / \eta \quad (2.8.2.6)$$

e

$$H_c = 0,003 r^2 \rho_c^2 / \eta \quad (2.8.2.7)$$

Para $\rho_f^3 / \rho_c^2 \ll 1$ a condutividade será predominantemente através dos canais, fato que foi mostrado de outra forma por Lemlich para a

condutividade elétrica de espumas com densidade baixa. Novamente este modelo só se aplica a situações em que a viscosidade superficial pode ser considerada como infinita para que a mobilidade da superfície possa ser desprezada.

Temos então, que a maior parte do líquido de uma espuma poliédrica se encontra nos canais de Plateau. Racz e col. (102) mediram as pressões capilares em diversas alturas de uma espuma produzida por batimento. A drenagem tem início quando P_c assume um valor próximo de zero para a camada inferior da espuma. Para SDS / comercial $10^{-2} M$ esse intervalo de tempo é de aproximadamente 2 minutos. Durante o período de drenagem o conteúdo de líquido da espuma e o raio de curvatura dos canais diminuem; a pressão capilar aumenta até atingir, para cada altura (h_c), um valor correspondente a $P_c = -\rho g h_c$.

A rigidez ou mobilidade das superfícies dos canais de Plateau depende da viscosidade superficial. Espumas poliédricas reais formadas a partir de soluções de tensoativos, que não sejam suficientemente drenadas, devem apresentar canais de Plateau não rígidos. Desta forma, a velocidade de escoamento através desses canais deve ser maior do que a prevista supondo canais de paredes rígidas. Com efeito, Shah e col. (103) fizeram uma variação sistemática da viscosidade superficial e observaram que a velocidade de drenagem aumenta com a diminuição da viscosidade superficial.

Essa não rigidez superficial foi tratada por pelo menos três autores. Leonard e Lemlich (104) assumiram os canais de Plateau como sendo formados pelo encontro de três cilindros e encontraram uma solução para a equação de Navier-Stokes adequada a esse caso.

Na formulação, entretanto, a velocidade de escoamento não aparece como função da viscosidade superficial. Steiner e col. (105) consideraram os canais de Plateau como tubos rígidos, porém, introduziram uma constante empírica para considerar o efeito da não rigidez superficial. Kumar e Desai (106) idealizaram o canal de Plateau como um tubo cuja secção transversal fosse a de um triângulo equilátero e cujos vértices tivessem velocidade nula. Assumiram, então, que a fronteira gás-líquido apresentasse um gradiente de velocidade dependente da viscosidade superficial e encontraram a solução da equação de Navier-Stokes com as condições apropriadas a essa geometria. Seus resultados indicam que a consideração de um canal de Plateau rígido é válida apenas para $x < 0,044$, sendo x o inverso da viscosidade superficial adimensional, definido por $x = \eta(\sqrt{3}/6)/\eta^s$ onde η é a viscosidade do líquido e η^s é a viscosidade superficial (não fazem distinção entre as componentes dilatacional e de cisalhamento). Para $x = 0,044$ a consideração de paredes rígidas subestima o fluxo em 20%. Para $x > 0,044$ há um aumento rápido do erro cometido em não se considerar a mobilidade superficial e, para $x = 1,0$, assumir as paredes fixas significa estimar um fluxo 400% menor do que realmente ele seria se as paredes fossem móveis. Seus resultados experimentais se comparam razoavelmente bem para o sistema SDS ($3,5 \times 10^{-3} M$) para $1 < y < 2$, onde y representa o aumento da velocidade média causado pela viscosidade superficial infinita, neste caso $y = \bar{v}_{obs} / \bar{v}_s$, e que \bar{v}_{obs} é a velocidade média medida através da espuma pela introdução de um corante e, \bar{v}_s a velocidade média calculada através de um tubo sólido de secção triangular. Já para o sistema SDS(0,1%) + LOH(0,003%)

o valor experimental discorda da curva teórica traçada, x versus y . Experimentalmente $\bar{v}_{obs} = 1.78 \bar{v}_s$, para $x_{calc} = 2 \times 10^{-2}$, enquanto que para essa razão de viscosidades praticamente não deveria se esperar desvios ao se considerar as paredes rígidas.

Assumindo o mesmo tratamento feito para os canais de Plateau, Kumar e Desai (94) apresentaram um modelo (Fig.2.15) para prever os perfis de líquido em uma espuma poliédrica. Além da consideração de mobilidade superficial, o modelo assume ainda que cada filme drena continuamente para o canal de Plateau adjacente (sucção capilar) e que os filmes não recebem qualquer líquido a partir dos canais de Plateau, nem drenem devido a gravidade. Os canais de Plateau inclinados em relação a vertical recebem líquido apenas dos filmes adjacentes, drenando em seguida para os canais verticais vizinhos. Nesse caso a velocidade média através de um canal de Plateau é dada por:

$$\bar{v}_c = (1/\eta) (dP/dz) A_c / (20 \sqrt{3}) y \quad (2.8.2.8)$$

onde dP/dz é a variação de pressão em relação a altura da coluna e A_c é a área da secção transversal de um canal de Plateau. Nesse trabalho consideraram apenas o fluxo devido a gravidade e tomaram os ângulos de inclinação médios dos canais de Plateau (para o cálculo das componentes de velocidade inclinadas em relação a vertical) a partir de modelos plásticos. A partir de um balanço de material na espuma em estado estacionário e, considerando o modelo proposto puderam equacionar as variações nas quantidades de líquido mantidas na espuma em relação a altura na coluna de espuma. Esses perfis de distribuição de líquido na espuma foram traçados

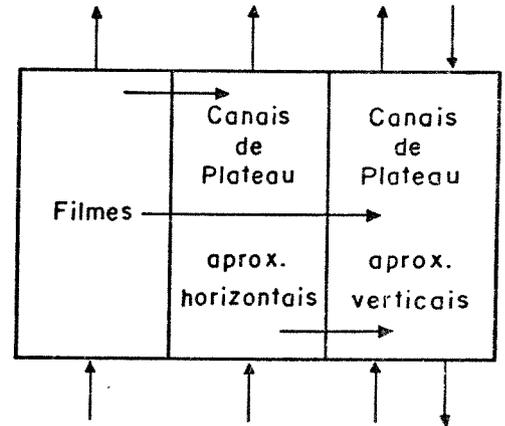


Figura 2.15 Representação esquemática do mecanismo de drenagem de espuma proposto por Desai e Kumar (Ref.94).

em relação a viscosidade da solução, viscosidade superficial e velocidade superficial do gás usado para gerar a espuma. O modelo foi testado medindo-se as quantidades de líquido, a diversas alturas, de uma espuma gerada em uma coluna, através da técnica de atenuação de raios γ . As espumas foram estabilizadas com SDS e LOH. Puderam observar que a quantidade de líquido presente na espuma é maior para a espuma formada a partir de solução com viscosidade mais alta, para qualquer altura considerada. O mesmo ocorre para espumas com viscosidades superficiais mais elevadas. A quantidade de líquido presente na espuma também aumenta com o aumento da velocidade do ar e este efeito é mais pronunciado para o líquido mais viscoso. Consequentemente nesses casos a velocidade de drenagem é diminuída. Os resultados demonstram que próximo a interface líquido-espuma os filmes têm maior quantidade de líquido, enquanto nas imediações da fronteira espuma-gás, os canais de Plateau é que ficam com a maior porção. Esses resultados reforçam outros obtidos anteriormente e citados no início e demonstram a importância de se considerar a mobilidade superficial no processo de drenagem de espumas.

Até aqui considerou-se a drenagem espontânea de uma espuma e os fatores que a afetam. Exerova e col. (107) mostraram que um aumento da pressão nos canais de Plateau aceleram a drenagem de espumas. O método utilizado para provocar este aumento de pressão consiste em colocar a espuma em contacto com uma placa porosa e, diminuir a pressão sob ela. Quando o líquido escoar a partir dos canais de Plateau estabelece-se uma pressão capilar que tende a igualar-se a diferença de pressão entre o espaço acima da espuma e

aquele abaixo da placa porosa (no caso do trabalho citado ΔP foi de $5 \times 10^3 \text{ Nm}^2$). Este processo permite obter uma espuma seca com pressão elevada nas fronteiras de Plateau. Observou-se que o tempo necessário para que estabeleça-se uma pressão capilar constante é menor para a espuma estabilizada com detergente não iônico - (NP20-nonilfenol-etoxietanol) do que para SDS. Os autores sugerem que além das diferenças nas propriedades dos filmes de cada uma dessas espumas, deve existir uma diferença na hidrodinâmica do escoamento do líquido a partir dos canais de Plateau. Isso nos faz lembrar da necessidade da introdução de um coeficiente de desaceleração eletrostática, no modelo cinético da adsorção de solutos iônicos na interface líquido-gás (ver 2.3). A diferença de pressão aplicada a espuma provoca uma aceleração do líquido na direção descendente. Se as moléculas do líquido são carregadas, pode estabelecer-se um campo elétrico que tende a diminuir a mobilidade das moléculas seguintes. Por outro lado, espumas apresentam atividade eletroosmótica, que será discutida no capítulo 3, e a existência de um potencial de escoamento pode influenciar na drenagem de espumas estabilizadas por tensoativos iônicos.

2.8.3. Permeação de Gás através das Lamelas

Conforme citamos em 2.1, a diferença de pressão entre bolhas de tamanhos diferentes provoca a difusão de gás da bolha menor para a maior. O mecanismo deste processo envolve etapa de dissolução seguida por difusão do ar (ou gás) através das lamelas. Nesse sentido, a presença do tensoativo adsorvido na superfície dos fil

mes, por um lado, reduz a tensão interfacial e, portanto, a diferença de pressão entre bolhas de tamanhos diferentes e, por outro, dificulta estericamente a difusão de gás através da interface.

McBain e col. (108) fizeram um estudo sobre transferência de ar através de filmes de espuma, a partir da medida direta da velocidade de variação do tamanho de bolhas individuais formadas sobre soluções de tensoativos. Essas medidas foram relacionadas com dados de estabilidade de espumas preparadas com as mesmas soluções. Para o sistema SDS/LOH ($0,1\% < C_{SDS} < 0,5\%$ e $5 \times 10^{-4}\% < C_{LOH} < 4 \times 10^{-2}\%$) constatou-se que, abaixo da CMC, uma quantidade de 2,5 ppm de álcool laurílico é suficiente para diminuir a velocidade (dr/dt) de variação do raio da bolha de 70% em relação a SDS puro. Esta velocidade está diretamente relacionada com a permeabilidade do gás através do filme e, portanto, implica na formação de filmes mais condensados na presença de álcool laurílico, conforme indicam os dados de viscosidade superficial (2.4.5). De uma forma geral soluções que dão origem a menores valores de permeabilidade fornecem espumas mais estáveis (tempo de vida maior), porém, a correlação detalhada não é tão direta, isto é, medidas de permeação de gás através dos filmes não podem, isoladamente, fornecer uma medida da estabilidade da espuma.

2.8.4. Métodos e Parâmetros definidos para medir Estabilidade de Espumas

As medidas de estabilidade de espumas são geralmente de dois tipos: i) estática - a espuma é gerada e são feitas medidas de meia vida ou velocidade de drenagem; ii) dinâmica - onde se mede a altura da espuma formada a partir de determinada quantidade de solução, com determinado borbulhador, vazão de gás e outras condições especificadas. Este segundo tipo está mais relacionado ao poder espumante da solução do que propriamente a estabilidade da espuma formada.

Os testes de estabilidade estão, contudo, ligados a certas classes de aplicação e, não obstante, se baseiam em propriedades não fundamentais de espumas, isto é, não são fundamentados no conjunto de fatores que acabamos de relatar nos itens anteriores. Citaremos aqui alguns métodos clássicos.

Método de Bikerman (11): Consiste na formação, por borbulhamento, de uma espuma que ascende em um tubo graduado. Quando o fluxo de gás (V/t) é constante, o nível da espuma no tubo também torna-se constante, isto é, o volume da espuma não aumenta mais. Bikerman definiu como parâmetro de medida da estabilidade da espuma a razão entre o valor limite do volume da espuma e o fluxo de gás. Essa razão mostrou-se independente do fluxo de gás (para fluxos não muito altos), do volume inicial de líquido (desde que não fosse muito pequeno). Tomou esse parâmetro, que tem unidades de tempo, como sendo o tempo de vida médio de uma bolha na espuma. Para espumas bastante estáveis esse tempo pode ultrapassar 30 minutos.

-Método de Brady-Ross (109): Baseia-se na determinação do tempo de vida médio do líquido (L_L) e do gás (L_g) na espuma. Após a formação da espuma mede-se, por um método adequado, a altura das interfaces líquido-espuma e espuma-gás, em função do tempo.

$$L_L = 1/V_L^0 \int_0^{V_L} t \, dV \quad (2.8.4.1)$$

$$L_g = 1/V_g^0 \int_0^{V_g} t \, dV \quad (2.8.4.2)$$

onde V_g e V_L correspondem aos volumes de gás e líquido no tempo t .

Ross e Nishioka apresentaram (110) um outro método para medição de estabilidade de espumas, baseado na equação de estado para uma espuma. A equação de estado foi deduzida por Ross (111) considerando a espuma como um agregado celular (de forma esférica ou poliédrica). A cada célula, contendo gás, foi atribuída um excesso de pressão, correspondente ao raio de curvatura de sua esfera equivalente. A área total da espuma é relacionada com a pressão, volume, temperatura e quantidade de gás por:

$$n_E RT = P_e V_g + 2/3 \gamma A \quad (2.8.4.3)$$

onde: n_E = número de moles de gás contido na espuma, P_e = pressão externa a espuma, V_g = volume do gás na espuma, γ = tensão superficial e A = área da superfície líquida na espuma.

A quantidade total de gás no sistema (fechado) corresponde a $(n_E + n_e)$ onde n_e = número de moles de gás externo a espuma e não se modifica pelo decaimento da espuma mantida em um recipiente a pressão contante. (Decaimento, aqui, engloba processos de drenagem e permeação de gás através das lamelas). A variação na área superficial da espuma (A) pode, então, ser relacionada com varia

ções de pressão (ΔP) para o sistema fechado a temperatura constante. Chega-se a seguinte equação:

$$3V\Delta P + 2\gamma\Delta A = 0 \quad (2.8.4.4)$$

onde a variação na área em função do tempo, $A(t)$, pode ser determinada a partir de medidas de variação de pressão em um recipiente (fechado, de volume conhecido) contendo a espuma, através da relação:

$$A(t) = (3V/2\gamma) (\Delta P_{\infty} - \Delta P(t)) \quad (2.8.4.5)$$

onde ΔP_{∞} corresponde a pressão medida para a espuma colapsada.

A variação de pressão pode ser monitorada usando-se um recipiente de referência (pressão constante com volume igual ao daquele contendo a espuma). A conexão de um transdutor de pressão permite o registro de variações instantâneas de pressão. Os resultados são apresentados em termos de gráficos de decaimento: área superficial da espuma em função do tempo. Sugerem como uma unidade para a medida da estabilidade da espuma o tempo de vida médio (\bar{L}) da unidade de área da superfície líquida da espuma, que pode ser avaliada pela expressão:

$$\bar{L} = (1/A_0) \int_0^t A dt \quad (2.8.4.6)$$

O método foi testado (110) para SDS e CTAB (brometo de cetil trimetil amônio). Os resultados mostraram-se reprodutíveis apenas para o primeiro sistema. Atribuíram à falta de reprodutibilidade para as espumas estabilizadas com tensoativo catiônico as condições de não molhamento do recipiente, que podem afetar a estrutura da espuma.

Schechter e Monsalve (112) usando o método proposto por Nishioka e Ross mostraram que o teste é muito sensível a distribuição inicial dos tamanhos das bolhas na espuma. Registraram as variações na área relativa $\alpha(t) = A(t)/A(0)$ em função do tempo de drenagem da espuma. Quando estes resultados são lançados em coordenadas semilog, fornecem retas após um determinado tempo. Atribuíram ao inverso da tangente desta reta (que tem unidades de tempo) um tempo de relaxação característico relacionado ao decaimento da espuma devido ao processo de difusão de gás entre as bolhas (τ_D). Um segundo tempo de relaxação foi definido através da reta obtida através da diferença entre $\alpha(t)$ e a reta acima citada. Este tempo de relaxação foi atribuído ao decaimento da espuma resultante da drenagem gravitacional da espuma (τ_G). Desta forma, $\alpha(t)$ pode ser equacionada empiricamente como:

$$\alpha(t) = k_G \exp(-t/\tau_G) + k_D \exp(-t/\tau_D) \quad (2.8.4.7)$$

que concorda muito bem com seus resultados experimentais. Porém, os tempos de relaxação não são reprodutíveis para espumas com mesmo volume e áreas interfaciais iguais. Partindo de uma função de distribuição de tamanhos de bolhas dependente do raio das bolhas (R) e do tempo ($dR/dt = W(R,t)$), puderam demonstrar que a variação da área interfacial com o tempo depende de W_0 , que é de difícil controle.

Tem-se então, que nenhum dos métodos existentes para caracterizar a estabilidade de uma espuma é, simultaneamente, confiável, reprodutível e reportado a eventos e grandezas mais fundamentais. Os testes podem ser, contudo, adequados dependendo da comparação que se deseja fazer, em condições dadas.

2.8.5. Desestabilização de Espumas

Uma espuma pode ser desestabilizada e destruída operando-se sobre quaisquer dos efeitos estabilizantes citados nos itens precedentes. Entre os métodos utilizados para destruir uma espuma encontram-se métodos mecânicos, térmicos, químicos. Cada um deles pode envolver o enfraquecimento de um ou mais efeitos estabilizantes e, nem sempre o mecanismo é totalmente esclarecido.

Destruição mecânica de espumas baseia-se em um dos quatro mecanismos (113): variação rápida de pressão, cisalhamento, compressão ou impacto. Variações rápidas de pressão causam a coalescência e colapso de espumas. O mesmo ocorre submetendo a espuma a ondas acústicas numa frequência apropriada (114, 115). Aspersão da espuma líquida com o solvente também leva a sua destruição. Nesse caso a espuma é desestabilizada pelas grandes variações locais de concentração do tensoativo na superfície da espuma. Este método tende a funcionar com espumas compostas de bolhas grandes e estabilidade não muito elevada.

Espumas podem, também, ser destruídas pelo aumento ou diminuição da temperatura. No segundo caso a espuma se rompe devido a redução na elasticidade dos filmes.

Para a destruição de espumas por método químico substâncias, que podem também ser tensoativas, não sendo contudo estabilizantes, são adicionadas a espuma. Estes compostos agem aumentando a pressão superficial local numa determinada região do filme. Como consequência, ocorre um espalhamento da monocamada. Se o espalhamento for suficientemente rápido, o arraste da camada de solução intralamelar adjacente pode provocar um adelgacamento até que uma

espessura crítica do filme seja atingida; a partir daí o filme pode ser rompido espontaneamente por flutuações térmicas ou choques mecânicos. Quanto mais rápido for o espalhamento do agente destruidor de espumas, mais acentuado o adelgaçamento do filme e maior a probabilidade do filme romper-se. Inclui-se, nesse método, a adição de partículas hidrofóbicas: cristais de quartzo e galena hidrofobizados (116) e partículas de politetrafluoretileno (117). Nesse caso, o ângulo de contacto, entre a partícula sólida e o filme líquido, inicialmente formado, difere do valor de equilíbrio. O movimento da interface sólido-líquido-vapor para que o equilíbrio seja estabelecido, diminui a espessura do filme nas imediações da partícula, causando a ruptura do filme. Desta forma, quando um agente químico é adicionado à espuma com a finalidade de destruí-la, sua ação é por ruptura dos filmes e não por facilitar a coalescência das bolhas.

Ocorre comumente em situações práticas a necessidade de impedir que a espuma seja formada, em determinado sistema. Neste caso pode-se adicionar um agente anti-espumante (A). Esses aditivos (118,119) agem formando novas interfaces gás-líquido, diferentes daquelas que seriam formadas pelo agente espumante (E). Da mesma forma que para a destruição da espuma, sua inibição depende da capacidade de espalhamento do aditivo sobre a superfície. A condição para que (A) espalhe sobre uma solução do agente espumante é dada pelo coeficiente de espalhamento (ver 2.4). Os inibidores de espuma mais eficientes, como as siliconas, apresentam um coeficiente de espalhamento positivo e elevado em relação a solução espumante inicial (120). Sendo mais rapidamente espalhados, os agen-

tes anti-espumantes provocam o aumento da velocidade de diminuição da tensão superficial (121), isto é, diminuem o tempo necessário para que o valor de equilíbrio de adsorção interfacial seja atingido; a elasticidade superficial é portanto diminuída. Esses mesmos agentes diminuem também a viscosidade superficial (122) ou retardam a formação de uma superfície plástica, que é um fator importante para a estabilidade de espumas drenadas. Esse aspecto é relevante no caso de um agente destruidor de espuma; no caso de um inibidor basta que ele reduza a elasticidade superficial, que estabiliza o filme recém-formado.

Existe um grande número de agentes antiespumantes que são recomendados dependendo do tipo de aplicação e são apresentados na Tabela 2.3. As siliconas merecem destaque por serem quimicamente inertes e serem efetivas em concentrações tão baixas quanto 10ppm. A desvantagem desse método é a contaminação da solução espumante, que na presença do anti-espumante não pode ser reutilizada para a formação de espuma.

Ainda dentro da classe de destruidores ou inibidores químicos de espuma, merece destaque a adição de álcoois de cadeia intermediária ($C_2 - C_8$) a uma solução espumante. Se a adição é feita antes da formação da espuma o efeito é estabilizante. Por outro lado, se o álcool é adicionado após a espuma ter sido formada, sua ação é desestabilizante.

No segundo caso, o processo de inibição da espuma segue o mecanismo acima citado: espalhamento do álcool, com variação local na razão entre concentrações do álcool e tensoativo, com excesso do primeiro, que não é um estabilizante de espumas, por não confe-

Tabela 2.3 Exemplos de anti-espumantes e aplicações típicas.

Classe Química	Exemplos	Aplicações
Álcoois	Octanol	Processamento de papel, gelatina e gomas; fermentações; banhos de eletrodeposição; manufatura de sabão; destilações aquosas; produção de verniz; indus. cerâmica e fotográfica.
Ésteres	Acetato de Etila	Indústria alimentícia; produção de fermento e gomas; evaporação flotação de ouro; lamas de perfuração; soluções de proteínas; tintas látex.
	Monoestereato de Glicerila	
	Isovalerato de Isoamila	
Fosfatos	F. de tributila Ésteres de ac. fosfórico	Óleos lubrificantes; processamento de papel; tintas látex; líquidos de mercerização.
Poliamidas		Caldeiras
Siliconas	Metilsiloxano contendo sílica finamente dividida	Óleos lubrificantes; gorduras e óleos animais e vegetais; asfalto; processamento da borracha; fermentações; adesivos; processamento de papel; acabamento de couro e tecidos; ceras e graxas laminação de metais; resinas.
	Polimetil-siloxano	

(Ref.118)

rir propriedades elásticas ao filme. Com a adição do álcool antes da formação da espuma, observa-se a estabilização da espuma. Uma explicação, com base no diagrama de fases do sistema ternário água-álcool-tensoativo (Fig.2.16), foi dada por Friberg (123). Consta-se que com a adição do álcool antes da formação da espuma, a composição total do sistema irá variar a partir da solução aquosa em direção a fase líquido-cristalina. Além disso, observa-se que ocorre uma concentração do cristal líquido nos canais de Plateau da espuma, através de fotografias das espumas com luz polarizada. O cristal líquido nesta região pode atuar de duas formas: 1) diminuindo a velocidade de drenagem pelo aumento de viscosidade; paralelamente a velocidade de adelgaçamento da lamela é diminuída - um canal de Plateau com maior quantidade de material implica num raio de curvatura maior, com conseqüente diminuição da pressão capilar sobre a lamela e, 2) servindo como um reservatório de moléculas do tensoativo para o filme. Outrossim, quando filmes atingem espessuras correspondentes ao estágio de formação de filme negro, a estrutura do filme assemelha-se a estrutura de uma fase mesomórfica. Este tipo de estrutura das camadas adsorvidas e solvente estruturado contribui também como uma força repulsiva que impede o colapso do filme.

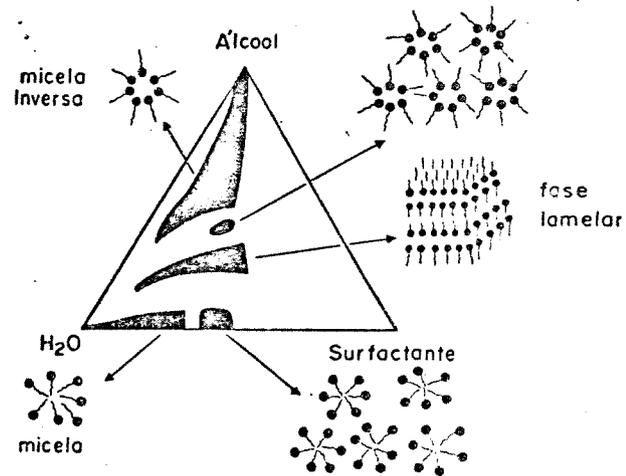


Figura 2.16 Diagrama de fases do sistema ternário - água-álcool-tensoativo (Rêf.123)

3. Propriedades Elétricas e

Eletrocinéticas de Espumas

3.1. Estrutura de Dupla Camada Elétrica em Filmes de Espuma

O arranjo das moléculas do tensoativo, adsorvidas de forma orientada na superfície do filme, está associado a uma diferença de potencial eletrostático entre as duas fases. Se o soluto adsorvido for não iônico e a densidade superficial de carga for nula, esta diferença de potencial é pequena e tem origem nos momentos dipolares das moléculas adsorvidas. Se, entretanto, a molécula anfifílica for iônica tem-se uma carga elétrica interfacial. Esta carga gera um campo elétrico que orienta uma camada de íons próxima a interface. Esta camada tem pouca mobilidade, ficando os íons adsorvidos próximos a superfície. Este processo de adsorção pode ser descrito de acordo com a teoria de Langmuir de adsorção monomolecular sobre sítios ativos. A camada adsorvida e fixa a superfície é chamada de camada de Stern e pode ser aproximada a um condensador molecular, onde as dimensões dos íons são consideradas. À medida que a distância em relação a superfície do filme, seguindo-se para o interior da lamela aumenta, os íons encontram-se distribuídos devido ao movimento térmico; assume-se que a distribuição seja determinada pela equação de Boltzmann. O potencial elétrico decresce conforme aumenta a distância da superfície e considera-se que ele obedeça a equação de Poisson. Desta forma, a equação diferencial fundamental que descreve a distribuição de potencial é a equação de Poisson-Boltzmann (124). Esta camada mais a-

fastada da superfície, onde os íons encontram-se distribuídos de forma difusa é chamada de camada de Gouy. (A primeira e mais simplificada teoria para o tratamento de uma camada difusa de íons nas vizinhanças de uma superfície carregada foi desenvolvida, independentemente por Gouy (1910) e Chapman (1913)). O valor máximo do potencial elétrico na camada difusa, ou seja, o potencial no plano de cisalhamento recebe o nome de potencial eletrocinético ou potencial ζ (zeta).

Esta descrição aplica-se às duas monocamadas que formam o filme de tal forma que tem-se uma estrutura de dupla camada elétrica para cada uma delas (Fig.3.1). Esta separação de cargas gera uma força elétrica repulsiva responsável pela componente elétrica da pressão de separação (ver 2.5.2).

Numa situação de equilíbrio a pressão capilar iguala a resultante entre as componentes de van der Waals e eletrostática (ver 2.5). A componente eletrostática é mais relevante a espessuras maiores. Exerova et alli (125) estudaram a dependência da espessura de equilíbrio de filmes de espuma com a concentração do surfactante (não iônico e iônico - SDS) para concentrações baixas. Usando a teoria DLVO estimaram o valor do potencial da dupla camada na interface solução-ar, em função da concentração, assumindo que \tilde{u}_{vw} fosse desprezível. Para SDS obtiveram uma curva com inclinação positiva até 10^{-5} M e, a partir daí um patamar, sendo o valor de ψ_0 aproximadamente igual a 82 mV. Em virtude da dispersão dos dados de espessura dos filmes, um número grande de determinações de espessura precisam ser feitas para cada concentração. Para concentrações acima de 10^{-4} M não se pode desprezar a componente de

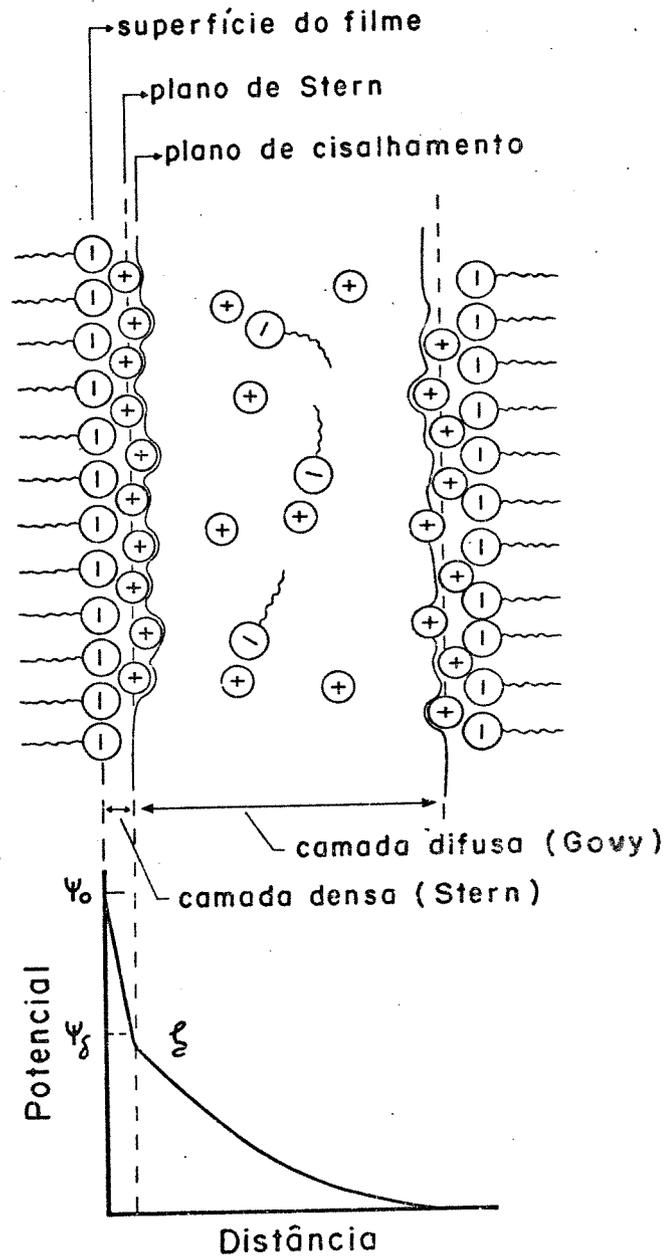


Figura 3.1 Estrutura de dupla camada elétrica num filme de espuma, com a variação de potencial elétrico nas imediações de uma das monocamadas.

van der Waals, de forma que não se pode determinar Ψ_0 para concentrações acima desse valor, sem avaliar esse termo.

Potencial superficial de filmes de espuma foi determinado por um método independente da teoria DLVO (126), utilizando indicador anfifílico que fornece informação sobre os equilíbrios ácido-base na superfície do filme, através de medidas de fluorescência do corante. O valor obtido para filmes de brometo de tetradeciltrimetil amônio foi de (175 ± 10) mV.

Um outro aspecto da presença de uma estrutura de dupla camada elétrica em filmes de espuma está relacionada com a observação geral de efeitos eletrocínéticos em sistemas que exibem estrutura desse tipo.

De particular interesse é a carga que o líquido intralamelar adquire devido a seu contacto com as monocamadas carregadas. Nesse caso, a ação de um campo elétrico externo poderá induzir um movimento dos íons da camada difusa (contra-íons). Esses íons se movendo, arrastam consigo o solvente, de tal forma que um escoamento do líquido intralamelar poderá ser observado. O movimento de um fluido, situado entre paredes de um sólido estacionário, induzido por um campo elétrico é chamado de eletroosmose. Este fenômeno foi observado pela primeira vez por Reuss (127), que aplicou um campo nas extremidades de um tubo em "U" contendo argila e água, verificando o deslocamento do líquido. Desde então vários outros sistemas foram estudados. Sendo a causa da eletroosmose o campo elétrico agindo sobre o líquido carregado, nas vizinhanças de uma superfície sólida, espera-se que o fenômeno seja observado sempre que essa situação for encontrada.

As espumas são constituídas por um agregado de filmes e canais de Plateau, onde a situação descrita acima é observada. Consequentemente, espumas devem exibir efeitos eletrocinéticos.

Apesar de eletrosmose ter sido relatada de forma qualitativa para filmes individuais de espuma, medidas quantitativas só foram registradas para espumas em 1982, por dois pesquisadores russos, Sharovarnikov e Tsap (128).

3.2. Eletrosmose e Coeficiente Eletrosmótico

Os fenômenos eletrocinéticos podem ser analisados sob dois pontos de vista: um, mais abrangente, usando o tratamento da termodinâmica de processos irreversíveis (129), onde se considera o acoplamento de fluxos e forças; o outro que trata de casos particulares, com geometrias definidas e recorre a existência de uma estrutura de dupla camada elétrica nas vizinhanças da superfície (124,130).

3.2.1. Eletrosmose sob o Aspecto da Termodinâmica de Processos Irreversíveis

A termodinâmica de não equilíbrio está baseada na premissa que o processo irreversível causa um aumento de entropia (interna) no sistema, ou seja, $dS/dt > 0$. Esta velocidade de aumento de entropia, no sistema como um todo, está relacionada com a produção local de entropia (σ) por uma integral de volume: $dS/dt = \int_V \sigma dV$.

Quando se admite a existência de um equilíbrio local, apesar do processo ser irreversível, a produção local de entropia pode ser expressa como uma soma de produtos de fluxos (J_i) por suas

forças conjugadas (X_i). De uma forma geral:

$$\sigma = \sum_{i=1}^n J_i X_i \quad (3.2.1.1)$$

Exemplos de sistemas fora do equilíbrio, nos quais os fluxos e as forças conjugadas são identificados, são dados por observações que se transformaram em leis clássicas: Fourier (1811) - o fluxo de calor é diretamente proporcional ao gradiente de temperatura; Ohm - o fluxo de carga elétrica é diretamente proporcional a força eletromotriz; Fick - a velocidade de difusão de uma espécie, por unidade de área, é proporcional ao simétrico do gradiente de sua concentração.

Porém, nem sempre existe uma dependência simples de um fluxo com sua força conjugada. Reuss nos seus experimentos sobre comportamento elétrico e osmótico em meios porosos observou que a aplicação de uma força eletromotriz pode produzir não apenas um fluxo de carga elétrica, mas, também, um fluxo não conjugado de volume (do líquido). E, por outro lado, a aplicação de pressão hidrostática pode produzir um fluxo não conjugado de eletricidade. Além desse exemplo, podem ser citados os efeitos Peltier e Seebeck, que fundamentam a construção e utilização de pares termoelétricos.

Assim, quando o sistema não está muito distante do equilíbrio qualquer fluxo pode depender de uma forma direta e linear, não apenas de sua força conjugada, mas também de forças não conjugadas. As equações que expressam essa dependência linear de fluxos e forças são as chamadas equações fenomenológicas, que podem ser resumidas:

$$J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j \quad (3.2.1.2)$$

Os coeficientes L_{ij} são chamados fenomenológicos ou de Onsager a quem se deve a relação de reciprocidade, de acordo com a qual $L_{ij} = L_{ji}$. Estes coeficientes podem ser escritos como derivadas dos fluxos generalizados com relação as forças termodinâmicas, calculadas no equilíbrio:

$$L_{ij} = (\partial J_i / \partial X_j)_0 \quad (3.2.1.3)$$

Nesse sentido, estes coeficientes exibem o caráter de "condutâncias" generalizadas (fluxos por unidade de força). Para o caso de $i=j$, os L_{ii} assumem então o papel de condutância térmica, condutância elétrica, coeficiente de difusão, enquanto que no caso de $i \neq j$, os coeficientes cruzados ou de acoplamento L_{ij} descrevem a interferência dos dois processos irreversíveis. No caso de eletrosmose o coeficiente cruzado está conectado com um fluxo de volume líquido causado por uma força elétrica, (quando a pressão no líquido é uniforme). Os dois processos irreversíveis, nesse caso, são o transporte de líquido por influência de uma diferença de pressão e a corrente elétrica devido a diferença de potencial elétrico.

Da relação de reciprocidade de Onsager, o outro efeito de interferência desses dois processos irreversíveis corresponde ao aparecimento de uma diferença de potencial pelo escoamento de líquido quando a corrente elétrica é nula. Esta diferença de potencial é chamada de potencial de escoamento.

As equações fenomenológicas que descrevem a corrente elétrica (I) e o escoamento de líquido por unidade de volume (J), são escritas, respectivamente, como:

$$I = L_{11} \Delta \phi + L_{12} \Delta P \quad (3.2.1.4)$$

$$J = L_{21} \Delta \phi + L_{22} \Delta P \quad (3.2.1.5)$$

A eletrosmose é descrita pela relação:

$$\left(\frac{J}{I} \right)_{\Delta P=0} = \frac{L_{21}}{L_{11}} \quad (3.2.1.6)$$

E, o potencial de escoamento, por:

$$\left(\frac{\Delta \phi}{\Delta P} \right)_{I=0} = - \frac{L_{12}}{L_{11}} \quad (3.2.1.7)$$

O fluxo de líquido por unidade de corrente elétrica é chamado de coeficiente eletrosmótico (β) e foi tido durante muito tempo como constante, independente do potencial elétrico. Entretanto, em alguns casos, além de efeitos lineares entre fluxos e forças podem surgir efeitos não lineares, descritos por coeficientes do tipo $L_{ijk} = \partial^2 J_i / \partial X_j \partial X_k$ (131). Isso se traduziria, em processos eletrosmóticos, por uma dependência de β com o potencial aplicado Caballero e col. (132) introduziram o conceito de coeficiente fenomenológico generalizado, útil na descrição de fenômenos eletrosmóticos não lineares. Para esses coeficientes admite-se uma dependência com a força termodinâmica: $L_{ij}^g = L_{ij}^g(X_1, X_2, \dots, X_n)$, de tal forma que eles podem ser escritos como:

$$L_{ij}^g = L_{ij} + \sum_{k=1}^n L_{ijk} X_k + \dots \quad (3.2.1.8)$$

onde L_{ij} corresponde ao coeficiente independente de X_k .

Particularizando para o fenômeno eletroosmótico :

$$J^{\phi} = L_{12} + L_{12} \Delta P + L_{122} \Delta \phi \quad (3.2.1.9)$$

$$\text{se } \left\{ \begin{array}{l} L_{121} = 0 \Rightarrow L_{122} = \frac{J^{\phi}}{\partial \Delta \phi} \quad (3.2.1.10) \end{array} \right.$$

$$L_{122} = 0 \Rightarrow L_{121} = \frac{J^{\phi}}{\partial \Delta P} \quad (3.2.1.11)$$

Enquanto o coeficiente L_{12} está relacionado com as propriedades da dupla camada elétrica, suas derivadas com relação a $\Delta \phi$ e ΔP fornecem a influência das variações de potencial elétrico externo e pressão, sobre aquelas propriedades.

Alguns pesquisadores (133) observaram que existe um campo elétrico crítico (E_{cr}) abaixo do qual β mantém-se constante. Acima desse valor β sofre um aumento pronunciado para, em seguida, estabilizar novamente num valor de β constante maior que o anterior. A explicação para essa observação foi dada em termos da mobilidade do plano de cisalhamento (entre a camada compacta e difusa) provocada por campos elevados. No caso de argilas E_{cr} foi de 80 V/cm. Associado a esse segundo valor de β , que tende a ficar constante, tem-se um potencial ζ correspondente a movimentação da dupla camada como um todo. Esse valor seria mais próximo do valor do potencial superficial que o potencial medido a baixos campos.

3.2.2. Eletroosmose - Teoria Clássica

A teoria clássica do processo eletroosmótico, sem considerações termodinâmicas, foi dada pela primeira vez em 1921 por Smoluchowski (124); que considerou o movimento do líquido, adjacente a uma superfície plana carregada, sob a influência de um campo elétrico paralelo a interface (Fig.3.2). Em seu tratamento, as paredes são rígidas e a condutância superficial não é considerada. A dedução é feita considerando-se as forças que agem sobre um elemento de volume do líquido situado a uma certa distância da parede (Fig.3.3). A densidade de carga é dada pela equação de Poisson-Boltzmann onde se considera que a constante dielétrica do líquido próximo a superfície seja igual a do interior da solução.

Chega-se a seguinte expressão para a velocidade eletroosmótica (v_e) por unidade de campo elétrico (E), ou, mobilidade eletroosmótica (u_e):

$$\frac{v_e}{E_z} = u_e = - \frac{\epsilon \zeta}{\eta} \quad (3.2.2.1)$$

O sinal negativo indica que quando ζ é negativo a carga na camada móvel é positiva, de tal forma que o fluxo de líquido ocorre em direção ao eletrodo negativo.

Em experimentos de eletroosmose, entretanto costuma-se medir o volume de líquido transportado, no lugar da mobilidade eletroosmótica. No caso de eletroosmose em capilares, a espessura da dupla camada é muito menor que o raio do capilar e, este tem um valor fixo. Se o fluxo de líquido for proporcional ao gradiente de potencial, tem-se que o volume deslocado por unidade de tempo, ou

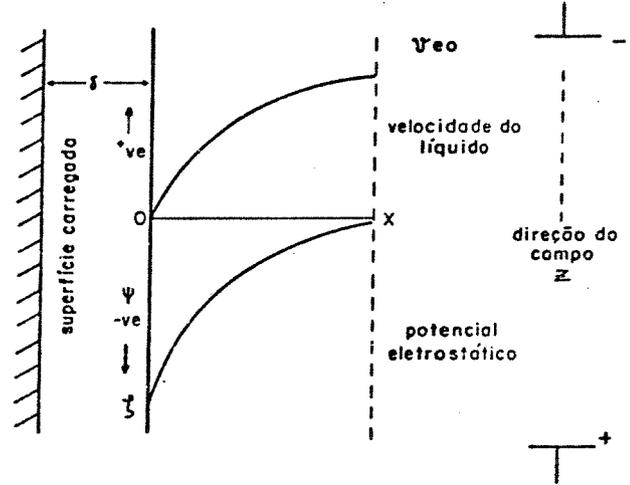


Figura 3.2 Variação do potencial elétrico e perfil de velocidade eletroosmótica nas vizinhanças de uma superfície carregada.

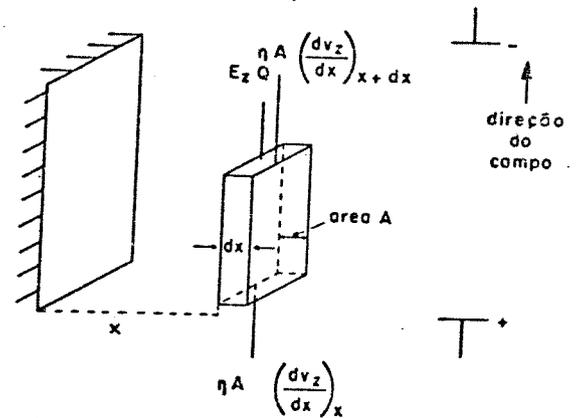


Figura 3.3 Forças agindo sobre um elemento de volume do líquido (de área A e carga Q) quando submetido a um campo elétrico (Ref.124).

seja, o fluxo J é dado por:

$$J = (\bar{n}r^2) v_{e0} = \bar{n}r^2 E_z \xi / \eta \quad (3.2.2.2)$$

A corrente elétrica (I) transportada pelo líquido é dada por: $I/E_z = (\bar{n}r^2)\chi$, onde χ é a condutividade do líquido. Desta forma o coeficiente eletroosmótico $(J/I)_{\Delta P=0}$ pode ser relacionado com o potencial electrocinético (ξ):

$$\beta = \frac{E_z \xi}{\eta \chi} \quad (3.2.2.3)$$

Uma vez que para essa dedução suspôs-se que J fosse diretamente proporcional a $\Delta\phi$, β só pode ser comparado com L_{12} e não com L_{12}^g , isto é, considerando-se que β não seja função de $\Delta\phi$ ou de ΔP . A expressão (3.14) tem sido utilizada (128,124) para descrever electroosmose em espumas, sem considerações adicionais, tratando a espuma como uma rede de capilares de paredes rígidas interconectados.

Outras críticas a aplicação da equação (3.2.2.3) a espumas são: ela não inclui a condutância superficial e supõe que, devido a rigidez das superfícies, r não se modifique com o tempo.

3.3. Condutância Superficial

No último parágrafo do item precedente foi feita alusão a influência da condutância superficial em fenômenos de electroosmose. A condutância elétrica de espumas foi tratada no capítulo 2 - item 8.2, onde o enfoque foi com relação a determinação da fração volumétrica da espuma ocupada pelo líquido a partir de medidas de condutância. Nesse caso, a condutância elétrica de espumas é atribuída

buída principalmente ao transporte de íons pela solução intralame-
lar. Em que situações, então, a condutância superficial é relevan-
te?

Reinold e Rücker (135) realizaram as primeiras medidas de con-
dutância de filmes individuais de espuma. As medidas foram feitas
introduzindo-se eletrodos (que consistiam em fios de ouro com um
espaçamento definido) em filmes formados a partir de solução de
sabão. Mediam a diferença de potencial (à corrente constante) en-
tre os eletrodos no filme e no interior da solução. Seus resulta-
dos mostraram que a razão entre o produto da diferença de poten-
cial pela espessura da camada líquida, para a solução e para o
filme, era sempre um número maior que um, aumentando com a dimi-
nuição da espessura do filme. Esta observação foi interpretada pe-
los autores com a introdução de uma contribuição da "condutância
superficial".

Este fenômeno foi tratado mais tarde por Smoluchowski (124),
interpretando-o com base na existência de uma estrutura de dupla
camada elétrica nas vizinhanças da superfície carregada. Sua cau-
sa está associada com a alta concentração de contra-íons nas vizi-
nhanças da superfície carregada. A composição iônica nas proximi-
dades da interface difere daquela do interior da solução; conse-
quentemente, a condutividade específica também é diferente. Se a
espessura do filme (ou raio do capilar) for grande com relação a
espessura da dupla camada, a condutividade elétrica média da solu-
ção corresponde aproximadamente ao valor da condutividade no inte-
rior da solução. Para filmes suficientemente drenados, entretanto,

em situações que a espessura da dupla camada é significativa em relação a espessura do filme (h), a condutividade fica sendo uma função de h , ou seja, a condutividade superficial precisa ser considerada.

A condutância superficial afeta a distribuição de campo elétrico nas vizinhanças da superfície, influenciando desta forma o comportamento eletrocinético. Assim, a equação 3.2.2.3 deve ser modificada para o caso de filmes delgados e baixa concentração de eletrólito. Nesse caso a corrente elétrica (I) total tem a contribuição dos contra-íons e passa a ser: $I/E_z = \bar{n} r^2 \chi_L + 2 \bar{n} r \chi^\sigma$, onde χ^σ é a condutividade superficial específica em ohm^{-1} . A equação (3.2.2.3) pode então ser escrita como:

$$\beta = \frac{E \cdot \xi}{\eta (\chi_L + 2\chi^\sigma/r)} \quad (3.3.1)$$

Os valores de χ^σ a partir dos trabalhos de Reynold e Rücker e recalculados (8), estão entre 7 e $16 \times 10^{-9} \text{ohm}^{-1}$ para uma face de lamela formada com sabão de sódio.

3.4. Medidas de Parâmetros Eletrocinéticos em Interfaces Líquido-Gás.

Medidas de mobilidade ou determinação de potencial interfacial em interfaces líquido-gás não foram ainda tão exploradas quanto aquelas em interfaces sólido-líquido. Os sistemas usados nestes estudos são bolhas individuais, espumas ou filmes individuais.

3.4.1. Estudos sobre Bolhas

A técnica convencional de micro-elektroforese envolve a observação do movimento da partícula (dispersa em um meio conveniente) submetida a um campo elétrico. Devido ao fenômeno simultâneo da eletrosmose do meio de dispersão, a observação deve ser feita em níveis estacionários. Em uma célula fechada ocorre deslocamento do líquido próximo às paredes, com retorno feito pela parte central. A velocidade eletroforética real deve ser medida em camadas onde não se tenha escoamento resultante devido a eletrosmose, ou seja, em níveis estacionários.

Uma complicação natural que surge quando se tenta fazer eletroforese de bolhas é a sua flotação na célula. Além disso, a mobilidade eletroforética é equacionada tendo em vista a força elétrica e força de atrito viscoso que agem sobre a partícula submetida ao campo. Para uma bolha, que é uma partícula de viscosidade finita, há necessidade de se considerar a influência do movimento do fluido que compõe a bolha, sobre seu próprio movimento. Este movimento deve afetar a distribuição de velocidade no fluido que circunda a partícula e a fricção de Stokes deve se alterar.

A técnica adotada para medidas de mobilidade é a do cilindro em rotação (136), onde as bolhas movem-se ao longo do eixo de um cilindro fechado, em rotação, posicionado na horizontal. O método é relativamente simples, porém o tratamento hidrodinâmico das forças de arraste que se opõem ao movimento causado pelo campo é incompleto. Assume-se que o escoamento eletrosmótico no cilindro em rotação possa ser desprezado e calcula-se o potencial no eixo

da célula. Observa-se que quanto maior a bolha, maior deve ser a velocidade de rotação do cilindro para que ela fique na posição central. Para o cálculo do potencial electrocinético assume-se que as bolhas sejam rígidas e o cilindro é posicionado na horizontal, de tal forma que o movimento da bolha seja causado apenas pelo campo elétrico. Além do atrito viscoso, existem outras forças de arraste. Estas são avaliadas por medidas de velocidade da bolha no cilindro inclinado, na ausência de campo elétrico e, comparando-as com a prevista pela lei de Stokes. Resultados de densidade superficial de carga e potencial electrocinético obtidos usando a técnica do cilindro em rotação estão resumidos na tabela ao lado.

Em contraste com eletroforese convencional de partículas, encontrou-se que a velocidade da bolha não é diretamente proporcional ao campo aplicado. Além disso, os potenciais zeta obtidos são baixos, tendo em vista a densidade superficial de carga e os sistemas estudados. Deve-se ter em mente que neste tipo de experimento a viscosidade e espessura da camada de líquido nas vizinhanças da bolha afetam o escoamento do líquido ao seu redor. Este tipo de movimento, juntamente com a deformação da camada difusa pelo campo elétrico, podem afetar a continuidade da dupla camada. Desta forma, não é certo que a velocidade da partícula na presença do campo possa ser relacionada diretamente com o potencial zeta.

Outro método empregado para avaliar parâmetros electrocinéticos de bolhas é o da medida do potencial de sedimentação(124,130) ou efeito Dorn. No lugar do potencial desenvolvido pela sedimentação de partículas pelo campo gravitacional (ou centrífugo), mede-se o potencial gerado pela ascensão de bolhas, geradas por borbu-

Tabela 3.1 Dados electrocinéticos sobre bolhas de ar obtidos através do método do cilindro em rotação/Ref.136.

Sistema	Concentração (mol.dm ⁻³)	Densidade Superficial de Carga ($\mu\text{C.cm}^{-2}$)	Potencial (mV)
Água Destil.	pH=7	(4,3±3,4)	(-74,2±60,0)
KCl	10 ⁻⁴	(5,3±3,1)	(- 2,9± 1,7)
SDS	10 ⁻⁵	3,5	-6,0
	10 ⁻⁴	6,4	-3,5
Arquad C/50	10 ⁻⁵	2,8	+5,0
(C ₁₂ H ₂₅ NCH ₃) ₃ Cl	10 ⁻⁴	2,8	+1,5

lhamento, em uma solução aquosa. Este problema foi tratado teoricamente por Derjaguin e Dukhin (130) e, medidas de potencial de sedimentação de bolhas foram feitas por Usui e Sasaki (137). Novamente, estes autores consideraram a bolha como rígida e aplicaram o tratamento de Smoluchowski para o cálculo de zeta. Mediram os potenciais de bolha em soluções de tensoativos aniônicos, catiônicos, não iônicos e em misturas desses tensoativos. Para os aniônicos, o sinal de zeta foi negativo, aumentando consideravelmente seu valor em módulo com o aumento da concentração, de forma que para solução de hexadecil sulfato de sódio (SHS) 4×10^{-5} M o potencial foi de -285 mV. Valores inferiores e positivos de zeta foram obtidos com solução de brometo de hexadecil-trimetil amônio. Para os não iônicos observou-se valores negativos e aproximadamente constantes de zeta, independente da concentração do tensoativo; para butanol o valor foi de aproximadamente -20 mV e -40 mV foi obtido para soluções de polioxietileno dodecil éter (C_{12} PDE). Este último não afetou os valores de zeta em sistemas mistos (SHS + C_{12} PDE) ou (HTAB + C_{12} PDE), porém a adição de butanol acarretou um aumento de zeta para o aniônico, bem como para o catiônico, para concentrações de butanol abaixo de 2×10^{-2} M.

Uma particularidade do potencial de sedimentação de bolhas é sua dependência com a fração volumétrica da fase dispersa, que não é encontrada com partículas sólidas. Estudos realizados (138) com borbulhadores diferentes mostram que zeta aumenta com a diminuição do raio médio das bolhas.

Hunter (124) chama atenção para o tratamento dos dados de potencial de sedimentação feito por Usui e Sasaki. Ele salienta que

de acordo com Dukhin, o efeito de polarização da dupla camada ao redor de uma partícula em movimento é o processo dominante na teoria do efeito Dorn. O mecanismo pelo qual o potencial é gerado depende da contribuição relativa da difusão convectiva e molecular, avaliada pelo número de Peclet, $P_e = Ru/wkT$, onde R é o raio da partícula (bolha), u é a velocidade da partícula e w é a velocidade do íon por unidade de força. No caso de bolhas de ar tem-se geralmente partículas grandes e contra-íons vagarosos, $P_e \gg 1$. Contribui para o potencial gerado, o potencial zeta, a partir da análise de Smoluchowski, que considera um estado estacionário onde as correntes devida ao movimento da partícula e a devida aos íons que se movimentam em sentido oposto, se igualam. Porém, deve-se levar também em consideração contribuições que dependam da diferença entre coeficiente de difusão do líquido e coeficiente de difusão dos íons da dupla camada e, extensão da adsorção na interface. Desta forma, não se pode interpretar medidas de potencial de sedimentação apenas a partir da equação de Smoluchowski, como fizeram os autores citados. A consequência desse tratamento é a obtenção de potenciais zeta maiores que o real.

3.4.2. Estudos sobre Espumas e Filmes

Atividade eletroosmótica de espumas parece ter sido indicada por variações nas medidas de número de transporte, quando feitas através de uma ponte de espuma (128). Avaliações quantitativas de efeitos eletrocinéticos em espumas foram registradas apenas recentemente (128,139) por dois pesquisadores russos: A.F. Sharovarnikov

e V.N.Tsap. Eles utilizaram a montagem apresentada na Figura 3.4, e variaram a tensão elétrica entre 2 e 300 V, mantendo a corrente constante. A detecção da transferência de líquido na espuma foi feita por um método indireto, através de medidas de variações na pressão capilar da espuma (1) em contacto com uma placa porosa - (2). A velocidade de transferência eletrosmótica do líquido na espuma foi tomada como sendo a velocidade de variação do menisco num capilar auxiliar (3), contendo solução usada no preparo da espuma e, em contacto com a placa porosa. A medida da contra-pressão eletrosmótica, ou seja, a pressão necessária para contrabalançar o fluxo induzido pelo campo elétrico, foi feita por medidor de vácuo (4), enquanto a posição do menisco era restabelecida pelo uso de uma seringa (5).

O efeito eletrosmótico foi mais pronunciado para espumas produzidas a partir de surfactantes iônicos. Observou-se diferença pronunciada entre os sistemas SDS e SDS + LOH.

Parâmetros eletrosmóticos foram apresentados apenas para o sistema (SDS-1,0% + LOH-0,05%). Para a espuma formada a partir desse sistema, a viscosidade superficial foi considerada suficientemente alta, de forma a tratar o movimento do líquido na espuma como o escoamento em sistemas capilares de paredes rígidas; a relação (3.2.2.3) foi utilizada para o cálculo de zeta.

Usando uma montagem semelhante a da Figura 3.4., Sharovarnikov (139) realizou medidas de potencial de escoamento (E_s) em uma espuma em movimento, utilizando um milivoltímetro com impedância interna de $10^{12} \Omega$. Seus valores variaram entre 0 e 10 mV para espumas estabilizadas com cloreto de cetilpiridínio. Conforme foi a-

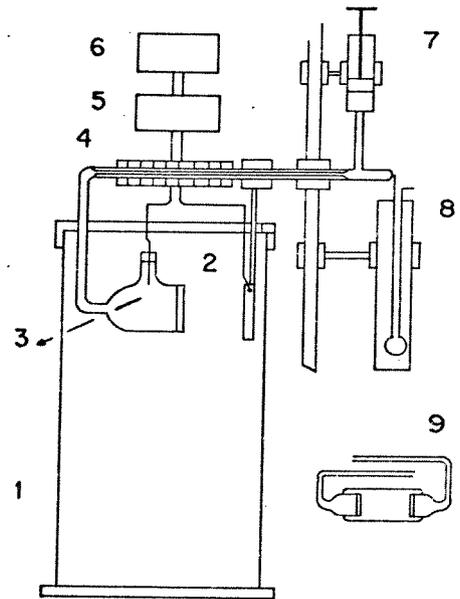


Figura 3.4 Esquema da montagem experimental utilizada para medição de velocidade e contra-pressão eletrosmótica em espumas (Ref.128).

1. recipiente contendo a espuma
2. fixação do eletrodo 9
3. segundo eletrodo fixado ao capilar de medição 4
5. fonte de tensão
6. galvanostato
7. seringa para ajuste da pressão capilar
8. medidor de pressão

presentado em 3.2 (através do princípio de reciprocidade de Onsager), a variação do potencial de escoamento com a pressão aplicada, sendo a corrente elétrica nula, deve ser igual ao coeficiente eletrosmótico. Medidas de E_S fornecem, então, uma outra possibilidade para o cálculo do potencial interfacial. De fato esse cálculo é feito no trabalho citado, fornecendo valores sistematicamente acima dos obtidos através de medidas de eletrosmose.

Esse mesmo pesquisador investigou (140) eletrosmose em um sistema modelo formado por dois filmes de espuma em contacto. Esses filmes são formados pela imersão-suspensão de um conjunto formado por uma armação em fio metálico, introduzida no centro e perpendicularmente a um anel, também metálico (Fig.3.5).

O campo é aplicado de forma que o escoamento do líquido ocorra no sentido perímetro do anel - armação vertical. Esse líquido deslocado, ao invés de acumular-se nas bordas do anel, escoo para a parte inferior da armação onde gotas são coletadas. O peso dessas gotas é registrado simultaneamente por um "mecanotrom" acoplado a um registrador. Essas medidas, juntamente com as de corrente elétrica permitem que o coeficiente eletrosmótico seja avaliado e, conhecendo-se a condutância elétrica e a viscosidade das soluções, o potencial zeta pode ser determinado, usando o mesmo tratamento anteriormente mencionado. Para SDS o valor de -150 mV foi obtido, para concentrações entre (1,5-3,0)% do tensoativo.

Com as descrições feitas acima podemos constatar que os métodos empregados na avaliação de efeitos electrocinéticos em filmes e espumas são escassos e, de uma forma geral, consistem em medidas indiretas e análise altamente simplificada.

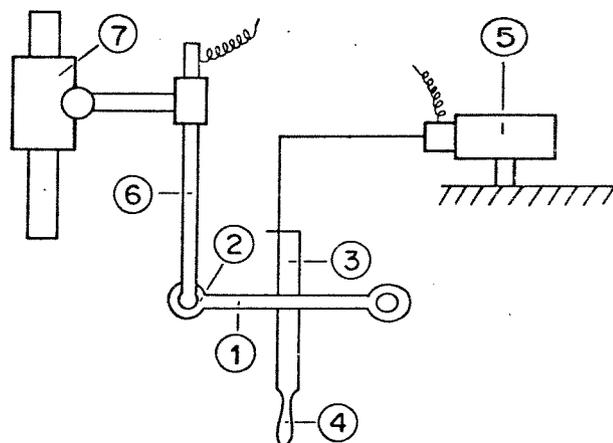


Figura 3.5 Esquema da montagem experimental utilizada no estudo de eletrosmose em sistema modelo constituído por dois filmes em contacto . (Ref.140)

1. filme
2. anel metálico
3. armação metálica introduzida no anel
4. gota acumulada na armação
5. sistema de pesagem da gota
6. suporte
7. sistema de elevação do anel

4. Parte Experimental e Resultados

A. Reagentes Utilizados

Neste trabalho foram utilizados detergentes (aniônico, catiônico e não-iônico), uma proteína e álcoois de cadeia intermediária.

Como detergente aniônico foi utilizado SDS - dodecil sulfato de sódio ($C_{12}H_{25}SO_4Na$) da Sigma Chemical Co., com pureza excedendo 99%. Não foi detectado um mínimo na curva de tensão superficial versus concentração da solução, usando o método da gota pendente (ver Apêndice 2). Isto significa que o detergente não contém teor significativo de álcool laurílico, sua impureza mais comum (33).

Como catiônico, utilizou-se CTAB - brometo de cetil-trimetilamônio ($C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$) da Synchemica - Hopkin & Williams.

Para representar a classe dos não-iônicos, utilizou-se Triton X-100, que é um éter de mono [p-1,1,3,3 Tetrametil-butil] fenil poli(etileno glicol) ($H_3C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2O-O-(CH_2CH_2-O)_nH$, com $n=10,4$) adquirido da Merck.

Para realizar experimentos com filmes mistos - detergente+proteína, isolou-se ovoalbumina de clara de ovo, por precipitação com sulfato de sódio, usando o método de Kekwick e Cannan (141); foram feitas três recristalizações. Ovoalbumina é uma proteína globular que tem seu ponto isoelétrico em $pH=4,6$ (142), sendo, portanto, negativamente carregada em solução neutra.

Para obter filmes mistos - detergente + álcool - utilizou-se

butanol e octanol, adquiridos da Merck.

Em todos os casos utilizou-se água (bidestilada em aparelho de vidro, a partir de solução de permanganato de potássio em meio básico) de condutividade $\sim 3\mu\text{S}$, para o preparo das soluções.

A preparação de filmes e espumas foi feita empregando-se os tensoativos nas seguintes concentrações: SDS : $5,3 \times 10^{-3}$ M , CTAB : $9,2 \times 10^{-4}$ M e TRITON X-100 : 0,88% em volume. Estas concentrações correspondem a 65% da CMC (concentração micelar crítica) dos respectivos tensoativos (16). Para ovoalbumina, octanol e butanol, as concentrações foram variadas e serão oportunamente especificadas.

B. Montagens Experimentais e Resultados

Para facilitar a compreensão do trabalho experimental desta tese, a apresentação será dividida em três partes, de acordo com as diferentes montagens experimentais construídas, com o objetivo de investigar:

- (1) Drenagem de Filmes Individuais de Espuma sob ação de um campo elétrico.
- (2) Drenagem de Espumas sob ação de campo elétrico aplicado paralelamente ao campo gravitacional.
- (3) Drenagem de Espumas sob ação de campo elétrico aplicado perpendicularmente ao campo gravitacional.

4.1. Drenagem de Filmes Individuais de Espuma

O tipo de experimento que será descrito a seguir foi realizado com o intuito de observar se alguma propriedade do filme modificava-se pela aplicação de campo elétrico e verificar se esta modificação estava associada a uma grandeza reprodutível.

4.1.1. Montagem Experimental

Para o estudo de filmes individuais de espuma foi construída uma armação em vidro e platina (1,9x1,2 cm) com conexões elétricas feitas com fio de cobre e solda de estanho (Figura 4.1).

As observações foram feitas introduzindo-se a armação, suspensa por uma haste de vidro de 12 cm, em uma cuba de acrílico com tampa perfurada (Figura. 4.1). A cuba era preenchida até ~ 1/3 de sua capacidade com solução do tensoativo. Papel de filtro cortado nas dimensões da cuba foi colocado cobrindo três dos quatro lados e deixando um lado, o topo e o fundo da cuba livres, para observação visual. A finalidade do revestimento com papel é manter a cuba saturada de vapor d'água, diminuindo assim a evaporação do filme.

4.1.2. Procedimento

Com a cuba contendo solução do tensoativo, equilibrada termicamente e, após o desaparecimento de bolhas da superfície, a armação era mergulhada na solução e suspensa manualmente, saindo car-

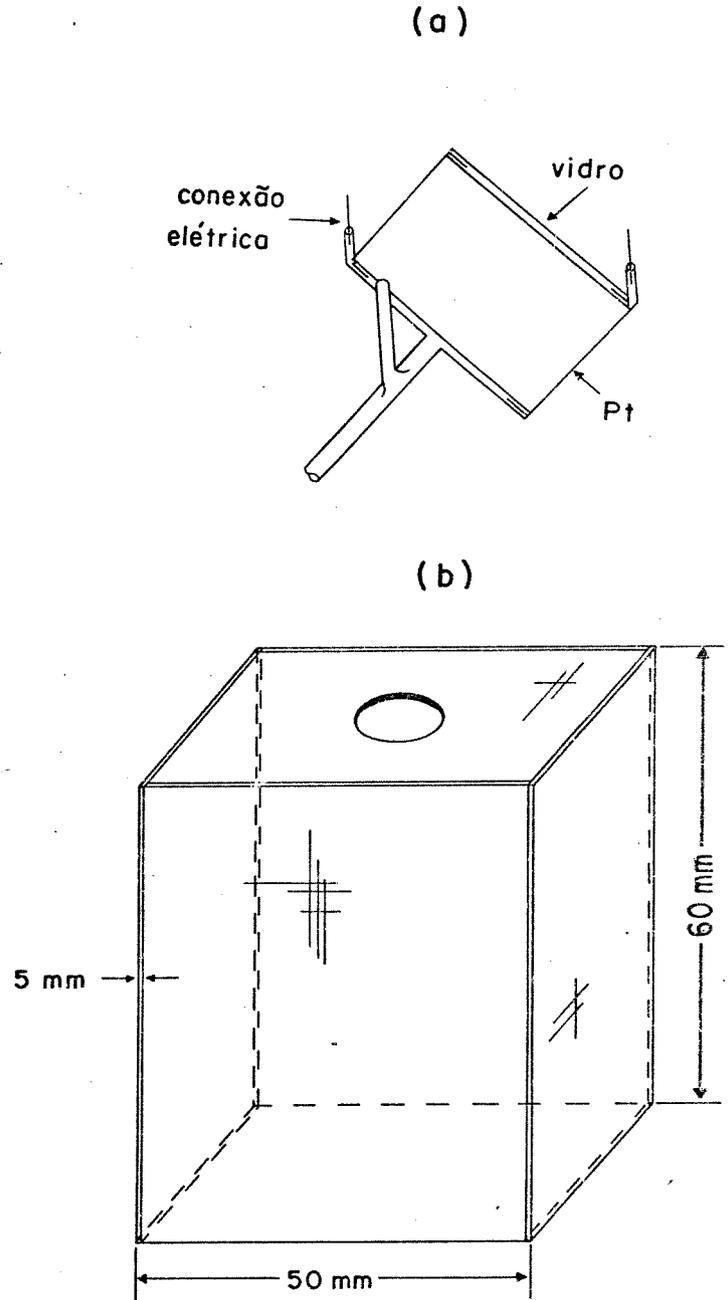


Figura 4.1 a) Armação em vidro e platina, (2x3,3)cm, para formação de filmes de tensoativos. b) caba em acrílico com tampa perfurada para proteção da armação e do filme.

regada com o filme do tensoativo. Com a armação totalmente fora da solução, o cronômetro era acionado e o tempo decorrido até a ruptura do filme (t_r) era anotado.

Para aplicação do campo elétrico foi utilizada uma fonte de tensão contínua Hewlett Packard, modelo 712 B.

As medidas foram feitas submetendo o filme a um campo elétrico (cc) e na ausência deste. No primeiro caso, foram medidas também as correntes elétricas inicial e final, através da queda de tensão em um resistor de 100Ω em série com os eletrodos, usando um voltímetro digital (cc) com sensibilidade de $1mV$ e calibrado ($\pm 1mV$) com um potenciômetro Student's, Leeds & Northrup.

4.1.3. Sistemas Estudados

Os filmes foram formados a partir de soluções de SDS, Triton X-100 e CTAB, nas concentrações anteriormente especificadas. A temperatura em que os experimentos foram realizados foi de $(25 \pm 1)^\circ C$.

4.1.4. Observações Preliminares

Com a armação removida da solução do tensoativo, posicionada na horizontal para minimizar o efeito do campo gravitacional e na ausência de campo elétrico, observa-se movimentos turbulentos perto das bordas do filme, devido a sucção capilar, e camadas horizontais de diferentes cores (de interferência - ver 2.5) após um certo tempo de drenagem. Esta estratificação é perturbada quando o campo elétrico é aplicado, observando-se movimentação do líquido

no filme, tanto maior quanto maior a tensão aplicada.

Se não houvesse esse tipo de perturbação, um perfil da variação da espessura do filme com o tempo poderia ser traçado, por medidas das posições das franjas de interferência (87). Uma outra possibilidade de avaliar a variação de espessura de filmes é por medidas de capacitância. Essa técnica se aplica a filmes de lipídeos (143) que são tratados como capacitores de placas paralelas. Para filmes aquosos, porém, a variação da capacitância de um capacitor de placas paralelas com área equivalente a do filme e distância suficiente para introduzir a armação ($d=1cm$), necessitaria uma sensibilidade da ordem de $10^{-5}pF$ para detectar a variação de capacitância do filme, desde sua formação até o estágio de filme negro. Este requerimento não pode ser satisfeito com pontes de capacitância convencionais, cuja sensibilidade não ultrapassa 1 pF.

Por outro lado, observamos que os tempos de ruptura variavam de acordo com as condições do experimento (tensão elétrica aplicada ou não) e passamos a realizar medidas mais sistemáticas dessa grandeza.

4.1.5. Resultados

Os tempos, medidos nas repetidas vezes que o procedimento descrito em 4.1.2 foi realizado, estão na Tabela 4.1.1.

Reprodutibilidade satisfatória nas medidas de tempo de ruptura só foi obtida para os filmes formados a partir de SDS, razão pela qual passou-se a verificar, para esse sistema, como esses

Tabela 4.1.1 Medidas de tempo de ruptura, t_r , de filmes formados a partir de solução de SDS $5,3 \times 10^{-3}M$, / CTAB $9,2 \times 10^{-4}M$ e Triton X-100 0,88% em volume, na ausência de campo elétrico.

								(\bar{t}_r) (min)
SDS	138,0	135,6	126,6	129,0	132,0			(132 ± 5)
CTAB	91,2	281,4	161,4	202,8	314,4	206,4		(209 ± 81)
TRITON	97,8	130,2	150,6	167,4	168,6	204,6	106,8	(147 ± 38)

tempos se modificavam pela presença do campo elétrico.

Usando o mesmo procedimento, porém aplicando uma tensão elétrica cc aos eletrodos de platina, logo após a suspensão do filme novos tempos de ruptura puderam ser medidos. Com a queda de tensão no resistor em série, pudemos avaliar as correntes elétricas inicial e final. Esses dados podem ser vistos na Tabela 4.1.2.

Tabela 4.1.2 Medidas de tempo de ruptura, t_r , de filmes formados a partir de solução de SDS $5,3 \times 10^{-3}$ M, para diversos valores de / tensão elétrica aplicada. São apresentados também os valores de corrente elétrica inicial, i_{in} , e final, i_f , no filme.

100V			200V			300V		
t_r	i_{in}	i_f	t_r	i_{in}	i_f	t_r	i_{in}	i_f
62,4	0,05	0,10	20,4	0,10	0,18	13,8	0,27	0,41
70,8	0,06	0,13	25,8	0,18	0,39	18,0	0,25	0,48
60,0	0,05	0,08	29,4	0,15	0,29	16,8	0,28	0,51
49,8	0,06	0,10	25,2	0,16	0,27	21,0	0,27	0,59
49,2	0,05	0,09	31,8	0,16	0,28	18,0	0,25	0,44
70,2	0,06	0,14	26,4	0,14	0,19	29,4	0,20	0,54
$\bar{t}_r = (60,4 \pm 9,4)s$			$\bar{t}_r = (26,5 \pm 3,9)s$			$\bar{t}_r = (19,5 \pm 5,4)s$		
$\bar{i}_{in} = (0,06 \pm 0,005) mA$			$\bar{i}_{in} = (0,15 \pm 0,03) mA$			$\bar{i}_{in} = (0,25 \pm 0,03) mA$		
$\bar{i}_f = (0,11 \pm 0,02) mA$			$\bar{i}_f = (0,27 \pm 0,08) mA$			$\bar{i}_f = (0,50 \pm 0,07) mA$		

Pelos valores de tempo de ruptura pode-se observar uma tendência dos mesmos diminuírem pela aplicação do campo elétrico e essa diminuição ser tanto maior, quanto maior a tensão aplicada.

Deve ser lembrado que o filme foi posicionado na horizontal nestes experimentos, de forma que a drenagem devida ao campo gravitacional foi reduzida. Então, a alteração do tempo de vida do filme pelo campo elétrico deve estar afetando o equilíbrio entre as forças que favorecem o adelgaçamento do filme (forças capilares e de van de Waals) e aquelas que se opõem ao mesmo (repulsão devido a duplas camadas elétricas).

Com relação às medidas de corrente elétrica, observa-se que os valores medidos após a ruptura do filme são sempre superiores aos obtidos inicialmente, com o filme formado na armação. Quando o filme se rompe, a massa a ele correspondente distribui-se, ficando aderida aos eletrodos e ao vidro e acumulando-se nas bordas da armação. Os resultados indicam que para essa situação, a condutância elétrica é maior que aquela onde a mesma massa de solução aquosa está distribuída entre os filmes superficiais e a solução intralamelar. Com efeito, a condutância é devida aos íons móveis. Para os filmes superficiais, apenas os contra-íons móveis que formam a camada difusa (de Bouy-ver 3.1) da dupla camada contribuem para a condutância. Quando o filme é rompido o sistema passa a ter uma situação "menos orientada" e o número de íons dotados de mobilidade é maior, logo a corrente elétrica é maior nesse caso.

Esses experimentos, com sistema modelo, de filmes individuais, são bastante úteis no sentido de evidenciar que o campo elétrico influencia a movimentação do líquido nos estágios iniciais da formação do filme, quando o líquido vai para os canais de Plateau, principalmente devido a pressão capilar (ver 2.5). Por outro lado, não permitem avaliar a variação de espessura do filme com o tempo

e com a tensão elétrica aplicada, o que nos daria informação quantitativa sobre o transporte de massa no campo elétrico. Além disso, o adelgaçamento de filmes sob ação do campo gravitacional é bem estabelecido e o transporte de líquido entre duas placas pela aplicação de um campo elétrico, aplicado entre os terminais das placas, também já foi tratado como um caso particular de efeito eletrocinético. Estimar a transferência de massa devido aos dois efeitos e comparar as estimativas com o valor experimental seria bastante satisfatório, em termos de obter dados quantitativos sobre o efeito do campo elétrico no transporte de líquido em filmes. A não possibilidade desse tratamento ser feito, nos leva ao estudo de espumas propriamente ditas.

4.2. Drenagem de Espumas sob ação de Campo Elétrico aplicado Paralelamente ao Campo Gravitacional

4.2.1. Montagem Experimental

Para esses experimentos construiu-se uma coluna de vidro (Figura 4.2) de 35 cm de altura e $7,1 \text{ cm}^2$ de seção transversal, com via lateral inferior para entrada de solução e placa porosa (vidro sinterizado, grau médio) com entrada para ar em sua base. A cinco centímetros do topo, uma entrada com junta 24/40 serve de encaixe para eletrodos de trabalho feitos em fio de platina ($\varnothing=0,50\text{mm}$). Um dos eletrodos foi enrolado na forma de espiral para aumentar o contacto com a espuma. Distanciada 20 cm dessa entrada, outra junta de mesmo tipo é montada na parte inferior.

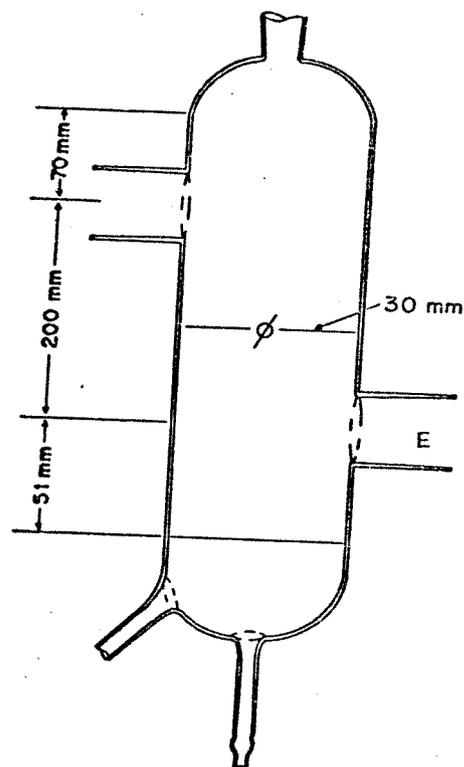


Figura 4.2 Coluna de vidro para aplicação de campo elétrico paralelamente ao campo gravitacional.

4.2.2. Procedimento

Para verificar o efeito do campo elétrico na drenagem de espumas, várias seqüências de operação foram experimentadas: o campo elétrico foi aplicado aos eletrodos situados na parte inferior da coluna, simultaneamente à formação e ascensão da espuma na coluna (I); a espuma foi mantida em estado estacionário, por reposição do líquido drenado através do topo da coluna, e o campo foi aplicado na parte superior da coluna (II) e, campo elétrico foi aplicado aos eletrodos situados na parte superior da coluna, após seu preenchimento com espuma produzida por borbulhamento (III). A forma como estes procedimentos foram executados podem ser melhor entendidas através da Figura 4.3.

Para esta última seqüência, eletrodos de platina retangulares (12,5 x 10 mm) distanciados por 10 mm foram montados em uma junta macho e introduzidos na entrada E. A monitoração da espuma foi feita por medidas de condutância, usando-se um condutivímetro - Actron modelo EC-1 com saída para registrador (utilizou-se registrador ECB-Equipamentos Científicos do Brasil - Mod. RB 101 - série 310), ou condutivímetro Metrohm mod. E-365-B. Uma bomba peristáltica de velocidade variável foi usada como borbulhador e para controle do fluxo de ar, um medidor de fluxo de bolha foi ligado em paralelo com a coluna.

A espuma foi produzida por borbulhamento de ar através de um volume definido de solução inicial e além da medida do fluxo de ar anterior a sua passagem pela placa porosa, mediu-se o tempo de ascensão da espuma na coluna. Tão logo a coluna estivesse preen-

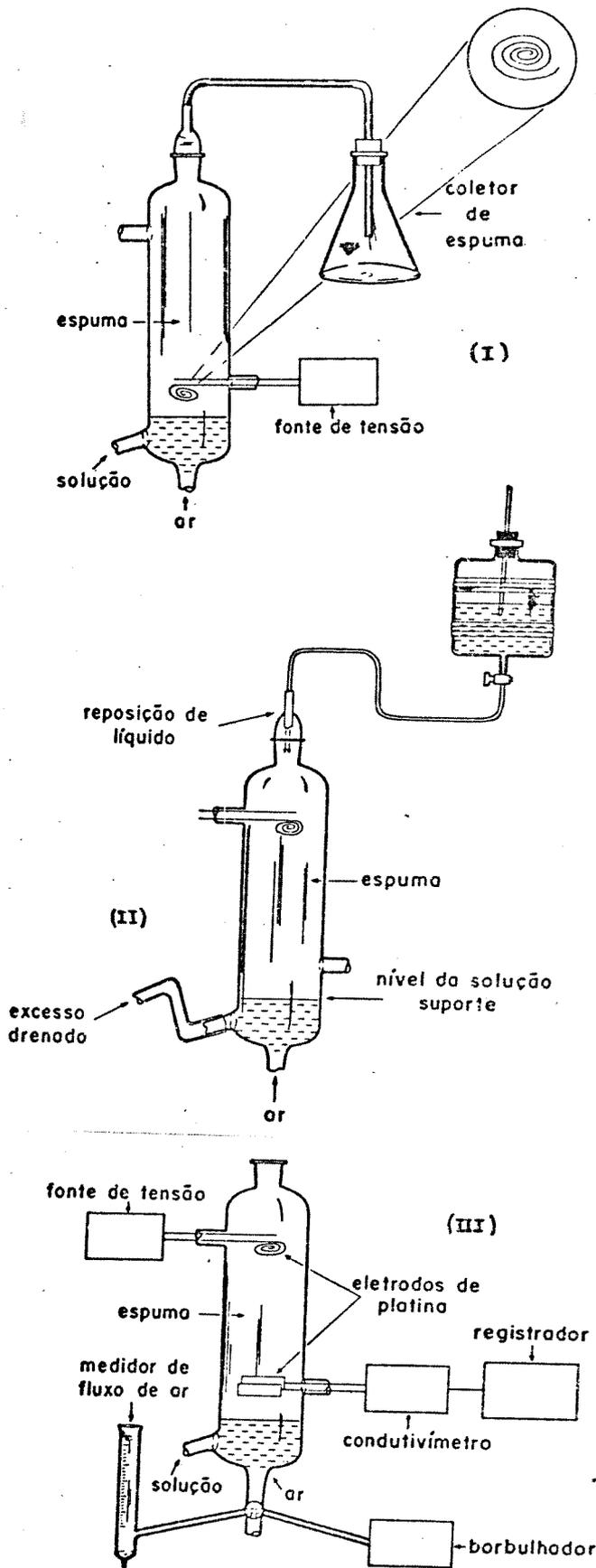


Figura 4.3 Montagens utilizadas para aplicação de E // g .
(ver explicação texto)

chida com espuma, o borbulhamento era interrompido e medidas de condutância da espuma situada entre os eletrodos de medida, na parte inferior, eram registradas em função do tempo e em função da tensão aplicada no topo da coluna. Esse mesmo tipo de medida foi feito na ausência de campo elétrico.

A condutância da espuma é função da quantidade de líquido na espuma (ver 2.8.2), de forma que fluxos de líquido na região amostrada podem ser detectados. Estes são resultantes da drenagem da amostra e do líquido proveniente da região superior a ela. As curvas de condutância em função do tempo representam, assim, curvas cinéticas de drenagem da espuma amostrada.

Os resultados obtidos adotando este procedimento mostram diferenças significativas entre a espuma drenada espontaneamente e aquela que sofre perturbação pelo campo elétrico. Estes resultados são relatados em 4.B.2.5.

Com relação as duas outras tentativas citadas no início deste item, para a primeira, mediu-se o volume da espuma colapsada (destruída adicionando-se algumas gotas de éter etílico), coletada em um frasco coletor conectado ao topo da coluna e, para a segunda, mediu-se a variação do fluxo de líquido drenado da espuma em estado estacionário, causada pela aplicação do campo elétrico.

4.2.3. Sistemas Estudados

As espumas foram preparadas a partir de borbulhamento de soluções de SDS $5,3 \times 10^{-3} M$, a temperatura de $(26 \pm 1)^{\circ}C$.

4.2.4. Resultados Preliminares

Estes resultados compreendem os obtidos adotando os procedimentos (I) e (II) descritos no ítem anterior.

Para aplicação do campo elétrico feita na parte inferior da coluna, enquanto que a espuma é formada e sobe pela coluna, não há diferença entre os volumes medidos para a espuma colapsada, após sua passagem pela coluna, sendo ou não o campo aplicado.

Este resultado deve ser fruto de um curto tempo de permanência da espuma entre os eletrodos, aliado ao fato que qualquer quantidade de solução drenada pela ação do campo é bombeada novamente para cima, pela espuma ascendente.

Com relação a aplicação de campo a uma espuma em estado estacionário, houve dificuldades em ajustar o fluxo de líquido drenado a um valor constante e reprodutível, sendo que, as diferenças obtidas entre um experimento e outro são da mesma ordem de grandeza das diferenças obtidas quando o campo elétrico é aplicado.

Os resultados obtidos por monitoração da espuma através de medidas de condutância elétrica serão agora apresentados.

4.2.5. Resultados

Nestes experimentos usou-se fluxo de ar constante de 2,4ml/s, obtendo-se tempos de ascensão da espuma na coluna entre 194 s e 205 s. Na Figura 4.4 são apresentados os resultados obtidos na ausência de campo elétrico.

Na análise destas curvas deve-se ter em mente que a espuma

foi produzida por borbulhamento, sua drenagem tendo início logo após sua formação, de forma que para um dado fluxo, quanto mais alta a posição da espuma na coluna, mais drenada ela deve se encontrar. A espuma ao longo da coluna é então heterogênea. Se os tempos de ascensão da espuma na coluna são diferentes, as curvas têm o mesmo formato, porém não são obtidos os mesmos valores de condutância. Em particular, se o tempo de ascensão é maior, a condutância inicial da espuma é menor, ou seja, na região de medida existe uma espuma com menor quantidade de líquido, mais envelhecida.

Quando campo elétrico cc é aplicado de forma que o eletrodo inferior fique negativamente polarizado, o perfil da curva de condutância versus tempo é alterado conforme mostra a Figura 4.5. Tem-se praticamente uma sobreposição desta curva com a curva anterior, para os primeiros quatro minutos, após o que a condutância continua a cair menos acentuadamente com o tempo; no intervalo entre 6-8 minutos observa-se a formação de um pico positivo, isto é, neste trecho da curva, a condutância aumenta com o tempo até começar a decrescer novamente. Este comportamento se repete entre 11-14 minutos para 200 V cc.

Isto significa que a espuma amostrada, que está sofrendo um processo de drenagem e, portanto, uma diminuição de sua fração líquida, recebe neste intervalo de tempo um fluxo de líquido proveniente da região superior a ela que é registrado pelo aumento de condutância. Tomando-se a razão entre as condutâncias das espumas amostradas nas duas situações: com perturbação do campo elétrico e na ausência desta, este quociente corresponderá a razão entre

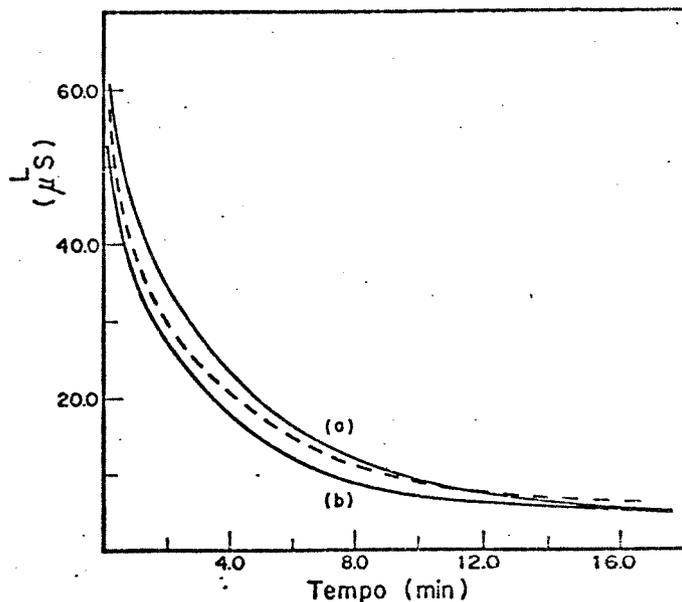


Figura 4.4 Curvas de condutância elétrica versus tempo : / (---) espumas drenadas espontaneamente, formadas com tempo de ascensão (a) 194,6 s e (b) 202,4 s; (—) espuma drenada sob tensão elétrica 200 V ac tempo de ascensão 203 s.

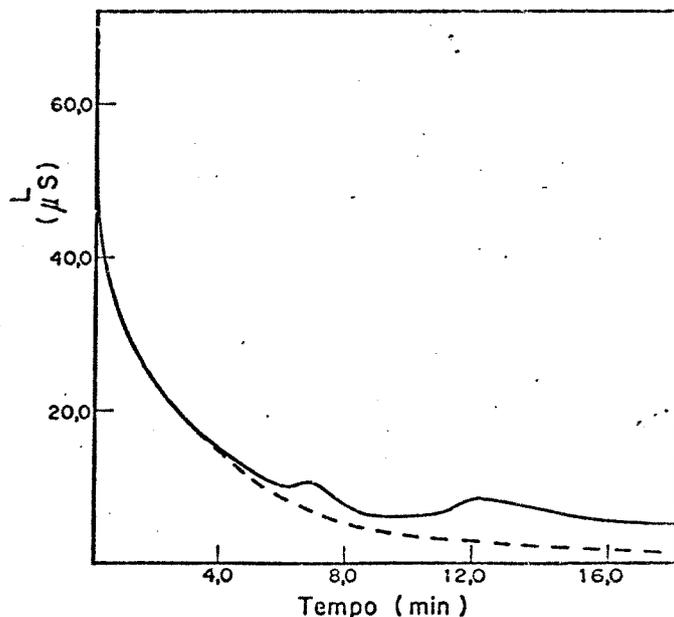


Figura 4.5 Curva de condutância elétrica versus tempo para / espuma submetida a ação de campo elétrico cc - 200 V. A curva tracejada corresponde a obtida por drenagem espontânea da espuma, deslocada para um mesmo valor de condutância elétrica inicial.

os volumes de líquidos na região amostrada, para o intervalo de tempo considerado. Esse cálculo foi feito para os dados das Figuras - 4.5 (200V, $t_{asc} = 205s$) e 4.4 (0V; $t_{asc} = 202,4s$). Para esse gráfico fez-se uma correção devido aos diferentes tempos de ascensão da espuma na coluna. Esses diferentes tempos de ascensão implicam em diferentes frações de líquido nas espumas e, consequentemente, diferentes registros de condutância são obtidos. Tomando-se a razão entre as condutâncias dessas espumas, extrapoladas para $t = 0s$ ($\chi_{E(in)}^{200V} / \chi_{E(in)}^{0V} = 0,936$), tem-se a relação entre as frações de líquido nas espumas inicialmente. Esta relação foi usada como um fator de correção e, cada ponto da curva de cinética de drenagem espontânea foi multiplicado por ele. Então, a razão $\chi_{E(t)}^{200V} / \chi_{E(t)}^{0V}$ foi efetuada para cada valor de t , resultando na Figura 4.6. Observa-se que a curva apresentada nesta Figura não retorna a mesma linha base inicial. Isto pode ser explicado se observarmos a Figura 4.4: a diferença entre as curvas dessa figura não se mantêm, isto é, elas não são paralelas. Após aproximadamente 7 minutos a condutância cai menos acentuadamente com o tempo, até assumir valores bastante próximos para curvas de drenagem de espumas diferentes. Assim o fator 0,936 é superestimado para tempos maiores. Apesar disso, este gráfico deixa evidente que existe um aumento significativo de líquido drenado na presença do campo elétrico; além disso, o líquido drenado da espuma submetida a esse campo chega à região amostrada na forma de pulsos.

Esta informação sobre fluxos de líquido na espuma, obtida através das medidas de condutância pode ser visualizada através da Figura 4.7 . As fotos desta figura foram obtidas preparando-se espu

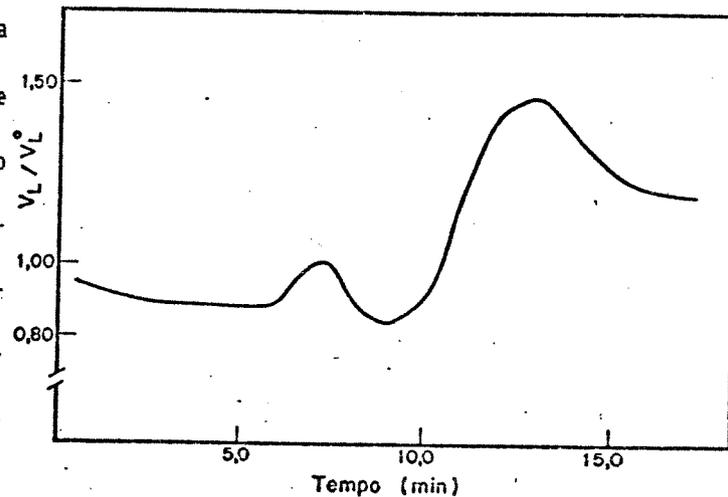


Figura 4.6 Razão entre os volumes de líquido na espuma para o caso em que 200 V cc foram aplicados à região da espuma situada 20 cm acima da região amostrada e outro em que se permitiu drenagem espontânea da espuma (ver texto).

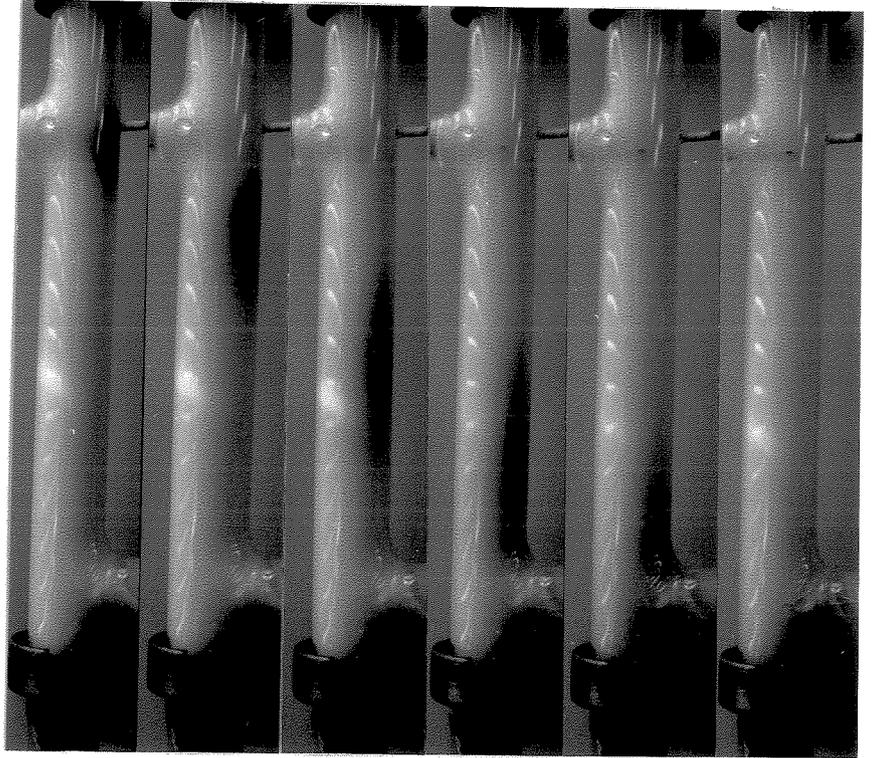
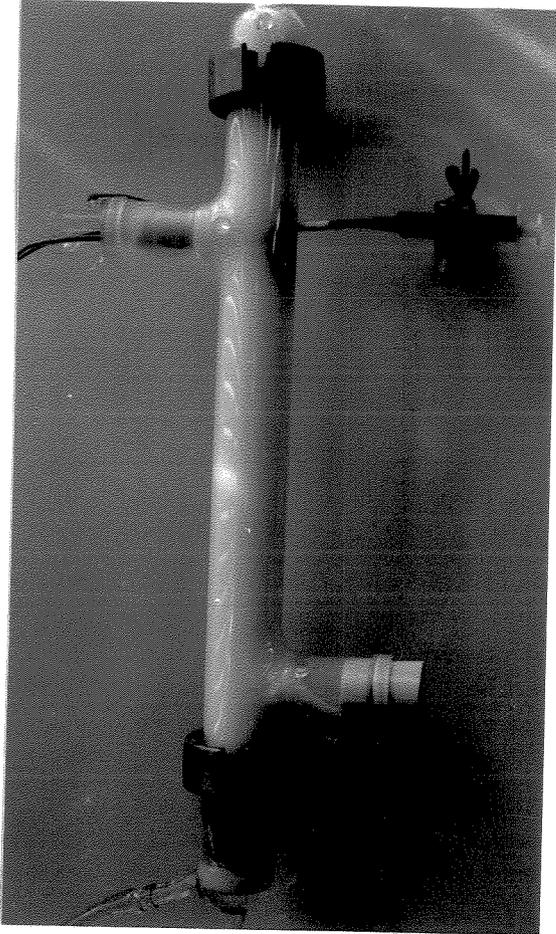


Figura 4.7 Escoamento de líquido através dos canais de Plateau de uma coluna vertical de espuma.
(ver texto)

ma a partir de solução de SDS, em condições compreendidas dentro da média utilizada nos experimentos, cujos resultados acabaram de ser relatados. Neste caso, campo elétrico não foi aplicado a espuma, apesar dos eletrodos permanecerem montados na coluna. Assim que a coluna foi preenchida com espuma, o borbulhamento foi interrompido e uma pequena alíquota de solução aquosa diluída de permanganato de potássio foi introduzida por um orifício feito na região superior da coluna, na zona dos eletrodos. As fotos foram obtidas com intervalos de um minuto entre uma e outra. Pode-se observar que o líquido introduzido, simulando um bombeamento de líquido na região submetida ao campo, chega na região de medida após um certo tempo. Neste caso o atraso é de quatro minutos, com uma diferença de dois minutos, portanto, em relação ao pico positivo da Figura 4.5. O bombeamento do líquido pelo campo pode não ser instantâneo, porém o atraso entre o efeito do campo e o escoamento do líquido até a região dos eletrodos de medida deve ser menor que a diferença observada. Contudo, apesar desta diferença, esses dados vêm reafirmar a interpretação dada aos resultados de medidas de condutância elétrica da espuma submetida a campo elétrico cc.

Duas outras informações podem, ainda, ser obtidas a partir desses dados: 1) A velocidade de escoamento do líquido nos canais de Plateau da espuma em questão, se considerarmos que as propriedades superficiais da espuma não são muito afetadas pela introdução do corante. Neste caso tem-se uma velocidade média de $4,5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ que é cinco vezes superior aquela obtida por Desai e Kumar (105) para SDS 0,1% em peso + LOH 0,003% em peso e excede em nove ve-

zes a velocidade calculada pelos mesmos autores, supondo canais rígidos, de secção triangular. (II) O coeficiente de difusão (D) pode ser estimado pela equação de Einstein: $\overline{\Delta^2} = 2 D t$, onde Δ é o deslocamento molecular numa dada direção e t é o lapso de tempo para que tal deslocamento ocorra. Desta forma, obtém-se um valor médio de $6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para o coeficiente de difusão do permanganato na espuma, que supera em três ordens de magnitude o valor médio de D para difusão em solução (valor típico de $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). A difusão de um soluto em uma espuma pode ser considerada como um movimento em duas dimensões, devido a espessura dos filmes e dos canais de Plateau.

Para atestar que o pico positivo observado nas curvas das Figuras 4.5 e 4.6 não é devido a interferência da tensão elétrica aplicada sobre as medidas de condutância, dois tipos de experimentos foram realizados: (a) com medida de condutância simultânea a aplicação da tensão (100 V) e (b) aplicando tensão elétrica durante certo tempo (4 minutos), desligando a fonte de tensão e, em seguida registrando a condutância. O pico positivo se manifesta em ambos os casos (Figura 4.8), não sendo, portanto, um artefato causado por interferência elétrica.

Se, por outro lado, o pulso de líquido que atinge a espuma amostrada fosse devido a aquecimento da espuma submetida ao campo elétrico na região superior da coluna, o mesmo tipo de efeito seria observado na curva de condutância, pela aplicação de voltagem aos eletrodos. Realizando experimento similar aos anteriores, com substituição da fonte de tensão contínua por uma fonte de ten

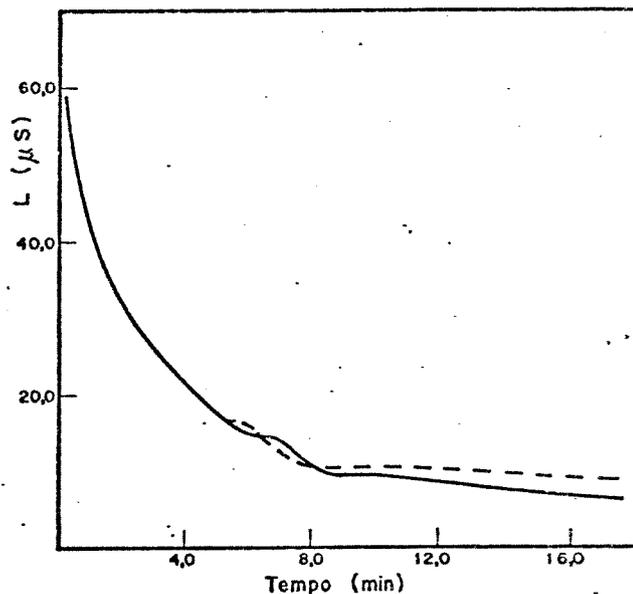


Figura 4.8 Curvas de condutância elétrica versus tempo : (—) tempo de ascensão da espuma 170 s; registro simultâneo a aplicação de 100 V cc; (---) tempo de ascensão 160 s; registro tendo início em $t = 4$ min, sendo 100 V c aplicada em $t = 0$ min.

são variável alternada, a curva apresentada na Figura 4.4 (curva pontilhada) é obtida., onde não se observa a presença do pico positivo. Isto atesta que o efeito não é devido a simples aquecimento da espuma.

Com esses resultados, que novamente confirmam a ação de um campo elétrico cc sobre a drenagem de espumas, passou-se a realizar outro tipo de experimento em que o campo é aplicado perpendicularmente ao campo gravitacional.

4.3. Drenagem de Espumas sob ação de Campo Elétrico aplicado Perpendicularmente ao Campo Gravitacional

4.3. 1. Montagem Experimental

4.3. 1.1. Cuba para Aplicação de Campo Elétrico a Espumas

Construiu-se uma cuba em acrílico (Figura 4.9) com fundo abaulado para facilitar escoamento do líquido drenado. Um septo central divide-a em dois compartimentos de idênticos volumes, iguais a 850 ml. Este septo separa as soluções drenadas, que podem escoar por tubos de vidro ($V = 4,7$ ml), sendo recebidas em recipientes que permitem a medida dos volumes ou pesagem das soluções drenadas. A tampa da cuba é feita também em acrílico e permite a fi-

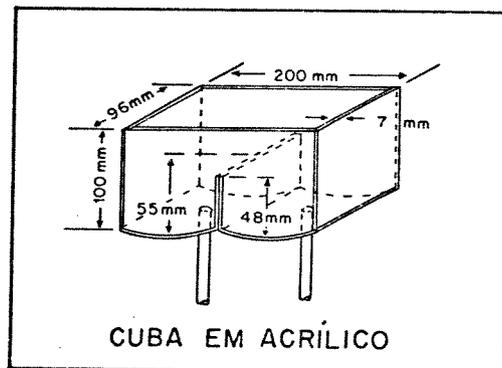


Figura 4.9 Cuba em acrílico para aplicação de campo elétrico perpendicular ao campo gravitacional.

xação dos eletrodos para aplicação de campo elétrico a espuma e tem, também, a finalidade de diminuir a evaporação e evitar queda de poeira sobre a superfície da espuma.

Na montagem dessa cuba, acrílico foi escolhido, por sua disponibilidade, por ser de fácil manejo e colagem e, também por sua superfície não afetar a estabilidade da espuma, cuja drenagem seria investigada.

As dimensões da cuba foram escolhidas de forma a conter amostras suficientemente grandes de espuma e, a submeter a tensão elétrica uma fração apreciável das amostras. Quando se trabalha com volumes pequenos, as flutuações no número de células de espuma podem ser fontes de grandes desvios experimentais. Ainda, no presente trabalho deve-se salientar que para diâmetros de bolhas entre 0,5-1,0 mm tem-se um número máximo de bolhas na cuba da ordem de $2 \times 10^6 - 2 \times 10^5$ que é muito pequeno face ao número de Avogadro e no qual, portanto, flutuações são importantes.

4.3.1.2. Preparação da Espuma

Espumas podem ser preparadas usando métodos pneumáticos (borbulhamento) ou mecânicos (ver 2.8). Para produção de espumas usando a montagem acima descrita, um dos métodos experimentados foi o de borbulhamento da solução, por similaridade com o utilizado nos experimentos em que o campo elétrico é paralelo ao campo gravitacional. Este método permite partir de quantidades iguais de solução em cada compartimento da cuba e produzir espuma *in situ*.

Da mesma forma, a utilização de dois agitadores iguais, locados

em cada um dos compartimentos, forneceria essa característica.

Finalmente, o método escolhido e utilizado nos experimentos que serão descritos a seguir foi o de agitação mecânica fora da cuba, com posterior transferência. Usou-se um aparelho liquidificador marca Walita, modelo HL 3232, 300 Watts.

Os métodos de borbulhamento e agitação na própria cuba não foram viáveis por não dispormos de borbulhadores ou agitadores com a semelhança requerida.

Para preparação da espuma por borbulhamento testou-se vários pares de borbulhadores feitos com capilares de 4 mm de diâmetro e vidro sinterizado aderido a extremidade. Não foi possível, entretanto, em nenhum caso obter borbulhadores suficientemente semelhantes. No caso de preparação por agitação testou-se dois agitadores tipo Minipimer da Braum do Brasil Prod. Eletrônicos, com velocidade de rotação nominal de 12000 rpm. Mesmo usando-se o par de agitadores, alimentados por autotransformadores continuamente variáveis, não foi possível obter espumas de igual volume.

4.3.2. Procedimento

O esquema da Figura 4.10 apresenta todos os componentes usados neste tipo de experimento e o procedimento adotado é detalhado abaixo.

Um volume determinado de solução é agitado durante um tempo padrão de 18 s, sendo a espuma imediatamente transferida para a cuba, num tempo de transferência de 30 a 60 s.

A tensão elétrica é aplicada a espuma imediatamente após sua transferência para a cuba, usando a mesma fonte de tensão 0-500Vcc

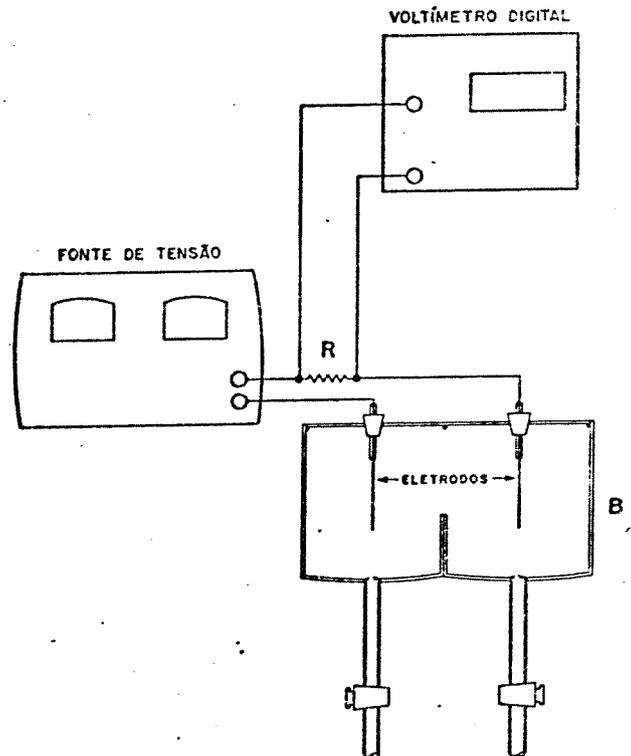


Figura 4.10 Esquema da montagem experimental utilizada para aplicação de campo elétrico horizontal. R: resistor 100Ω em série.

anteriormente especificada. A corrente entre os eletrodos é obtida através de medida de queda de tensão (medida com voltímetro digital 0-300 Vcc) em um resistor de 100Ω em série.

A variação dessa corrente está diretamente relacionada com a variação de resistência elétrica da espuma, que é função de sua fração líquida, de tal forma que a variação dessa corrente com o tempo fornece informação de como está variando o conteúdo de líquido na espuma, em função do tempo.

Após um certo tempo de drenagem (8,3 minutos) o campo elétrico é interrompido e os volumes drenados, medidos. Nos experimentos em que tensão elétrica não é aplicada a espuma, o mesmo procedimento é utilizado, omitindo-se a aplicação de tensão aos eletrodos.

4.3.3. Sistemas Estudados

As espumas foram preparadas a partir de solução de SDS $5,3 \times 10^{-3} M$, CTAB $9,2 \times 10^{-4} M$ e Triton X-100 0,88%.

4.3.4. Observações Preliminares

Nos primeiros ensaios utilizou-se, como eletrodos, placas de aço inox de 78 x 80 mm e 1 mm de espessura (Fig.4.11).

Para verificar o perfil de variação do potencial elétrico entre os eletrodos de trabalho, introduziu-se eletrodos montados na própria tampa de acrílico. Esses eletrodos foram feitos com aço inox (Fig.4.11), sendo que a parte em contacto com a espuma consistia em uma haste de 2 mm de largura e 1 mm de espessura. Preparou

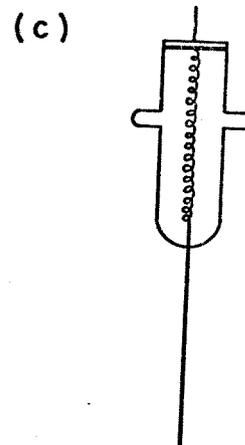
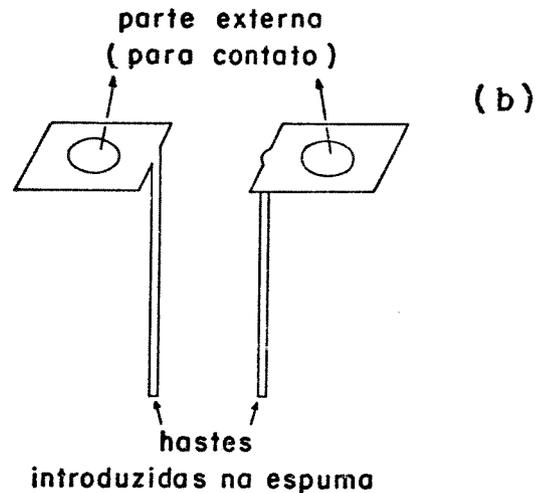
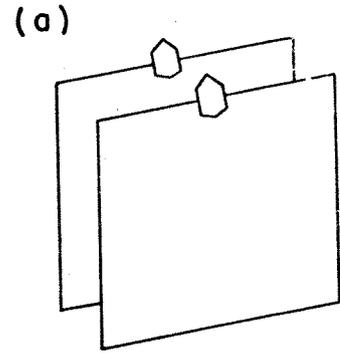


Figura 4.11 Eletrodos utilizados na montagem da Figura 4.10. (a) placas de aço inox, 78x80 mm; (b) hastes de aço inox, 2 mm de largura e 1 mm espessura. (c) fios de platina ($\phi = 0,5$ mm, compr. = 20 mm), montados em tubo de vidro.

se espuma com solução $9 \times 10^{-3} \%$ de SDS. Para uma tensão de 100 V, placas distanciadas por 12 cm e eletrodos de medida separados por 8 cm (a 2 cm dos eletrodos de trabalho), observa-se destruição de espuma em um dos eletrodos haste, numa área concêntrica ($d=3-4\text{mm}$).

Nesse experimento a tensão entre os eletrodos de medida manteve-se ao redor de 93 V.

Esse tipo de observação leva a indagação de como este efeito de destruição de espuma ao redor do eletrodo depende: 1.) da natureza do metal utilizado na construção do eletrodo; 2.) da natureza do tensoativo e, 3.) da geometria dos eletrodos.

As placas de aço inox foram substituídas por eletrodos tipo haste: um de platina e outro de aço inox, separados por uma distância de 6 cm. Com este par de eletrodos foram realizados experimentos, em que se usou: tempo de preparação das espumas de 18s, tempo de transferência de 42s, tensão aplicada de 200V e soluções de SDS ($5 \times 10^{-3} \text{M}$) e CTAB ($9 \times 10^{-4} \text{M}$) para preparar as espumas. Nesses experimentos não se coletou os líquidos drenados e a preocupação fundamental foi a observação das modificações da espuma e dos eletrodos pela aplicação do campo. Estas observações estão descritas resumidamente nas Tabelas 4.3.1 e 4.3.2.

Tabela 4.3.1. Resumo dos resultados obtidos com espumas produzidas a partir de solução de SDS $5 \times 10^{-3} \text{M}$.

Polaridade dos Eletrodos	Φ (Volt)	$i_{i,n}$ (mA)	$t_{i \rightarrow 0}$ (min)	Observações
Aço Pt				
- +	100	14	12,5	A espuma é atraída pelo eletrodo de Pt. Não se observa destruição de espuma.
+ -	100	12	-	Forma-se depósito castanho amarelado no eletrodo de aço.
- +	150	23	17,5	A espuma é atraída pelo eletrodo de Pt. Acumula-se > quantidade de solução drenada no compartimento do cátodo.
+ -	150	19	-	Forma-se depósito castanho-amarelado no eletrodo de aço.
- +	200	30,5	29,0	A espuma é atraída pelo eletrodo de Pt e destruída ao redor do eletrodo de aço. Acumula-se maior quantidade de solução drenada no compartimento do cátodo.
+ -	200	27,5	-	Forma-se depósito castanho-amarelado no eletrodo de aço.

Φ = Tensão aplicada entre os eletrodos

$i_{i,n}$ = Corrente inicial

$t_{i \rightarrow 0}$ = tempo gasto para a corrente chegar a $i=0,70 \text{ mA}$.

A corrente praticamente se anula ($i < 0,4$ mA) nestes experimentos, sendo o circuito interrompido por destruição da espuma ao redor do cátodo e/ou formação de depósitos sobre o ânodo.

De forma geral, observa-se que tanto as espumas formadas por SDS, como as formadas por CTAB são modificadas por um campo cc. A atração da espuma pelo eletrodo de carga contrária ao surfactante utilizado e, o aumento de drenagem no compartimento contendo eletrodo polarizado com carga de sinal igual ao estabilizante da espuma, indica que o efeito é simétrico e depende da carga superficial da espuma.

Por outro lado, vê-se uma ocorrência simultânea de processos químicos. Estes apresentam dificuldades de serem isolados, desde que ocorrem normalmente quando eletrólitos são submetidos a baixas tensões (na faixa de 100-1000 mV) enquanto que os processos eletrocinéticos, ocorrem na faixa de $1-10^2$ V. As reações eletroquímicas observadas são basicamente de dois tipos: i) as que estão ligadas a oxidação do ferro, como é o caso da observação do depósito no ânodo, com detergente aniônico; ii) as que envolvem reação do próprio tensoativo, como o depósito formado no cátodo, no experimento com detergente catiônico, que não pode ser devido a oxidação do ferro. Estes resultados sugerem que devam ser evitados materiais reativos na construção dos eletrodos. Além disso, para evitar contacto direto dos eletrodos com a espuma usou-se um tipo de montagem que será descrita em 4.3.5.

Uma indicação importante das observações descritas nas Tabelas 4.3.1 e 4.3.2 é a de que medidas de volumes drenados são úteis para avaliar o efeito do campo, uma vez que se observa dife-

Tabela 4.3.2. Resumo dos resultados obtidos com espumas produzidas a partir de solução de CTAB 9×10^{-4} M.

Polaridade dos Eletrodos	ϕ (Volt)	i_{in} (mA)	$t_{i \rightarrow 0}$ (min.)	Observações
Aço Pt				
- +	100	0,5	1,7	Ocorre destruição de espuma ao redor do eletrodo de Pt.
+ -	100	0,6	-	Destruição da espuma não é perceptível.
- +	150	1,2	2,4	Ocorre destruição de espuma ao redor do eletrodo de Pt.
+ -	150	1,2	-	Destruição de espuma não é perceptível. Maior quantidade de de solução drenada acumula-se no compartimento do eletrodo de aço.
- +	200	2,2		A espuma é atraída pelo eletrodo de aço, onde se observa um depósito sólido branco. Ocorre destruição da espuma ao redor do eletrodo de Pt. Formação de depósito amarelado no eletrodo de Pt. Maior quantidade de líquido drenado no compartimento do eletrodo de Pt.
+ -	200	2,1		Destruição de espuma não é perceptível. Maior quantidade de de solução drenada acumula-se no compartimento do eletrodo de aço.

rença nesses volumes, dependendo da polaridade dos eletrodos e do tipo de tensoativo utilizado.

Achamos útil, antes de darmos prosseguimento a essas medidas fazer uma avaliação da variação de temperatura nas vizinhanças dos eletrodos. Essas medidas foram feitas introduzindo-se um termômetro na espuma, próximo (2-3 mm) dos eletrodos e aplicando tensão de 400 V. O resultado é apresentado na Figura 4.12, onde se constata que a variação máxima na temperatura é de 3°C.

4.3.5. Montagem do Eletrodo de Pt

Para os experimentos, cujos resultados serão descritos a seguir, utilizou-se fios de platina ($\phi = 0,5$ mm) montados em vidro e isolados com membrana de celofane, conforme mostra Figura 4.13.

O contacto elétrico é feito através de solução (a mesma usada no preparo da espuma) introduzida no saco de diálise, sendo renovada a cada experimento através de uma seringa.

Com esta montagem os eletrodos não têm contacto direto com a espuma. Eletrólise ocorre na superfície do eletrodo, mas os produtos de reação não entram em contacto com a espuma, por serem retidos na coluna líquida, interior ao saco de diálise.

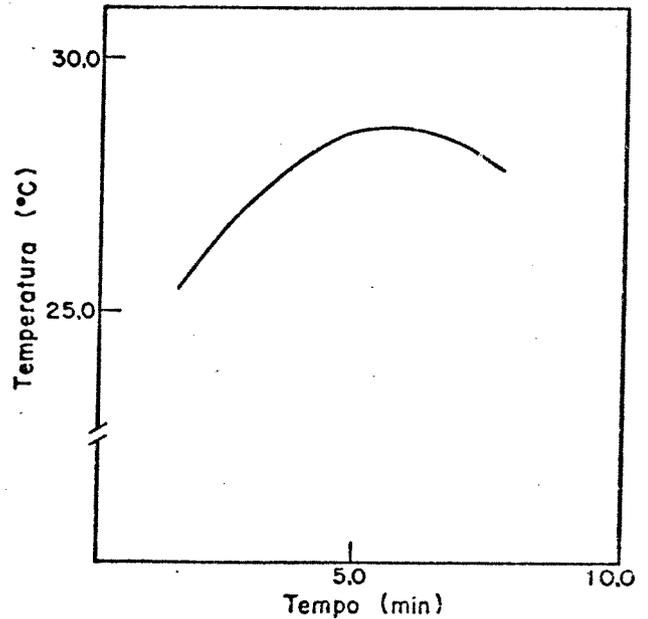


Figura 4.12 Variação da temperatura na espuma, a uma distância - 3 mm do cátodo, em função do tempo. Tensão de 400 V cc foi aplicada a espuma.

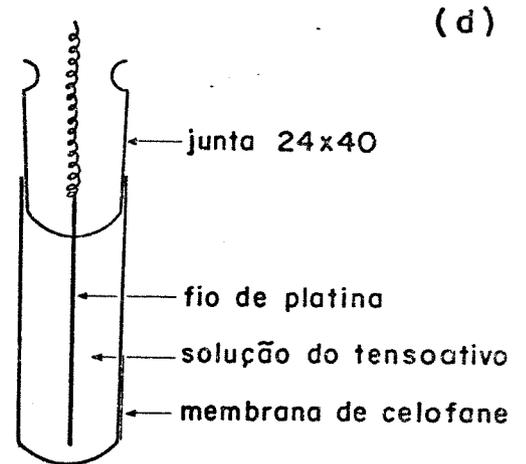


Figura 4.13 Montagem do eletrodo de Pt: fios de Pt inseridos em membrana de celofane (saco de diálise), contendo solução utilizada no preparo da espuma.

4.3.6. Resultados

Nesta parte serão relatados os resultados obtidos usando os eletrodos contidos em sacos de diálise e seguindo o procedimento detalhado em 4.3.2.

4.3.6.1. Resultados obtidos utilizando espumas estabilizadas por um único componente

Os resultados a seguir são obtidos quando 300 ml de solução de SDS $5,3 \times 10^{-3} M$ são agitados durante um tempo de 18 s, sendo a espuma transferida para a cuba num tempo de 12 s. Tensão elétrica foi aplicada a espuma 24 s após ela ter sido preparada.

Para as curvas da Figura 4.14, as resistências elétricas cc iniciais são 12,2, 11,3, 12,4 e 13,0 $K\Omega$ para os experimentos realizados a 100, 200, 300 e 400 V, respectivamente e distância entre eletrodos de 6 cm. Portanto, o conteúdo líquido inicial dessas espumas nesses experimentos é reproduzível numa faixa de $\pm 15\%$.

As curvas da Figura 4.15 mostram como a corrente elétrica na espuma varia em função do tempo e em função da tensão elétrica aplicada. Pode-se observar que existe uma grande dependência entre a derivada da corrente elétrica com o tempo (di/dt) e a tensão aplicada. Isto significa que a variação da resistência elétrica com o tempo, que está relacionada com a velocidade de drenagem, é linearmente dependente da tensão aplicada. Para tempos menores parece haver uma limitação desse aumento de velocidade de drenagem com a tensão elétrica: acima de 300 V o aumento é menos pronunciado

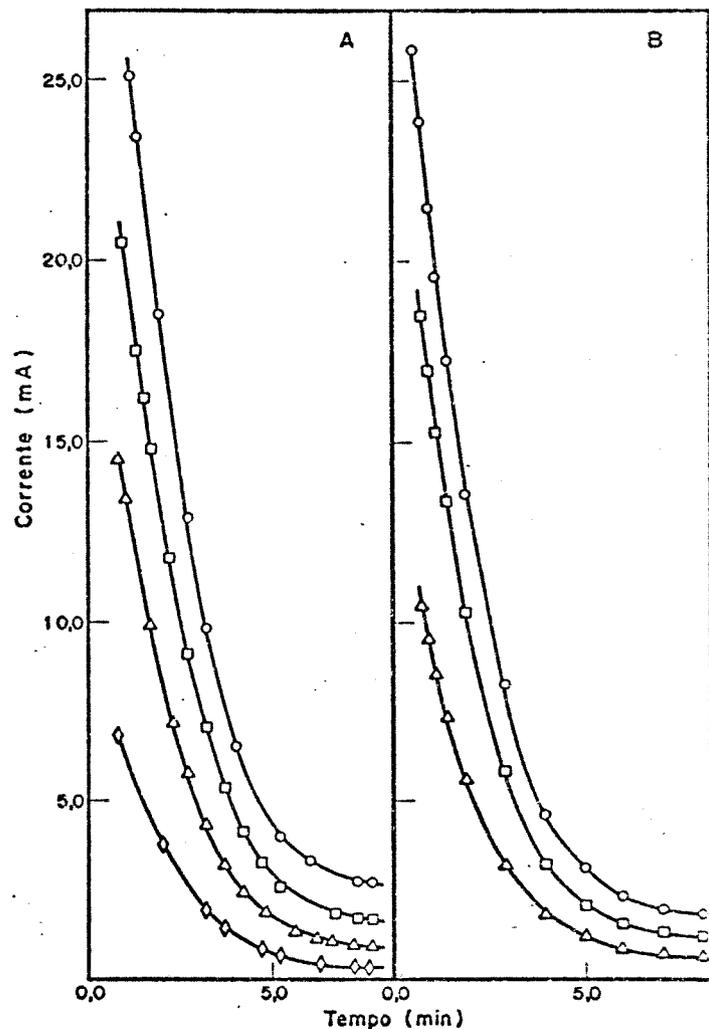


Figura 4.14 Corrente elétrica na espuma em função do tempo; campo elétrico cc horizontal. Espumas preparadas com solução de SDS $5,3 \times 10^{-3} M$. Separação entre eletrodos: (A) 6 cm; (B) 9 cm; (○) 400 V; (□) 300 V; (△) 200 V; (◇) 100 V. As curvas correspondem a médias de três experimentos com desvio máximo de $\pm 0,3$ mA.

do.

Os volumes de líquido drenados nos compartimentos catódico e anódico foram medidos para várias tensões elétricas aplicadas e, também, na ausência de campo elétrico. Após 8,3 minutos (ou 8,7 minutos após a espuma ter sido produzida) a tensão elétrica era interrompida e os volumes drenados medidos . Na tabela 4.3.3 estão resumidos os resultados obtidos.

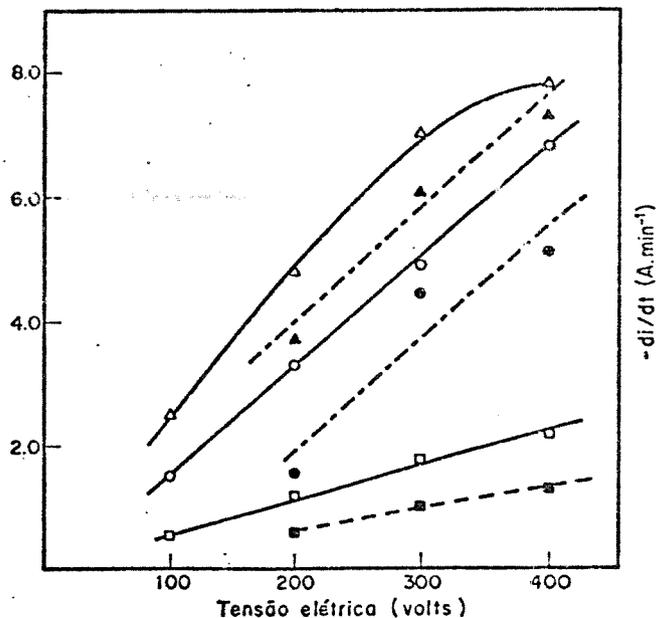


Figura 4.15 Inclinações das curvas apresentadas na Fig.4.14, como função da tensão elétrica cc. As derivadas foram calculadas para tempos de : (Δ, ▲) 1 min; (○, ●) 2 min; (□, ■) 4 min. Distância entre eletrodos: (—) 6 cm; (---) 9 cm.

Tabela 4.3.3. Volumes drenados nos compartimentos catódico (V_-) e anódico (V_+), a partir de espumas preparadas usando-se solução de SDS $5,3 \times 10^{-3} M$, (ver condições texto). Tensão elétrica foi aplicada durante 8,3 min para distância entre eletrodos de 6 cm e 7,4 min para distâncias de 7,3 e 9 cm.

Separação entre eletrodos = 6,0 cm

Separação entre eletrodos = 9,0 cm

(Volt)	V_- , ml	V_+ , ml	V_- / V_+
0	124±2	123±2	1,00±0,02
0	121	122	0,992
100	129	120	1,08
100	125	119	1,05
100	127	120	1,06
200	130	115	1,13
200	133	118	1,13
300	132	111	1,19
400	138	107	1,29
400	131	103	1,27

(Volt)	V_- , ml	V_+ , ml	V_- / V_+
0	120 ±2	119 ±2	1,01
0	122	119	1,03
0	120	122	0,984
0	120	122	0,984
0	122	120	1,02
200	125	119	1,05
200	124	117	1,06
200	124	116	1,07
200	124	116	1,07
200	124	118	1,05
300	129	116	1,11
300	130	115	1,13
300	129	116	1,11
300	130	115	1,13
300	128	116	1,10
400	129	110	1,17
400	128	111	1,15
400	130	112	1,16

Separacao entre eletrodos = 7,3 cm

(Volt)	V_- , ml	V_+ , ml	V_- / V_+
200	126 ±2	115 ±2	1,10
200	124	114	1,09
200	123	115	1,07
200	123	113	1,09
200	126	115	1,10

A fim de analisar aspectos de geometria e, também reprodutibi

lidade dos resultados obtidos, foram feitos experimentos análogos

aos anteriormente descritos para distâncias entre eletrodos de 9,0 e 7,3cm. Nesses experimentos os volumes drenados foram avaliados por pesagem e a tensão elétrica foi aplicada 36 s após a espuma ter sido produzida. O campo elétrico foi mantido durante 7,4 minutos.

Os erros nas medidas de V_- e V_+ são atribuídos às próprias medidas de volumes (ou massas) de líquido drenado (± 1 ml e $\pm 0,1$ g) e, também, à baixa reprodutibilidade da drenagem. Em geral, as velocidades de drenagem dependem do conteúdo inicial do líquido na espuma, refletido na velocidade inicial de drenagem (ver 2.8), que pode variar na faixa de 15%. Apesar dos outros fatores - grau de expansão, concentração do estabilizante, geometria do recipiente em que a drenagem se processa - terem sido mantidos constantes, temos sempre a possibilidade de uma orientação diversa dos filmes e canais de Plateau na espuma, ao passarmos de uma preparação para outra. Sob esse aspecto, foi admitido ΔV_- e $\Delta V_+ = \pm 2$ ml, que são compatíveis com os dados da Tabela 4.3.3.

As curvas de corrente elétrica versus tempo para experimentos sob tensão constante (200, 300 e 400 V usando-se eletrodos distanciados por 9 cm são também apresentadas na Figura 4.14. Observa-se que apesar da semelhança entre estas curvas (B) e aquelas obtidas para uma menor separação (A) entre os eletrodos, os valores absolutos de corrente elétrica para um dado tempo são agora menores. Também, a razão entre volumes drenados (Tabela 4.3.3) é menor.

A razão entre os volumes drenados nos dois compartimentos varia (Figura 4.16) com a tensão aplicada, fornecendo uma reta que

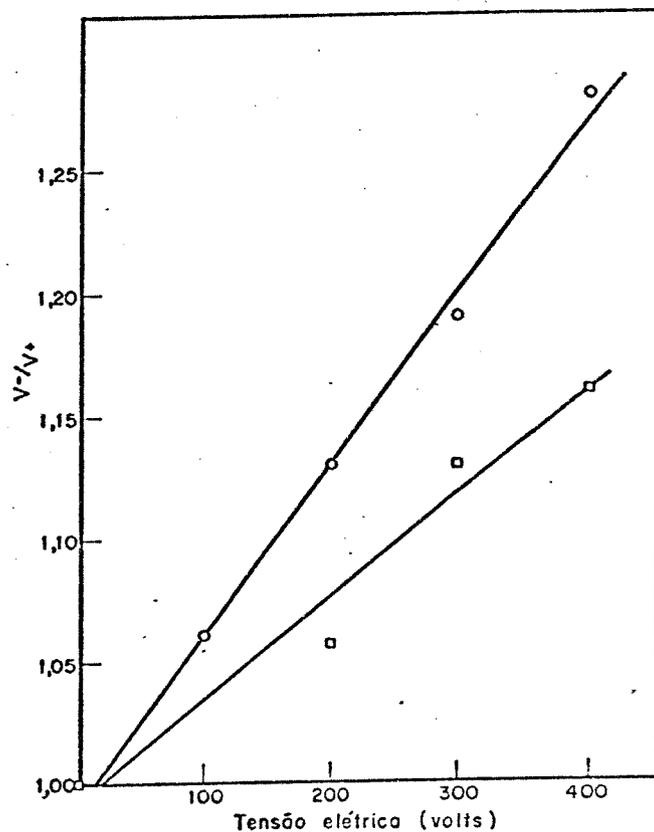


Figura 4.16 Razão entre os volumes drenados (V_-/V_+) versus tensão elétrica cc. (○) (□)
Separação entre eletrodos: 6cm e 9 cm .

passa pela origem (respeitando os desvios experimentais), para as duas distâncias entre eletrodos: 6,0 e 9,0 cm. O aumento de drenagem no compartimento do ânodo, conforme a tensão é aumentada, implica num transporte horizontal de líquido, pela ação do campo elétrico cc (Figura 4.17).

Tentou-se realizar outra série de experimentos com tensoativo catiônico. Os resultados são apresentados na Tabela 4.3.4.

Enquanto a velocidade média de drenagem da espuma produzida a partir de solução de SDS é da ordem de 15 ml/min (na ausência de campo aplicado), para CTAB é cerca de 35 ml/min, portanto, quase 2,5 vezes maior. Os resultados não são reprodutíveis, muito provavelmente devido à alta velocidade de drenagem.

Em experimentos com tensoativo não-iônico (Triton X-100), a velocidade média de drenagem foi da ordem de 87 ml/min, superior ainda àquela da espuma produzida a partir de solução do tensoativo catiônico. Neste caso também, os resultados são bastante irreprodutíveis, não indicando qualquer tendência. Nesta situação e na anterior a drenagem já é acentuada durante a transferência da espuma para a cuba. Isto impede que a distribuição da espuma seja feita de maneira uniforme nos dois compartimentos e resulta em volumes de líquidos (medidos) que não correspondem a drenagem de iguais volumes de espuma.

Uma vez que dados interessantes e reprodutíveis puderam ser obtidos com espumas estabilizadas por SDS, passou-se a investigar sistemas mistos (mais de um componente) : (detergente + álcool de cadeia intermediária) e (detergente+proteína).

Tabela 4.3.4. Volumes drenados nos compartimentos catódico V_- e anódico, V_+ , a partir de espumas preparadas usando-se solução de CTAB $6,0 \times 10^{-4} M$, por agitação mecânica durante 18 s, sendo transferidas para a cuba num tempo de 12 s. Tensão elétrica foi aplicada durante um tempo de 2,3 minutos; separação entre eletrodos foi de 6,0 cm.

Tensão Aplicada (Volt)	V_- , ml	V_+ , ml	V_-/V_+
0	87 ± 2	87 ± 2	1,00
100	80	95	0,84
100	91	87	1,05
200	85	86	0,99
200	85	93	0,91
200	91	91	1,00

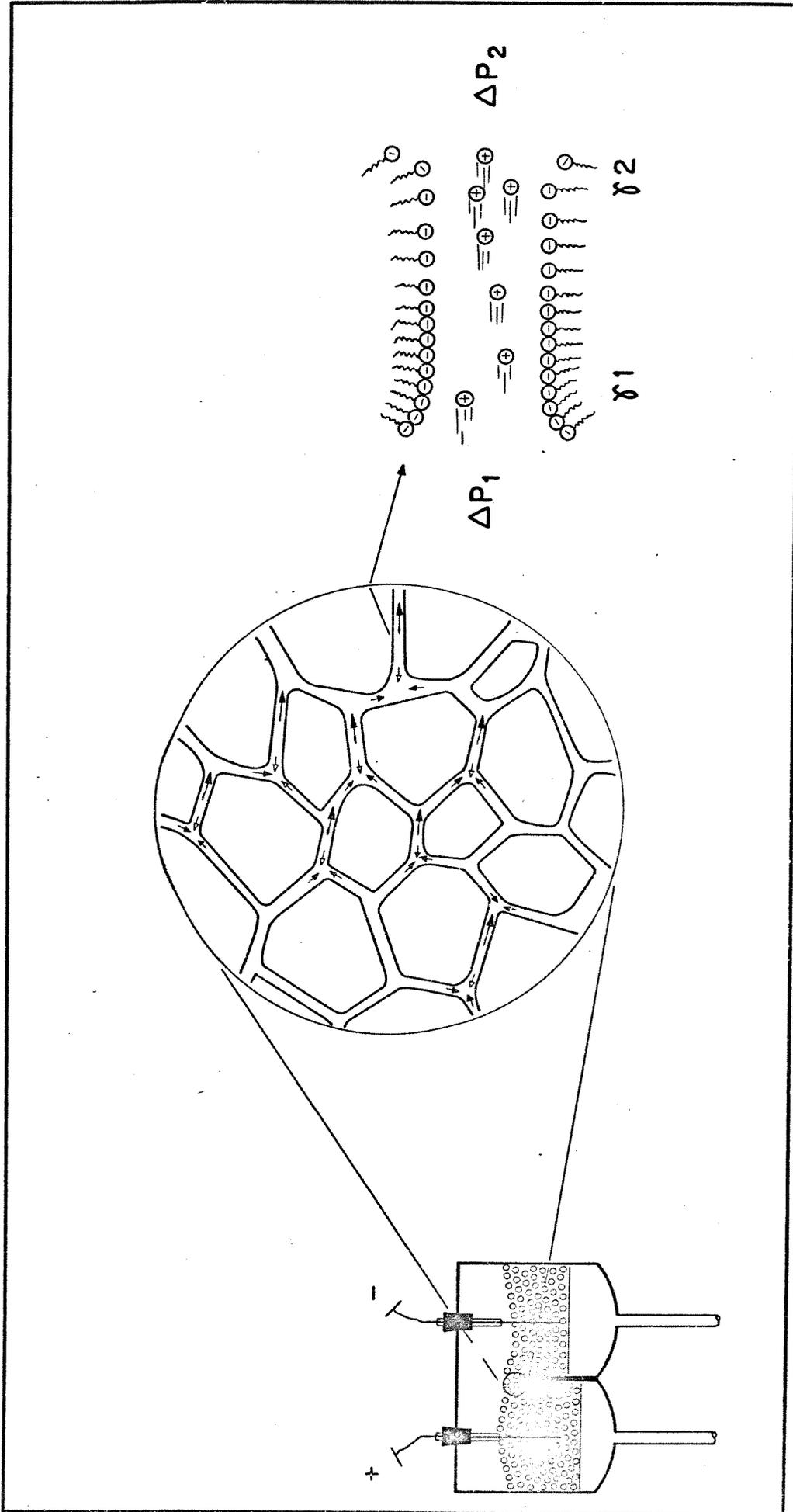


Figura 4.17 Esquema do transporte horizontal de líquido pela aplicação do campo elétrico a espuma.

4.3.6.2. Resultados obtidos utilizando

espumas estabilizadas por mais que um componente

4.3.6.2.1. Espumas Estabilizadas por

SDS + álcool de cadeia intermediária

Álcoois de cadeia intermediária podem atuar como desestabilizantes ou estabilizantes de espumas, dependendo da forma como são adicionados ao sistema (ver 2.8.5). Se o álcool desloca o outro componente da interface, ou atua por modificação das viscosidades do líquido e da superfície, o transporte de líquido na espuma pela ação do campo elétrico deve ser diferente nos dois casos: i) espuma estabilizada por um único componente e, ii) espuma estabilizada por tensoativo + álcool. Também, essas diferenças devem ser função do tamanho da cadeia e concentração do álcool na solução.

Para testar estes pontos, realizou-se experimentos adotando o mesmo procedimento descrito em 4.3.2 e condições padrão de agitação e transferência da espuma especificadas em 3.6.1. A separação entre eletrodos foi de 9 cm. Utilizou-se octanol (50 e 500 ppm) e butanol (0,5%) em solução de SDS $5,3 \times 10^{-3} M$. Para estas condições, os resultados de volumes drenados são apresentados na Tabela 4.3.5 e as curvas de corrente elétrica em função do tempo na Figura 4.18.

Pode-se constatar que a cinética de drenagem para espumas submetidas a 300 V (cc) formadas a partir de solução de SDS com adição de octanol é a mesma para as duas concentrações utilizadas: - 50 e 500 ppm. A diferença reside apenas nas quantidades iniciais

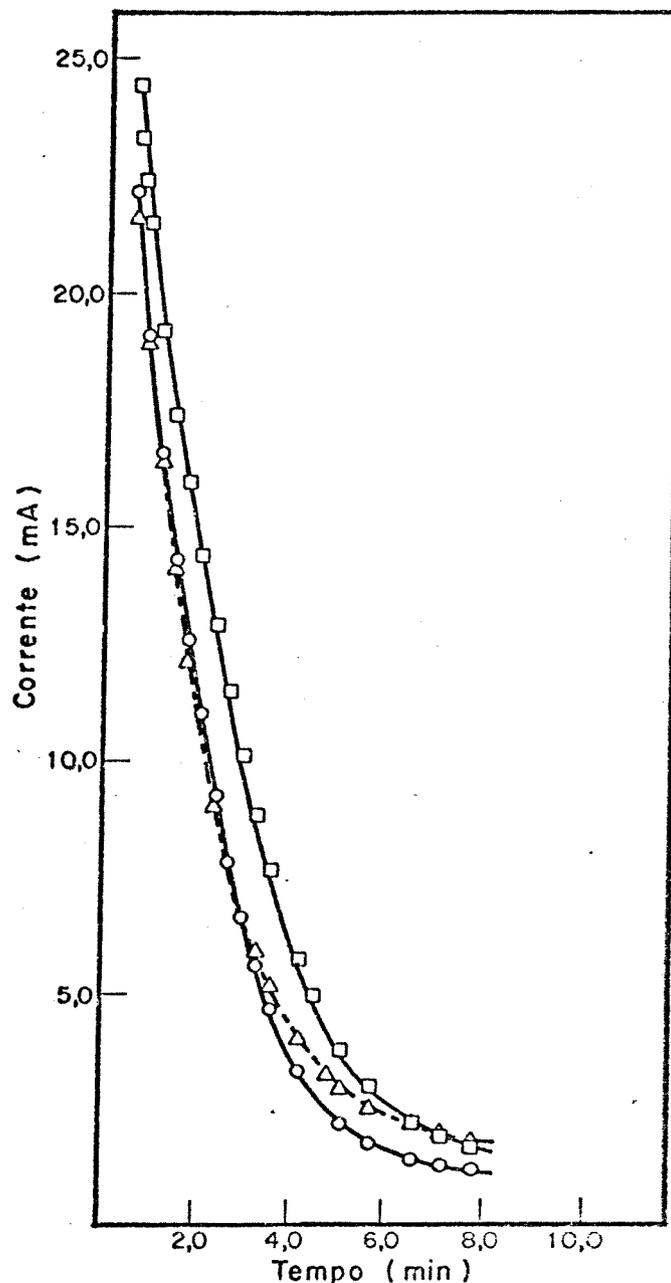


Figura 4.18 Corrente elétrica na espuma em função do tempo para espumas estabilizadas por SDS $5,3 \times 10^{-3} M$ + álcool de cadeia intermediária: (○) Octanol - 50 ppm; (□) Octanol 500 ppm; (△) Butanol 0,5%.

de líquido nas espumas formadas a partir das soluções contendo as diferentes concentrações do álcool. Se as condutividades elétricas não diferirem muito para as duas soluções, pode-se afirmar que, usando-se as mesmas condições de preparação da espuma, obtém-se um grau de aeração menor para a espuma formada a partir de solução com maior concentração de octanol. As variações de volumes drenados nos compartimentos catódico e anódico para os sistemas (SDS + Octanol 50 ppm) e (SDS + Octanol 500 ppm) são, respectivamente, iguais e maiores dos valores obtidos para espumas estabilizadas por SDS.

Tabela 4.3.5. Volumes drenados nos compartimentos catódico (V_-) e anódico (V_+), a partir de espumas preparadas usando-se solução de SDS $5,3 \times 10^{-3} M$, com adição de álcool na concentração indicada. Usou-se agitação mecânica durante 18 s, sendo as espumas transferidas para a cuba 20 s após sua preparação. Campo elétrico foi aplicado durante 7,4 min., quando os volumes drenados foram medidos. Separação entre eletrodos de 9 cm.

(A) SDS + Octanol 50 ppm				(B) SDS + Octanol 500 ppm				(C) SDS + Butanol 0,5 %			
ϕ (Volt)	V_- , ml	V_+ , ml	V_-/V_+	ϕ (Volt)	V_- , ml	V_+ , ml	V_-/V_+	ϕ (Volt)	V_- , ml	V_+ , ml	V_-/V_+
0	124 \pm 2	122 \pm 2	1,01	0	118 \pm 2	118 \pm 2	1,00	0	98 \pm 2	100 \pm 2	0,980
0	123	126	0,976	0	120	121	0,992	0	105	103	1,02
0	123	123	1,00	300	132	111	1,19	300	113	96	1,18
300	133	118	1,13	300	133	111	1,20	300	115	99	1,16
300	131	119	1,10	300	131	111	1,18	300	110	97	1,13
300	130	117	1,11	300	127	108	1,18	300	112	98	1,14
300	133	120	1,11								
300	133	117	1,14								
Valores Médios	(132 \pm 1)	(118 \pm 1)	(1,12 \pm 0,02)	(131 \pm 2)	(110 \pm 1)	(1,19 \pm 0,01)		(113 \pm 2)	(98 \pm 1)	(1,15 \pm 0,02)	

4.3.6.2.2. Espumas estabilizadas por SDS + Proteína

Espumas formadas por detergente associado a proteínas têm grande interesse prático; além disso, proteínas são tensoativos versáteis, cuja carga pode ser alterada por simples mudança de pH; em consequência, formam filmes cujas propriedades são muito sensíveis ao meio.

Para estes experimentos utilizou-se ovoalbumina. Esta proteína pura, na concentração de 3% em peso fornece espumas com tempo de vida de aproximadamente 200 minutos (143), enquanto que para as estabilizadas por SDS o valor é de aproximadamente 1400 minutos.

Tendo em vista a quantidade de ovoalbumina disponível e o volume razoavelmente elevado (500 ml) de solução para cada experimento, foi feito um teste preliminar de espumamento de várias soluções de (ovoalbumina 0,05% + SDS) e (ovoalbumina 0,05% + Triton), em provetas fechadas. Nestes testes mediu-se a taxa de conversão (volume final de espuma/volume inicial de líquido) e velocidade de drenagem (variação do volume de espuma com o tempo) da espuma. Comparou-se estes dados (Tab.4.3.6) com os valores obtidos para o caso das espumas estabilizadas por SDS que forneceram resultados reprodutíveis. Com este critério, foi selecionada a solução de ovoalbumina (0,05%) + Triton X-100 (99:1/v:v), tendo sido a proteína denaturada por aumento da temperatura. Acrescentou-se aos experimentos de drenagem, solução de ovalb. (0,05%) + SDS ($5,3 \times 10^{-3}$ M).

Tabela 4.3.6 Formação de espuma em sistema binário: Detergente + Proteína

(A) SDS 0,05% + Ovoalbumina 0,05% - Volume Total = 20 ml

V :V	1:0	0:1	1:1	3:1				
SDS	OvAlb							
Tempo (min)	V_L	V_{E+L}	V_L	V_{E+L}	V_L	V_{E+L}	V_L	V_{E+L}
0,0	6	63	19	22,5	7	45	7	55
0,5	17,2				19,9	24	19	25
1,0	17,9						20	23
1,5	18,3						20	22
2,0	18,6	50,5						
5,0	19,0	40,5						

(B) Triton X-100 + Ovoalbumina 0,05%. Volume Total = 20 ml

Triton X-100 (puro) (ml)	OvoAlb. (0,05%) (ml)	Tempo (min)	0,0	0,50	1,0	2,0	3,0	5,0	10,0
		V_L (ml)	5	13,0	15,0	17,5	18,5	19,0	19,8
2	18	V_{E+L} (ml)	95				75	57	32
		V_L (ml)	5	11	14	17	18	19	
18	--	V_{E+L} (ml)	97					75	

Triton X-100 (1%) (ml)	OvoAlb. (0,05%) (ml)	Tempo (min)	0,25	0,50	1,0	2,0	3,0
		V_L (ml)	17	18,0	18,5	19,0	19,0
1	--	V_{E+L} (ml)	40				
		V_L (ml)	17	18,0	18,4	19,0	
1	19	V_{E+L} (ml)	42				
		V_L (ml)	17	18,0	18,5	19,0	
2	18	V_{E+L} (ml)	47				

* Proteína denaturada (65°C, 5 min)

Triton X-100 (puro) (ml)	OvoAlb. (0,05%) (ml)	V_L (ml)	13	15,5	17,0	18,0	18,0
0,2	19,8	V_{E+L} (ml)	100			75	

(C) SDS 0,15% Volume inicial de solução = 20 ml

Tempo (min)	0,25	0,50	1,0	2,0	3,0
V_L (ml)	14	16	17,8	18,8	19,0
V_{E+L} (ml)	>100			95	

Usou-se para a preparação da espuma um agitador tipo bate-deira, marca Walita. Foram utilizados 210 ml de solução e a agitação foi feita durante 7,0 min (ou 10,0 min no caso da adição de sal) situação em que todo o líquido era convertido em espuma. O volume final de espuma variou entre 1650 e 1750 ml, portanto as espumas produzidas apresentaram grau de aeração entre 7,7 e 8.

Para que a espuma preenchesse toda a parte superior da cuba onde os eletrodos são colocados, uma quantidade de líquido suporte, fixa e igual a (300±2,5)ml era colocada em cada compartimento. Sobre esse líquido, a espuma era cuidadosamente vertida num tempo (t_{tr}) entre (40-55)s. Após 8,0 minutos o líquido era escoado e os volumes drenados anotados (descontados os volumes de líquido suporte). Nesses experimentos a separação entre eletrodos foi de 9 cm.

Os resultados são apresentados na Tabela 4.3.7. Os ajustes de pH para meio básico foram feitos com hidróxido de sódio 0,1 M.

Solução Espumante:- Ovoalb. +	pH	Tensão Aplicada (Volt)	V ₋ (± 1)ml	V ₊ (± 1)ml	V ₋ / V ₊
Triton (0,1%)	5,4	0	70	71	0,986
"	5,4	200	70	69	1,01
"	9,5	200	70	70	1,00
"	9,5	200	71	70	1,01
"	9,5	200	68	70	0,971
idem + NaCl - 5 x 10 ⁻³ M	9,6	200	73	75	0,973
"	9,6	200	70	71	0,986
"	9,6	200	73	76	0,961
SDS 5,3 x 10 ⁻³ M	5,3	200	75	57	1,32
"	5,3	200	73	60	1,22

Tabela 4.3.7. Volumes drenados nos compartimentos catódico V₋ e anódico, V₊, a partir de espumas preparadas usando-se solução de ovoalbumina 0,05%, juntamente com outro tensoativo. A agitação foi feita durante tempos que variaram entre 7 e 10 min de acordo com a solução espumante utilizada, a fim de se obter a mesma razão de expansão. Os volumes foram medidos 9,5 min após a espuma ter sido formada.

As curvas de corrente elétrica em função do tempo são apresentadas na Figura 4.19. Estas curvas têm derivadas menos negativas que aquelas obtidas (Figura 4.14) quando SDS apenas foi utilizado como estabilizante da espuma, e que foi preparada usando agitação com liquidificador. A resistência elétrica inicial da espuma, no caso de espumas estabilizadas por SDS é de $12,5 \text{ k}\Omega$ para espuma preparada usando liquidificador é $12,1 \text{ k}\Omega$ para espuma preparada usando batedeira (Figura 4.19). Estes valores são praticamente iguais ao obtido para a média dos experimentos realizados em espumas mistas - ovoalbumina + SDS. Isto implica que as quantidades iniciais relativas ar/líquido nessas espumas são semelhantes. Entretanto, a cinética de drenagem sob ação do campo parece ser função do método de preparação das espumas. As curvas de drenagem de espumas preparadas usando liquidificador e batedeira diferem bastante. No primeiro caso a drenagem persiste acentuada até ~5 minutos após a formação da espuma. No outro caso, apesar das curvas serem semelhantes até ~2 minutos, a partir daí a espuma retém muito mais líquido, isto é, a velocidade de drenagem é bem menor que para a espuma preparada usando liquidificador. Desta forma, após 8,0 minutos tem-se uma espuma com quantidade considerável de líquido.

Com relação à transferência horizontal de líquido, não se observa variação significativa de volume drenado nos compartimentos catódico e anódico para espumas preparadas a partir de solução de (ovoalbumina + Triton X-100), enquanto que para (ovoalb. + SDS) a transferência foi maior que para espumas estabilizadas por SDS - (Tabela 4.3.3).

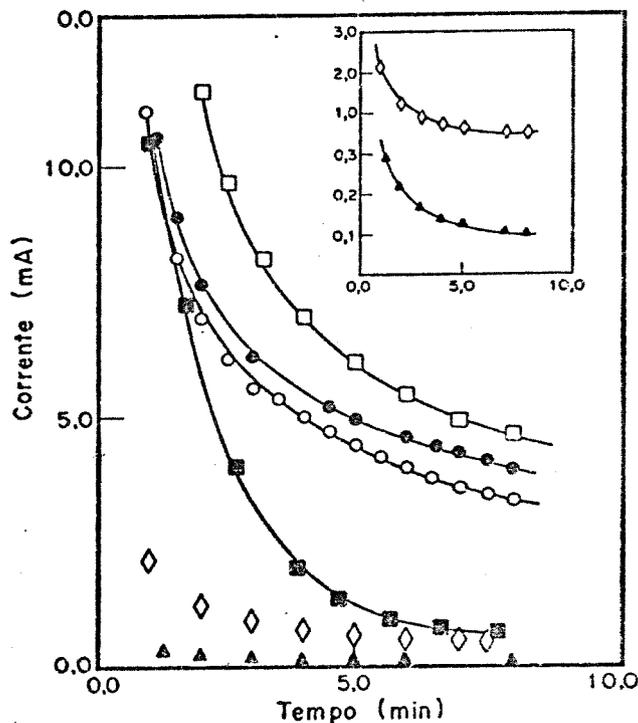


Figura 4.19 Corrente elétrica na espuma em função do tempo para espumas estabilizadas por (proteína+detergente) - Ovoalbumina + : (\blacktriangle) Triton X-100 - pH=5,4; (\diamond) Triton X-100, pH=9,5; (\square) Triton X-100 + NaCl ($5 \times 10^{-3} \text{ M}$); (\circ) SDS $5,3 \times 10^{-3} \text{ M}$. Em todos os casos as concentrações de ovoalbumina e Triton foram, respectivamente 0,05% e 0,1% e as espumas foram preparadas usando batedeira. / Espumas estabilizadas apenas com SDS $5,3 \times 10^{-3} \text{ M}$: (\bullet) usando batedeira e (\blacksquare) usando liquidificador.

4.4.Efeito do Campo Elétrico sobre o

Raio de Curvatura da Interface Líquido-Gás

4.4.1.Antecedentes

A tensão interfacial, quer em interfaces líquido-gás como em interfaces líquido-líquido, depende do potencial elétrico. Determinações experimentais, no entanto, estão associadas predominantemente com interfaces líquido-líquido, principalmente do sistema mercúrio-solução aquosa. A quantificação do efeito de variação da tensão interfacial com o potencial elétrico (eletrocapilaridade) é fornecida pela equação de Lippman (8,9):

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \phi}\right)_{T,P} = - Q/A \quad 4.4.1$$

que indica que a variação de tensão superficial ou energia livre superficial está relacionada com a variação na densidade superficial de cargas (Q/A), associada ao potencial elétrico (ϕ).

Sabe-se que a aplicação de campo elétrico a monocamadas insolúveis, presentes na interface água-ar, induz variações na pressão superficial (144). No caso de espumas este efeito pode tornar-se importante porque uma variação na tensão superficial pode causar variações na curvatura dos canais de Plateau. Essas variações estão por sua vez ligadas a gradientes de pressão nas lamelas de espuma, uma vez que a pressão capilar é dada por $P_c = 2\gamma/r$.

Desta forma, concebemos uma montagem que pudesse nos levar a medidas de variações de raio de curvatura na interface ar-solução do tensoativo, em função do potencial elétrico aplicado.

4.4.2. Montagem Experimental

Para estudar as variações de menisco na interface líquido-gás devido a aplicação de um potencial elétrico cc, foi utilizada uma cela de microeletroforese de secção circular, conforme Fig. 4.20. A cela foi preenchida com solução de SDS $5,3 \times 10^{-3} M$ e, através de um capilar flexível, uma bolha era formada entre os eletrodos, aproximadamente no centro do capilar de observação.

Fotos foram registradas com e sem aplicação do campo elétrico. A tensão foi de 100 Vcc.

4.4.3. Resultados

As fotos apresentadas na Figura 4.21 correspondem aos estados polarizado (c) e não polarizado (a e b). As marcas a esquerda nos dão o fator de aumento; o intervalo entre elas é de 5mm. Temos, portanto uma sensibilidade de 0,2 mm na medida do raio da bolha. Um aumento desta sensibilidade, que seria conseguido utilizando um microscópio óptico de pequeno aumento (50 a 150 vezes) dificultaria bastante o experimento devido a dificuldade em manter a bolha focalizada, uma vez que a mesma é sujeita a eletroforese quando campo elétrico é aplicado. Então, dentro da sensibilidade do experimento, podemos afirmar que a deformação de um raio de curvatura da ordem de 1 mm na interface líquido-gás, para uma tensão de 100V é menor que 18%.

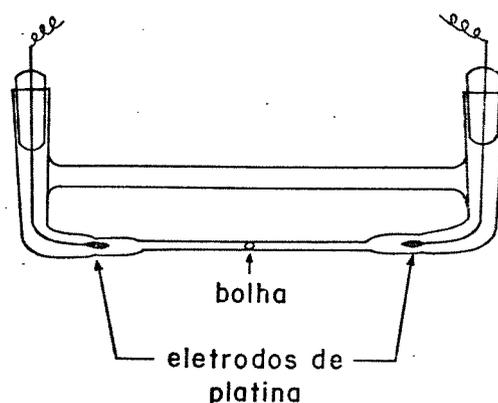
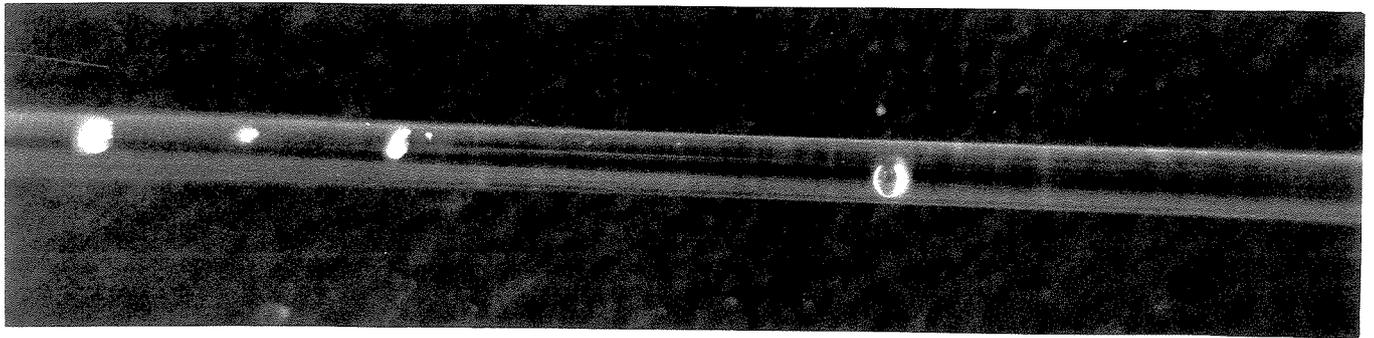
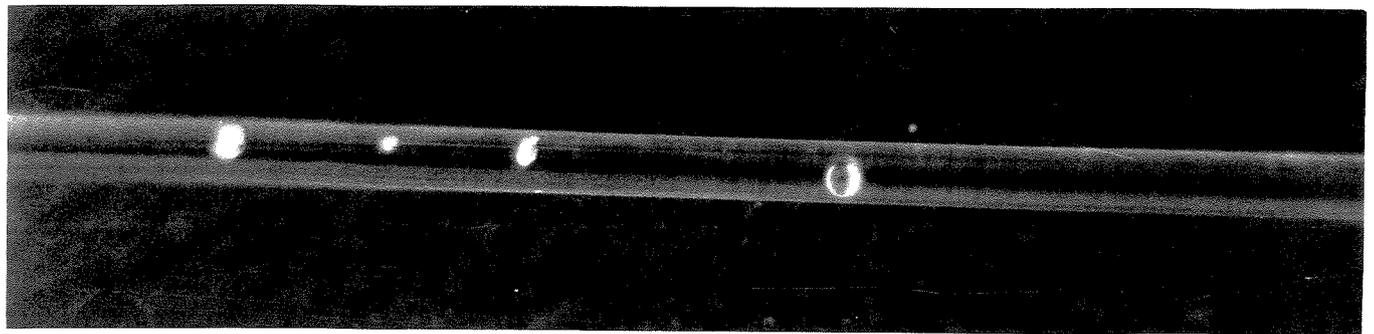


Figura 4.20

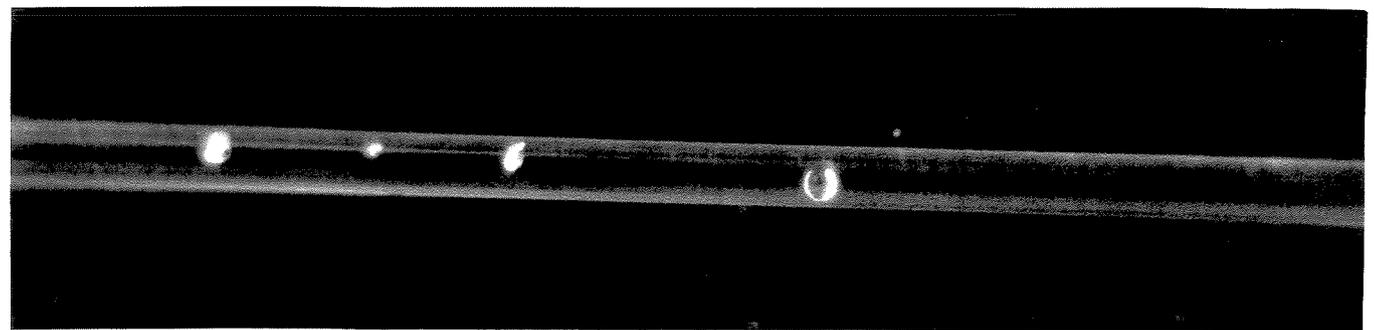
Montagem experimental utilizada para estudar variações de curvatura na interface líquido-gás, causadas por potencial elétrico externamente aplicado.



a



b



c

Figura 4.21 Bolha de ar formada no interior de um capilar contendo solução de SDS
- nos estados polarizado (100 V cc) (a) e não polarizado (b) e (c).

5. Discussão

5.1. Aspectos Gerais

A investigação de filmes individuais e espumas foi feita utilizando três tipos de montagens distintas. Os resultados experimentais mostram alterações na drenagem, tanto de filmes individuais, como de espumas submetidos a um campo elétrico cc.

Os tempos de ruptura de filmes são linearmente correlacionados com a tensão elétrica aplicada: o tempo de vida dos filmes diminui com o aumento da tensão elétrica. Se a vida média dos filmes diminui na presença do campo, a pressão de separação, que é função da espessura desses filmes, deve ser afetada pelo campo elétrico, que deve favorecer as forças atrativas, nesse caso. A estratificação de cores causada pela interferência da luz nos filmes é afetada pelo campo, o que indica que o mecanismo de drenagem é modificado. Esse fato é comprovado pelas medidas diretas de volumes drenados nos compartimentos catódico e anódico, nos experimentos com espumas em que o campo elétrico é aplicado perpendicularmente ao campo gravitacional. Da mesma forma, a alteração da cinética de drenagem é comprovada pelas diferenças nas curvas de condutância versus tempo na presença e ausência do campo, nos experimentos em que o campo elétrico é aplicado paralelamente ao campo gravitacional.

A reprodutibilidade das medidas quando o tensoativo aniônico, SDS, é utilizado como estabilizante se manifesta nas três situações, em contraste com os experimentos realizados com catiônico e não iônico. Porém, pelas observações qualitativas feitas (Tabelas 4.3.1 e 4.3.2), vê-se que o efeito do campo cc é simétrico para

as espumas estabilizadas com tensoativo aniônico e catiônico.

O tensoativo aniônico difere do não iônico pelo fato do último não conferir aos filmes estabilização devido a repulsão eletrostática entre as duplas camadas elétricas; com relação ao catiônico, a diferença básica entre os surfactantes está no grupo polar ionizado. Para o catiônico, CTAB, a razão carga/raio na amina quaternária é muito menor que no caso do grupo sulfato, por isso a repulsão eletrostática é menor (16). Porém, pelas mesmas razões estéricas, monocamadas adsorvidas a partir de soluções de CTAB e SDS na ausência de eletrólito inorgânico, fornecem filmes, cuja área por molécula é menor para o aniônico (8).

No caso de SDS, pode-se ter também a influência da presença de impurezas. Álcool laurílico (LOH) atua como agente condensante do filme, mesmo em quantidades inferiores a 0,5% na solução, provocando um aumento na viscosidade superficial (dilatacional e de cisalhamento) e, também, na elasticidade superficial (ver 2.4.5).

Outro aspecto é o efeito de estruturação do solvente, que se manifesta de forma distinta para os dois grupos. Aminas quaternárias são grupos desestruturadores de água, em oposição a sulfatos que são estruturadores (145). Deve-se esperar que o escoamento de líquido intralamelar seja diminuído como consequência da imobilização das moléculas do solvente ao redor de grupos polares. Este efeito é maior no filme formado por moléculas que apresentem grupos estruturadores do solvente.

Outro fator que afeta a drenagem de filmes e espumas estabilizadas por tensoativos iônicos, de forma distinta que para os estabilizados por não iônicos, é o efeito eletro-viscoso. Esse efeito

corresponde ao comportamento exibido por certos sistemas dotados de dupla camada elétrica, no que concerne às suas propriedades reológicas: o escoamento de líquidos em capilares gera um potencial de escoamento (ver 3.2.1); esse potencial por sua vez acarreta um contra-fluxo eletroosmótico. O efeito macroscópico é uma diminuição na velocidade de escoamento, como se a viscosidade tivesse um valor superior aquele observado na ausência de efeitos de dupla camada elétrica. A expressão usada para o cálculo da viscosidade aparente mostra (124) uma proporcionalidade direta com o quadrado do potencial interfacial (ζ). A Tabela 5.1 mostra o aumento na viscosidade provocado por efeitos da dupla camada elétrica.

Tabela 5.1 Aumento de viscosidade η_a/η devido ao efeito eletroviscoso primário em poros finos. (124)

bh	$e\zeta/kT$						
	1	2	3	4	5	6	7
10	1,008	1,030	1,057	1,079	1,089	1,087	1,076
20	1,002	1,008	1,016	1,024	1,030	1,033	1,031
30	1,001	1,004	1,007	1,012	1,016	1,018	1,018
50	1,000	1,001	1,003	1,005	1,005	1,006	1,009

* b corresponde a espessura da dupla camada elétrica.

Pode-se verificar que a viscosidade aumenta com ζ e a razão de aumento (η_a/η) atinge um máximo para potenciais zeta da ordem de (128-154) mV, dependendo da razão entre o raio médio dos poros e espessura da dupla camada elétrica. Portanto, espumas estabilizadas com tensoativos que confiram um maior ζ exibirão menor velocidade de drenagem. Pode-se dizer que sejam estabilizadas também pelo efeito eletroviscoso.

5.2. Eletroosmose em Espumas -

Aproximações Utilizadas

A equação para transferência eletrosmótica foi deduzida por Smoluchowski a partir de várias aproximações (ver p.e.128):

i) nenhum gradiente de pressão é considerado na equação de Navier-Stokes; desta forma, apenas a força do campo elétrico e o atrito viscoso são equacionados, resultando em:

$$E_z \sigma_q dx = -\eta (d^2 v_z / dx^2) dx \quad 5.2.1$$

ii) na integração da equação diferencial, obtida usando-se a equação de Poisson para a densidade de carga (σ_q), admite-se que o potencial elétrico se anule no meio do capilar, região onde a velocidade eletrosmótica atinge seu valor máximo. Para isso a superfície do capilar deve ser plana e a dupla camada deve se formar completamente, isto é, a razão entre o raio do capilar e espessura da dupla camada deve ser tal que não acarrete sobreposição das duplas camadas.

iii) admite-se, também, que as paredes sejam rígidas, isto é, que o raio do capilar não se modifique com o tempo e que não exista deslocamento da superfície provocado pelo campo.

iv) atribui-se à viscosidade e constante dielétrica os mesmos valores obtidos no interior da solução e independentes do campo elétrico.

Vejam agora como ficam estas aproximações no caso de uma espuma. No modelo considerado neste trabalho a espuma é vista como uma rede de filmes e cilindros capilares interconectados. Porém, no encontro desses capilares existe uma interface curva. Devido a

ela tem-se uma pressão negativa que, na ausência do campo elétrico resulta em um escoamento de líquido em ambos os sentidos e com velocidades iguais. Portanto, na horizontal a resultante é nula. Com a aplicação do campo, além dos contra-íons da camada difusa sofrerem a ação do campo, os íons adsorvidos na superfície e formadores dos filmes são atraídos na direção oposta. A tendência é um acúmulo de surfactante em uma das extremidades, enquanto que na outra a concentração é diminuída. Esta diferença de densidade superficial de tensoativo se traduz em uma diferença de tensão superficial e implica em diferentes pressões capilares nas duas fronteiras. Assim, a equação de Navier-Stokes ficaria melhor escrita da seguinte forma:

$$E_z(4\pi\epsilon_0)(E_x/4\pi)(d^2\psi/dx^2) + \eta(d^2v_z/dx^2)dx + dp/dz = 0 \quad 5.2.2$$

onde z é a direção de aplicação do campo elétrico paralela à parede do capilar e x a direção perpendicular. Quando se considera dp/dz deve-se tomar apenas os filmes orientados na direção do campo, que sofrem maior influência do mesmo. Essa variação de pressão é dada pelas diferenças de pressão nas duas fronteiras, que por sua vez se igualam a $2\gamma/r_c$, onde r_c é o raio médio dos canais de Plateau, considerando a curvatura da fronteira esférica. A influência do campo elétrico sobre a tensão superficial é dada pelas equações de Lippmann (4,9), em sistemas em equilíbrio.

$$(\partial\gamma/\partial\phi)_\mu = -\sigma_q \quad 5.2.3$$

$$(\partial^2\gamma/\partial\phi^2)_\mu = -(\partial\sigma_q/\partial\phi)_\mu = C \quad 5.2.4$$

onde C é a capacidade diferencial da dupla camada, σ_q é a densidade de carga e ϕ é o potencial elétrico aplicado.

Estas equações não podem, contudo, ser aplicadas na avaliação da variação da tensão superficial com o potencial elétrico no caso de nossos experimentos. Elas se aplicam à situação em que ocorre polarização da superfície pela aplicação de um campo elétrico perpendicularmente a interface, que tem sua densidade de carga modificada por contato com a fase adjacente. Na montagem experimental utilizada nesta tese existe pouca chance para que a superfície das bolhas adquiram carga ou tenham sua densidade superficial de cargas modificada por esse mecanismo, desde que a outra fase é o ar não ionizado. A variação na energia livre superficial se dá por um mecanismo de mobilização dos constituintes da camada superficial, conduzindo a uma polarização por gradiente de concentração.

Em uma lamela de espuma orientada na direção do campo, a diferença de pressão desenvolvida deve corresponder às diferenças de pressões negativas nas extremidades curvas, ou seja, $dp/dz = [(2\gamma_-/r_1) - (2\gamma_+/r_2)]$, onde γ_- e γ_+ são as tensões superficiais modificadas nas interfaces próximas ao cátodo e ânodo, respectivamente. Se o tensoativo utilizado na preparação da espuma for aniônico, então $\gamma_+ < \gamma_-$ (ver Fig.4.17). Para simplificar a expressão acima, podemos considerar $r_1 \approx r_2$. Pelas fotos da Figura 4.21, pode-se verificar que Δr não é superior a 18% para potenciais de 100 Vcc.

A validade da segunda aproximação (ii) depende da relação entre as espessuras da dupla camada (b) (comprimento inverso de

Debye) e raio do capilar. De acordo com a concentração das soluções utilizadas no preparo da espuma ($5 \times 10^{-3} M$) e, desde que a concentração da solução intralamelar não difere muito desse valor, temos que a espessura da dupla camada para espumas estabilizadas com SDS é da ordem de 2,5 nm. A espessura do filme de espuma no intervalo de tempo em que o experimento é realizado deve situar-se entre $100 \text{ nm} \ll h \ll 100 \mu\text{m}$, desta forma, $bc \gg 1$ ($c=h/2$). Existem, então, condições para que a dupla camada se desenvolva completamente de tal forma que o potencial no meio da lamela seja nulo. Burgreen e Nakache (146) mostraram que a correção da equação de Smolukowski somente é significativa para $bc < 10$.

Neste ponto pode-se integrar a equação 5.2.2 para se obter a velocidade de escoamento do líquido. A velocidade v_z tem duas componentes. A primeira, v_p é devida ao escoamento laminar causado pelo gradiente de pressão. A segunda é a velocidade eletroosmótica v_e . As condições de contorno aplicadas nesse caso são: $v_p = v_e = 0$, $\Psi = \zeta$ no plano de cisalhamento e v_z atinge seu valor máximo num ponto suficientemente afastado da superfície, onde o potencial se anula e a velocidade eletroosmótica é máxima. A velocidade média de escoamento do líquido intralamelar é dada pela expressão (124):

$$\bar{v}_z = (\epsilon_r \epsilon_0 \zeta E_z) / \eta - (h^2 / 3\eta) (dp/dz) \quad 5.2.5$$

desde que se considere a espessura dos filmes constante e igual a $2h$.

Note que \bar{v}_z corresponde a velocidade eletroosmótica média num sistema em que a aplicação do campo causa um gradiente de pressão.

Como nossos dados são expressos em termos de volume de líquido transferido pelo campo elétrico é útil expressar a equação anterior em termos dessa grandeza. Se a lamela de espuma é considerada como um filme de secção transversal constante, o volume de líquido transportado por unidade de tempo (J_v), será:

$$J_v = \pi (4h^2) v_z \quad 5.2.6$$

desde que o gradiente de velocidade seja proporcional ao gradiente de potencial. Então:

$$J_v = 4\pi h^2 [(\epsilon_r \epsilon_0 \xi E_z / \eta) - (h^2 \Delta \gamma \Delta r / 3\eta r)] \quad 5.2.7$$

onde $\Delta r/r$ é a variação relativa no raio de curvatura do canal de Plateau.

Para eliminar a área da secção transversal dos filmes introduz-se a corrente elétrica, I , transportada pelo líquido:

$$I/E_z = 4\pi h^2 \chi_0 \quad 5.2.8$$

onde χ_0 é a condutividade elétrica do líquido.

Tem-se então, que o fluxo por unidade de corrente é dado por:

$$J_v/I = [(\epsilon_0 \epsilon_r \xi / \eta \chi_0) - (2h^2/3\eta I) (\Delta \gamma \Delta r/r)] \quad 5.2.9$$

A expressão acima é identificada com o coeficiente eletroosmótico, β , que aparece no tratamento da Termodinâmica de Processos Irreversíveis, desde que $\beta = (J_v / I)_{\Delta p=0}$, onde Δp corresponde ao gradiente de pressão externamente aplicado. Os dois fluxos acoplados são os de líquido (J_v) e corrente elétrica (I) e as forças conjugadas responsáveis por esses fluxos são, respectivamente

os gradientes de pressão e potencial elétrico. A temperatura constante, escreve-se:

$$J_v = L_{11}\Delta P + L_{12}\Delta\phi \quad 5.2.10$$

$$I = L_{21}\Delta P + L_{22}\Delta\phi \quad 5.2.11$$

No fluxo eletroosmótico o escoamento de líquido ocorre pela ação de uma força de natureza elétrica sobre o líquido contido nos filmes, onde os contra-íons estão concentrados. Esta mesma força tende a causar um movimento da superfície dos filmes na direção oposta. No caso de eletroosmose em capilares sólidos, essa movimentação não ocorre e o segundo termo da equação 9 pode ser desprezado. Em espumas, entretanto, o potencial elétrico externamente aplicado causa a polarização da superfície, gera uma diferença de tensão superficial nas extremidades de lamelas de filmes e uma consequente diferença de pressão capilar.

A partir da equação 5.2.10:

$$(J_v)_{\Delta P=0} = L_{12}\Delta\phi \quad 5.2.12$$

Substituindo $\Delta\phi = (I/l/\chi_o A)$, onde l é o comprimento do capilar e A a área da seção transversal, tem-se que:

$$L_{12} = [(J_v/I)_{\Delta P=0}] \chi_o \frac{A}{l} \quad 5.2.13$$

Desta forma, usando a equação 9, para eletroosmose em situações em que a aplicação do campo elétrico provoca gradientes de pressão através da espuma, o coeficiente fenomenológico cruzado, L_{12} pode ser identificado com a expressão:

$$L_{12} = [(\epsilon_o \epsilon_r \zeta A / \eta l) - (2h^2 / 3\eta)] (\Delta\gamma / \Delta\phi) (\Delta r / r) \quad 5.2.14$$

O significado desse coeficiente pode ser obtido pela análise de suas unidades que são ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Volt}^{-1}$), que caracteriza, portanto, o escoamento por unidade de tensão elétrica.

A terceira aproximação está, de certa forma, embutida nas duas considerações anteriores: um deslocamento paralelo a superfície implica no desenvolvimento de diferenças de pressão na direção do campo; o adelgaçamento dos filmes de espuma, por sua vez, faz com que exista uma espessura abaixo da qual a dupla camada não se desenvolva completamente. A drenagem de espumas, por outro lado, compreende duas etapas: movimento do líquido dos filmes em direção aos canais de Plateau e, a partir daí, escoamento através desses canais por ação da gravidade. Nossos resultados mostram que a ação do campo é mais pronunciada no início, quando o conteúdo de líquido na espuma é maior. Eletroosmose em espumas é observada, portanto, nos estágios iniciais de drenagem.

Ainda com relação a derivação usual da equação para a mobilidade eletroosmótica, assume-se que D e η sejam constantes (aproximação iv). Para descrever variações na constante dielétrica e viscosidade (efeito viscoelétrico) como função do valor do campo aplicado, usa-se normalmente as seguintes fórmulas (124):

$$\epsilon^2 = \epsilon [1 - B (d\phi/dx)^2] \quad 5.2.15$$

$$\eta^2 = \eta [1 + f (d\phi/dx)^2] \quad 5.2.16$$

onde B é uma constante independente do campo e relacionada com a estrutura molecular do líquido e f é chamada de constante viscoelétrica, que é característica de cada líquido e independente da

concentração (experimentos com micelas de SDS (147) apontam o valor de 1×10^{-16} m.Volt⁻² para f). Davies e Rideal (8) concluíram que a razão ϵ/η começará a apresentar modificações (diminuir) se a força do campo exceder 10^5 V.cm⁻¹. Esse é um valor de campo que pode ser atingido nas proximidades da superfície.

Como a teoria para esses efeitos ainda não é bem estabelecida e, visto que, estes efeitos não são os preponderantes dentro das aproximações feitas, eles serão negligenciados.

Ficamos com a observação que o cálculo de ζ usando as constantes dielétrica e viscosidade do volume da solução deve fornecer um valor inferior ao que seria obtido se os valores corrigidos fossem utilizados.

5.3. Potenciais Eletrocinéticos em Espumas

A equação 5.2.9 pode ser utilizada para estimarmos o valor do potencial zeta em espumas. Para isso precisamos dos valores de condutividade e viscosidade das soluções; a permitividade do meio será tomada igual a da água, desde que as soluções são bastante diluídas. Nesse caso ζ será dado pela equação 5.3.1, se não considerarmos a condutância superficial.

$$\zeta = [(J_w/I) + (2h^2/3\eta)(\Delta\gamma\Delta r/r)] (\eta\chi_0/\epsilon_0\epsilon_r) \quad 5.3.1$$

$$\zeta(V) = \beta(m^2s^{-1}A^{-1}) \cdot \frac{\eta(N.m^{-2}s)\chi_0(S.m^{-1})}{8,854 \times 10^{-12} C.V^{-1}m^{-1} \epsilon_r}$$

A condutividade superficial também poderia ser incluída da maneira como foi exposto em 3.3, desde que sua contribuição fosse

significativa. Os gráficos de condutância elétrica, em função do tempo confirmam que a importância da condutância superficial é pequena: espumas bastante drenadas apresentam um valor de condutância que é $\sim 1/12$ do valor inicial. Este valor é o limite superior da razão entre a condutância da superfície e a condutância do volume de solução. Como não temos o valor da área superficial dessa espuma não incluímos a condutividade superficial nessa expressão.

A equação 5.3.1 descreve de forma mais completa o fenômeno de eletroosmose em espumas, em relação a equação clássica de Smoluchowski para capilares de paredes rígidas. Ela conserva entretanto um valor fixo para a espessura do filme capilar. O valor do segundo termo entre colchetes é da ordem de $(10^{-1} \Delta\gamma \Delta r) m^3 C^{-1}$ enquanto que valores típicos de fluxo de volume por unidade de corrente são da ordem de $10^{-6} m^3 C^{-1}$ (Tab.5.3.1/4/6 e Ref.128). A relevância desse termo depende, então, da variação da tensão superficial na presença do campo elétrico ou da polarização das monocamadas pelo campo, com a consequente variação do raio na interface curva.

Por ora esses valores não são conhecidos desde que, por um lado não encontram equivalência com a situação que se apresenta nos experimentos com interfaces líquido-gás descritos na literatura e, por outro, são inferiores ao limite de detecção dos experimentos realizados com esta finalidade, no presente trabalho.

5.4. Coeficientes de Permeabilidade Eletrosmótica e Potenciais Eletrocinéticos

5.4.1. Espumas estabilizadas por SDS

Os resultados apresentados em 4.3.6 (Tab.4.3.3 a 4.3.7) indicam uma transferência horizontal de líquido na espuma, na presença do campo elétrico. A partir dos volumes drenados nos compartimentos catódico e anódico pode-se obter o volume de líquido transferido (V) no intervalo de tempo correspondente a aplicação do campo. A integração[†] das curvas de corrente elétrica cc nos dá informação sobre a carga elétrica total transferida (Q) no intervalo de tempo em que a espuma é submetida ao campo. Esses dados permitem o cálculo de um coeficiente eletrosmótico médio ($\bar{\beta}$), uma vez que as medidas não são instantâneas: tanto a velocidade eletrosmótica, como a corrente elétrica são determinados a partir de medidas de volumes drenados e corrente elétrica na espuma durante um certo intervalo de tempo. Designamos, também, o coeficiente eletrosmótico de "aparente", β_{ap} , devido ao sistema de medida do volume transferido registrar um volume menor que o volume real transportado (ver Fig.5.1 e explicação no texto ao lado). Os valores de $\bar{\beta}_{ap}$ para espumas estabilizadas por SDS são apresentados na Tabela 5.4.1.

-***-

† Na Figura 4.14 são apresentadas curvas médias para cada diferente valor de tensão elétrica. Para a determinação da carga elétrica, Q , correspondente ao transporte eletrosmótico, a integração foi feita sobre as curvas individuais (não apresentadas) associadas a cada experimento, usando o método de Simpson.

-***-

Tabela 5.4.1. Coeficientes de Permeabilidade Eletrosmótica médios aparentes calculados a partir dos dados da Tab.4.3.3 e Fig.4.14. Espumas foram preparadas com solução de SDS $5,3 \times 10^{-3}$ M.

(A) d = 6 cm t = 8,3 min.

\emptyset /Volt	$V \times 10^6 / m^3$	Q / C	$-\bar{\beta}_{ap} \times 10^6 / m^3 \cdot C^{-1}$
100	4,5±1,4	1,02	4,4
100	3,0	0,964	3,1
100	3,5	0,972	3,6
200	7,5	2,18	3,4
200	7,5	2,16	3,5
300	10,5	3,45	3,0
400	15,5	4,85	3,2
400	14,0	4,56	3,1

$$\bar{\beta}_{ap} = -(3,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} m^3 \cdot C^{-1}$$

$$Q = \int_0^t i \cdot dt \quad \bar{\beta} = (J_V / I)_{\Delta P=0} = V/Q$$

d = separação entre eletrodos
 V = volume drenado.
 Q = carga elétrica associada ao transporte

(B) d = 7,3 cm t = 7,4 min.

\emptyset /Volt	$V \times 10^6 / m^3$	Q / C	$-\bar{\beta}_{ap} \cdot 10^6 / m^3 \cdot C^{-1}$
200	5,5±1,4	1,68	3,3
200	5,0	1,62	3,1
200	4,0	1,62	2,5
200	5,0	1,58	3,2
200	5,5	1,62	3,4

$$\bar{\beta}_{ap} = -(3,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-6} m^3 \cdot C^{-1}$$

(C) d = 9,0 cm t = 7,4 min.

\emptyset /Volt	$V \times 10^6 / m^3$	Q / C	$-\bar{\beta}_{ap} \times 10^6 / m^3 \cdot C^{-1}$
200	3,0±1,4	1,30	2,3
200	3,5	1,33	2,6
200	4,0	1,60	2,5
200	4,0	1,52	2,6
200	3,0	1,45	2,1
300	6,5	2,70	2,4
300	7,5	2,54	3,0
300	6,5	2,39	2,7
300	7,5	2,60	2,9
300	6,0	2,19	2,7
400	9,5	3,15	3,0
400	8,5	3,20	2,7
400	9,0	3,43	2,6

$$\bar{\beta}_{ap} = -(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} m^3 \cdot C^{-1}$$

Tabela 5.4.2. Volumes transferidos, carga elétrica associada ao transporte e valores de $\bar{\beta}_{ap}$ para tensão de 200 V, para espumas estabilizadas por SDS conforme Tabela 5.4.1.

d/cm	$V_{transfer} \times 10^6 / m^3$	Q / C	$-\bar{\beta}_{ap} \times 10^6 / m^3 \cdot C^{-1}$
6,0	7,5	2,17	3,5
7,3	(5,0±0,6)	(1,62±0,04)	(3,1±0,4)
9,0	(3,5±0,5)	(1,44±0,13)	(2,4±0,2)

Considerando os desvios experimentais e teste de significância usando a distribuição de Student, não podemos afirmar que $\bar{\beta}_{ap}$ apresente variação significativa com a tensão elétrica. Porém valores de β_{ap} a tensão elétrica constante (Tabela 5.4.2) mostram uma tendência de diminuir com o aumento da separação entre eletrodos e que de fato, estatisticamente, mostram não pertencerem a mesma população. Isto pode implicar em um efeito do campo elétrico sobre β_{ap} . Dependência de β com \vec{E} não é prevista pela equação clássica de Smoluchowski e nem encontra respaldo nas equações deduzidas a partir da termodinâmica de processos irreversíveis. Pelo que foi apresentado em 3.2 é pouco provável que um campo elétrico crítico seja atingido para a faixa de separação entre eletrodos utilizada, pois isso provocaria um aumento brusco e pronunciado em β , que não é o que se observa.

O cálculo de β_{ap} depende das determinações da carga elétrica, $Q = \int_0^t i \cdot dt$ e do volume transportado pela passagem de corrente durante o tempo considerado. Assim, é útil analisarmos como os valores dessas grandezas variam, separadamente, com a distância entre eletrodos, sendo os outros parâmetros (tensão elétrica, tempo de drenagem e aplicação do campo) fixados.

A Tabela 5.4.3 apresenta valores de corrente elétrica (i) para tempos de até 4 minutos, após as espumas terem sido transferidas para a cuba, quando as três diferentes separações (d) entre eletrodos são empregadas. Se a resistência elétrica das espumas for Ohmica e não tivermos efeitos de deformação do campo devido a geometria e diminuição da separação entre eletrodos, espera-se que a razão $Q/i \cdot d$ (equivalente a resistividade por unidade de

Tabela 5.4.3. Corrente elétrica e resistividade por unidade de área, para espumas preparadas a partir de solução de SDS $5,3 \times 10^{-3} M$, em diversos estágios de drenagem. Tensão elétrica aplicada, 200 V.

	t(min)	0,80	1,00	1,20	1,50	2,00	3,00	4,00
d(cm)								
6,0	i(mA)	14,5	13,4	12,3	10,6	8,1	4,6	2,75
	$Q/i \cdot d$	2,3	2,5	2,7	3,1	4,1	7,2	12,1
7,3	i(mA)	12,4	11,2	10,6	9,0	6,9	3,9	2,25
	$Q/i \cdot d$	2,2	2,5	2,6	3,0	4,0	7,0	12,1
9,0	i(mA)	10,5	9,5	8,5	7,3	5,6	3,2	1,85
	$Q/i \cdot d$	2,1	2,3	2,6	3,0	4,0	6,9	11,9

$$\frac{Q}{i \cdot d} = \frac{R}{A} (V \cdot A^{-1} \cdot m^{-2}) \times 10^{-8}$$

área) seja constante para cada estágio de drenagem, ou seja, para cada valor de t . As razões calculadas para sete diferentes estágios de drenagem são apresentados na Tabela 5.4.3 e mostram que no pior dos casos a variação entre as razões calculadas para as três separações está entre (8-8,6)%, sendo que no restante é sempre menor ou igual a 4%. Este resultado significa: i) que a variação na resistividade da espuma foi de no máximo 8,6%, ii) não se tem distorções significativas do campo elétrico e iii) a carga elétrica que está sendo transportada durante a aplicação do campo está sendo totalmente computada.

A diminuição de β_{ap} com a separação entre eletrodos deve estar sendo causada pelas medidas de volumes horizontalmente transferidos. Devido ao campo gravitacional, a velocidade de transferência horizontal de líquido resultante deve ser inclinada em relação a horizontal (Fig.5.1). Conforme a separação entre eletrodos é aumentada, o volume de líquido transferido não corresponde a corrente elétrica transportada. Isto é, para uma determinada carga transferida, o volume de líquido transportado medido é menor, porque parte do líquido é interceptada pela divisão que separa os compartimentos catódico e anódico. Logo, quanto menor a separação entre eletrodos, mais o volume medido se aproxima do valor do volume horizontalmente transferido. Por outro lado, para um sistema semelhante ao utilizado nessas medidas, uma montagem ideal seria aquela com uma separação pequena o suficiente entre eletrodos para reduzir o problema citado, sem contudo prejudicar a precisão das medidas por diminuição demasiada do volume entre eletrodos, ou por tornar relevante algum processo que possa ocorrer nas vizi-

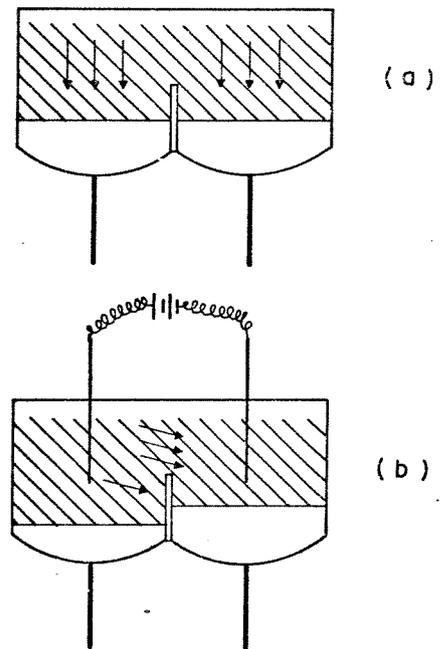


Figura 5.1 Influência do campo gravitacional sobre o transporte horizontal de líquido na espuma.

nhanças imediatas dos eletrodos.

Nos nossos experimentos com SDS, a menor separação entre eletrodos foi de 6 cm. Usando o valor de $\bar{\beta}_{ap}$ obtido nesse caso, juntamente com os valores de viscosidade e condutividade da Tabela 5.4.8, obtém-se $\zeta = -162$ mV para $\epsilon_r = 78,5$. Outros valores de ζ obtidos para interfaces líquido-gás formadas por SDS ou (SDS + LOH) são apresentados na Tabela 5.4.4.

O potencial zeta é identificado com o potencial máximo da camada difusa, desde que o plano de cisalhamento fica bem próximo se não coincidente com o plano de Helmholtz. Desta forma, valores de zeta dependem sobremaneira da força iônica da solução. Aumento da força iônica provoca um aumento no comprimento inverso de Debye, fazendo com que o potencial diminua mais rapidamente com o aumento da distância. Este efeito é chamado de compressão da dupla camada elétrica e implica numa diminuição de zeta com o aumento da concentração de um eletrólito indiferente. Por outro lado, valores de zeta não são elevados ($\zeta < 150$ mV, geralmente (124)).

Pela Tabela 5.4.4 observa-se que valores de zeta obtidos através de medida de velocidade eletrosmótica em espumas preparadas a partir de solução de SDS são anormalmente grandes, conforme valor calculado pelo modelo simplificado de Smoluchowski. Contudo, os valores obtidos no mesmo trabalho para espumas preparadas com solução de (SDS + LOH) são bem mais baixos. Nesse trabalho a concentração de SDS utilizada foi de 1% em massa e a de LOH, 0,05% em massa, o que equivale a trabalhar com um SDS de pureza igual a 95%. Para esse sistema as viscosidades superficiais são bastante elevadas e a mobilidade do SDS na monocamada também deve ser, de

Tabela 5.4.4. Potenciais zeta em interfaces líquido-gás constituídas de: (1) SDS ou (2) SDS+LOH

(Volt)	Sistema Estudado	Método	Ref.
-(0,065 a 0,10)	Micelas	Medidas de mobilidade	147
-(0,062 + 0,12)	Espumas(1) $\chi=0,15/m$	Medidas de pressão eletrosm.	128
-(1,7 a 2,2)	Espumas(2) $\chi=0,085/m$	idem	128
-(0,16 + 0,02)	Espumas $\chi=0,045/m$	Med.de Volumes drenados e carga elétrica	esta tese

forma a tornar o efeito de formação de gradientes de pressão nas lamelas, por mobilização das monocamadas, bastante reduzido ou desprezível.

O valor de zeta obtido nesta tese indica que apesar da pureza elevada do SDS utilizado, temos algum teor de LOH que permite, tanto a baixa velocidade de drenagem espontânea observada, quanto a obtenção de zeta intermediário às duas situações: SDS "totalmente puro" e SDS 95%. Lembramos que esse teor pode ser menor mesmo que 1%. Ao lado do efeito de viscosidade superficial e mobilização da monocamada, devemos observar que a concentração de SDS utilizada na referência (128) é muito superior a CMC. Nessa situação deve-se esperar também que a área mínima por molécula já tenha sido atingida há muito, de forma que o excesso de SDS contribua apenas para aumentar a força iônica da solução, comprimindo a dupla camada e abaixando o valor de zeta.

5.4.2. Espumas estabilizadas por (SDS + ÁLCOOLIS)

Na Tabela 5.4.5 são apresentados os valores de $\bar{\beta}_{ap}$ para espumas preparadas a partir de solução de SDS mais álcoois de cadeias intermediárias. Teste de significância usando a distribuição de Student aponta que os $\bar{\beta}_{ap}$ não são diferenciados para as espumas estabilizadas com SDS, (SDS + butanol) e (SDS + octanol-50 ppm).

Entretanto, aumento da adição de octanol de 50 para 500 ppm provoca um aumento de 13% em $\bar{\beta}_{ap}$. Medidas de viscosidade e condutividade das soluções indicam que as propriedades do volume não sofrem variações significativas, mas o menor valor de condutividade é observado para a solução de (SDS + octanol-500 ppm). Pela equa-

Tabela 5.4.5. Coeficientes de Permeabilidade Eletrosmótica médios aparentes ($\bar{\beta}_{ap}$) calculados a partir dos dados da Tab.4.3.5 e Fig.4.18. Espumas foram preparadas com SDS $5,3 \times 10^{-3}$ M mais um álcool. A separação entre eletrodos foi de 9 cm e a tensão aplicada de 300 V.

Solução utilizada no preparo da espuma	$V \times 10^6 / m^3$	Q/C	$-\bar{\beta}_{ap} \times 10^6 (m^3.C^{-1})$
	7,5±2	2,67	2,8
SDS +	6,0	2,61	2,3
Octanol	6,5	2,50	2,6
50 ppm	6,5	2,63	2,5
	10,5	3,56	2,9
SDS +	11,0	3,56	3,1
Octanol	9,5	3,15	3,0
500 ppm	10,0	3,50	2,9
	8,5	2,78	3,1
SDS +	8,0	2,96	2,7
Butanol	6,5	2,56	2,5
0,5%	7,0	2,60	2,7

ção 5.2.9 vê-se que β aumenta com a diminuição da condutividade elétrica do líquido. Por outro lado, o fato das propriedades do volume não sofrerem modificações (ou variarem pouco) não implica que as propriedades (permitividade e viscosidade) do líquido na região próxima a superfície também não sejam modificadas. De fato, estas podem variar de tal forma a deslocar o plano de cisalhamento. Estas modificações e as variações na densidade superficial de cargas (por mudança na concentração superficial do tensoativo) devem influir de forma oposta ao valor do potencial elétrico no plano de cisalhamento, de forma a não variar ξ para os sistemas citados.

5.4.3. Espumas estabilizadas por (SDS + PROTEÍNA)

Não houve transferência eletroosmótica de líquido em espumas estabilizadas por ovoalbumina e o não-iônico, Triton X-100, o que implica em β e ξ nulos ou bem pequenos. O valor de $\bar{\beta}_{ap}$ para o sistema (ovoalbumina + SDS) não se diferencia do valor de $\bar{\beta}_{ap}$ para SDS puro; O coeficiente eletroosmótico é influenciado pela viscosidade (η), condutividade (χ) e pelo próprio ξ (Eq.5.2.9). A partir dos valores de η e χ (Tab.5.4.8) a transferência eletroosmótica das espumas estabilizadas por (ovoalbumina + Triton X-100) com adição de NaCl deveria ser aproximadamente duas vezes menor que para as estabilizadas por (ovoalbumina + SDS), para um mesmo ξ ; isto forneceria valores de V da ordem de 4 ml. Ocorre que temos ainda um outro fator - carga superficial - que se reflete no valor de ξ . Vimos em 4.6 que em monocamadas formadas a partir de solução de (detergente + proteína) pode ocorrer o fenômeno de

Tabela 5.4.6. Volumes transferidos, carga elétrica associada ao transporte e valores de $\bar{\beta}_{ap}$ para tensão de 200 V, para espumas estabilizadas por SDS e SDS mais álcool, a partir das Tab.5.4.1 e 5.4.5

	$V \times 10^6 / m^3$	Q/C	$-\bar{\beta}_{ap} \times 10^6 / (m^3 \cdot C^{-1})$
SDS $5,3 \times 10^{-3} M$	(6,8±0,7)	(2,48±0,20)	(2,7±0,2)
SDS + OcOH 50 ppm	(6,6±0,6)	(2,60±0,07)	(2,6±0,2)
SDS + OcOH 500ppm	(10,3±0,6)	(3,44±0,20)	(3,0±0,1)
SDS + BuOH 0,5%	(7,5±0,9)	(2,73±0,20)	(2,8±0,3)

Tabela 5.4.7. Coeficientes de Permeabilidade Eletroosmótica médios aparentes, $\bar{\beta}_{ap}$, calculados a partir dos dados da Tab. 4.3.7 e Fig. 4.19. A separação entre eletrodos foi de 9 cm e a tensão elétrica aplicada de 200 V.

Solução utilizada no preparo da espuma	$V \times 10^6 / m^3$	Q/C	$-\bar{\beta}_{ap} \times 10^6 / (m^3 \cdot C^{-1})$
SDS + Ovoalb. ($5,3 \times 10^{-3}$) (0,05%)	9,0	3,03	3,0
	6,5	3,05	2,2

penetração que de fato é observado no sistema (SDS + ovoalbumina). Se este comportamento for extensivo ao sistema (Triton + ovoalbumina), deve-se esperar que a monocamada seja predominantemente formada pelo não-iônico, e a proteína fique adsorvida abaixo da superfície. Assim, deve-se esperar que o potencial superficial de filmes formados por esse sistema seja menor em relação a um filme formado apenas pela proteína ou pela proteína + detergente aniônico. O valor de zeta também pode ser baixo, acarretando uma diminuição de líquido transferido por eletrosmose.

Tabela 5.4.8. Condutividade elétrica (χ) e viscosidade (η) das soluções utilizadas no preparo das espumas

Solução	$\chi/S.m^{-1}$ ($\pm 0,001$)	η /cpoise
SDS $5,3 \times 10^{-3} M$	0,037	0,890
SDS + Ovoalb. ($5,3 \times 10^{-3} M$) (0,05%)	0,035	0,889
SDS + DcOH 50 ppm	0,036	0,897
SDS + DcOH 500ppm	0,034	0,903
SDS + BuOH 0,5%	0,037	0,902
Triton+Ovoalb. + NaCl (0,1%) (0,05%) ($5 \times 10^{-3} M$)	0,053	0,903

5.4.4. Velocidade Eletrosmótica a partir dos

Experimentos com Campo Elétrico Paralelo

Valores de velocidade eletrosmótica média podem ser também estimados a partir dos experimentos usando campo elétrico paralelo. As curvas apresentadas nas Fig.4.5 e 4.8 atestam claramente que a drenagem é modificada pelo campo elétrico. Os picos positivos observados na presença do campo podem ser relacionados diretamente com o excesso de escoamento de líquido, desde que a fração do volume líquido na espuma pode ser avaliada a partir de medidas de condutância (ver 2.8.2).

Então, o volume de líquido transportado pelo campo elétrico, a partir dos gráficos de condutância em função do tempo em que os picos positivos aparecem, é dado por:

$$V_L = \int_{t_1}^{t_2} (\partial V_L / \partial t) dt = \frac{BV_E}{\chi_L} \int_{t_1}^{t_2} (\partial \chi / \partial t) dt \quad 5.4.4.1$$

onde V_E é o volume de espuma entre os eletrodos ($1,2 \times 10^{-8} m^3$).

Considerando os dados da Fig.4.5 para 200 Vcc, no intervalo de

(5-8) minutos e (10-15) minutos, correspondentes ao aparecimento do pico positivo, obtém-se $\partial V_L / \partial t$ na faixa de $(2,2-4,4) \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ quando se usa os valores extremos do coeficiente B (1,5 e 3,0), para uma condutividade da solução de $0,037 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Estes valores estão acima por uma ordem de grandeza dos valores reportados na literatura (128) para uma condutividade de $0,1 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. A diferença deve estar relacionada aos fatores já discutidos quando da comparação dos valores de ξ da Tab.5.4.4. A falta de informação sobre a carga elétrica associada ao transporte eletrosmótico não permite o cálculo de β nesse caso.

6. Conclusões

Campo elétrico cc aplicado a espumas pode acelerar ou retardar sua drenagem. Quando o campo é aplicado perpendicularmente ao campo gravitacional, a espuma situada no compartimento anódico tem sua drenagem aumentada com relação a situada no compartimento catódico, no caso da espuma ser preparada a partir de solução de tensoativo aniônico. Efeito simétrico é observado no caso do tensoativo ser catiônico. Isto ocorre devido a transferência horizontal de líquido, que é de natureza eletrosmótica.

Os dados experimentais de volume de líquido transferido e carga elétrica associada ao transporte permitiram calcular o coeficiente eletrosmótico no caso de espumas estabilizadas com SDS - $5,3 \times 10^{-3} \text{ M}$ e o valor obtido foi de $-(3,4 \pm 0,5) \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{C}^{-1}$. Usando esse valor e os valores de condutividade elétrica e viscosidade da solução, o potencial zeta foi determinado, sendo obtido o valor de -162 mV .

Adição de butanol 0,5% e octanol 50 ppm não afetam significativamente o coeficiente eletrosmótico de espumas de SDS. Aumento da concentração de octanol para 500 ppm provoca um aumento no coeficiente eletrosmótico.

Não foi detectada atividade eletrosmótica de espumas estabilizadas com (Triton X-100 + ovoalbumina). O coeficiente eletrosmótico de espumas estabilizadas com (SDS + ovoalbumina 0,05%) não se diferencia significativamente daquele obtido para espumas estabilizadas apenas com SDS.

O tipo de montagem utilizada nesta tese para determinação de β permite a detecção direta da atividade eletrosmótica de espu-

mas. A grandeza medida é nada menos que o volume transferido por unidade de carga elétrica, (em comparação com medida indireta existente na literatura).

O modelo aplicado ao fenômeno permitiu tratar eletroosmose considerando a mobilização dos filmes de espuma. Esta mobilização tem origem no movimento das moléculas do surfactante iônico na direção do campo, que tem como consequência originar um gradiente de pressão capilar nas extremidades das lamelas. Contudo, os parâmetros definidos na equação para eletroosmose em espumas ($\Delta y_e \Delta r$) não foram ainda quantificados.

7. Perspectivas

No tocante aos resultados obtidos, é de interesse observar que o volume transferido foi de $0,3 \text{ m}^3$ de solução por Faraday de carga elétrica. Esse valor incentiva o uso de campos elétricos em processos de separação por espuma. Nesse contexto, o que se emprega atualmente é o uso de espumas para a separação de materiais com diferentes atividades superficiais, além da flotação ordinária. A solução contendo o material ou substância que se deseja separar passa por diversas etapas de espumamento; no caso de substâncias com diferentes atividades superficiais, a espuma torna-se enriquecida na mais ativa superficialmente, ou com maior capacidade de adsorção na interface líquido-gás. Por outro lado, pensamos que um tipo de separação usando processo eletrosmótico em espumas aquosas possa ser aquele que envolve a separação de materiais não iônicos de baixo peso molecular. Isto porque, essas substâncias atendem a dois requisitos: podem ser solubilizadas na solu-

ção aquosa e não aumentam (podendo até diminuir) a condutância elétrica. Vimos que o coeficiente eletroosmótico é inversamente proporcional a condutividade da solução.

Com relação ao modelo proposto, a quantificação de $\Delta\gamma$ e Δr certamente conduzirá a valores de β e conseqüentemente de potenciais eletrocinéticos mais próximos de seus valores reais.

APÊNDICE 1

Diferença de Pressão em Interfaces Curvas: A Equação de Young e Laplace

Uma das equações mais importantes em estudos de superfícies, e que surge como consequência da existência da energia livre superficial é a equação básica do fenômeno de capilaridade, obtida por Young e Laplace em 1805 (4,9).

Se existe uma curvatura em uma superfície líquida, o lado côncavo apresentará uma pressão maior que o lado convexo. Isto ocorre porque o deslocamento de uma superfície curva fechada, paralelo a ela própria, resulta em um aumento de área conforme a superfície se desloca em direção ao lado convexo e trabalho deve ser realizado para que esse aumento ocorra. Este trabalho é fornecido pela diferença de pressão que movimenta a superfície e pode ser calculado considerando-se as variações de energia relacionadas com o deslocamento.

Na Figura A1.1, ABCD corresponde a uma porção de uma superfície curva. As normais em A e B encontram-se em P_1 e aquelas em B e C em P_2 . Tem-se pois o raio de curvatura do arco AB, que é r_1 , e aquele do arco BC que é r_2 . Para uma superfície esférica os dois raios de curvatura são iguais. Deslocando-se a superfície por uma pequena distância dz , em direção ao lado convexo, a variação em área será:

$$\Delta A = (x + dx)(y + dy) - xy = xdy + ydx \quad (A1.1)$$

O trabalho necessário para criar esta superfície ΔA adicional

é dado por:

$$W_1 = \gamma \Delta A \quad (A1.2)$$

Se a pressão do lado côncavo é P_1 e do lado convexo é P_2 , o

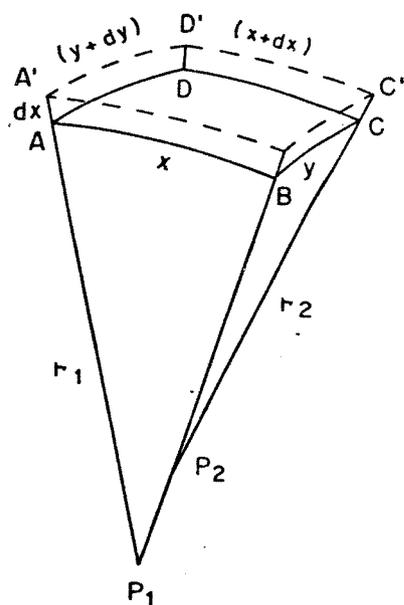


Figura A1.1 Variação de área causada pelo deslocamento de uma superfície curva perpendicular a ela própria

trabalho correspondente ao deslocamento da área xy através da distância dz é:

$$W_2 = \Delta P \cdot xy \cdot dz \quad (A1.3)$$

Se não houver trabalho sendo realizado por outras forças quaisquer e o sistema atinja um estado de equilíbrio mecânico,

$W_1 = W_2$ e:

$$P_c = \Delta P = \gamma dA/xy \cdot dx \quad (A1.4)$$

Usando os valores de dx , dy e dA tem-se que:

$$P_c = \Delta P = \gamma (1/r_1 + 1/r_2) \quad (A1.5)$$

$$\text{No caso de } r_1 = r_2, \Delta P = 2\gamma/r \quad (A1.6)$$

Para uma bolha formada por duas interfaces gás-líquido — lamela externa e interna — a diferença de pressão é: $\Delta P = 4\gamma/r$.

Dois situações relevantes se apresentam em espumas devido a pressão capilar: i) Adelgaçamento de filmes devido a pressão negativa nas fronteiras — canais de Plateau. Nessas fronteiras a interface é convexa do lado do líquido, o que significa dizer que nessa região $P_L < P_g$. Nos filmes a interface é praticamente plana, então $P_L = P_g$; se a pressão na fase gasosa é uniforme, então $P_L^f > P_L^c$. ii) Redistribuição de tamanhos de bolhas devido à permeação do gás entre as bolhas. Com efeito, se duas bolhas de raios R_1 e R_2 são formadas por borbulhamento com um gás a pressão P_0 , suas pressões internas irão diferir por uma quantidade igual às suas pressões capilares. Quando essas duas bolhas se aproximam, o septo que as separa será côncavo em relação a bolha de menor raio e devido a permeabilidade dos filmes ocorrerá difusão do gás a partir da menor para a de maior raio (ver 2.1).

Por semelhança de triângulos:

$$\frac{x + dx}{r + dz} = \frac{x}{r_1} \Rightarrow dx = x \cdot dz / r_1$$

e

$$\frac{y + dy}{r + dz} = \frac{y}{r_2} \Rightarrow dy = y \cdot dz / r_2$$

onde P_L^f = pressão do líquido nos filmes

P_L^c = pressão do líquido nos canais

APÊNDICE 2

Determinação da Tensão Superficial pelo Método da Gota Pendente

(Harkins e Brown (148))

Trata-se de um método preciso e um dos mais convenientes para se montar em laboratório, na ausência de equipamento comercial disponível. Fundamenta-se no argumento de que uma gota formada na extremidade de um tubo se desprenderá quando seu peso conseguir vencer a força máxima disponível para suportá-la. Essa força máxima é dada pelo produto da tensão superficial (força / unidade de comprimento) e o perímetro da circunferência do tubo: $mg = 2\pi r' \gamma$, porém, uma fração da gota permanece aderida ao tubo, de forma que o peso da gota que cai é sempre menor que o peso da gota ideal.

A fração (F') da gota que cai é uma função de $(r'/V^{1/3})$, onde V corresponde ao volume da gota. Tabelas de F' podem ser encontradas na literatura (148,149), de tal forma que a tensão superficial pode ser calculada por:

$$\gamma = \frac{mg}{2\pi r'} \quad F' = \frac{V\Delta\rho g}{2\pi r'} \quad (A2.1)$$

onde: $\Delta\rho$ = diferença de densidade entre o líquido que forma a gota pendente e o fluido circundante.

No nosso caso ao invés de pesagem usamos medidas de volume e densidade. Para isso adaptou-se a uma microbureta de precisão (0,2-ml, precisão 0,5%, da Gilmont) um capilar de vidro cuidadosamente polido (raio = $0,4920 + 0,0005$ mm). As medidas foram feitas em sala com ar condicionado a 25°C; para as medidas de densidade usou-se densímetro tipo Kratky (mod.602 da Anton Paar X6). A curva de $\gamma \times c/\text{mol.l}^{-1}$ para o SDS utilizado em nossos experimentos é apresentada na Fig.A2.1; não se observa o aparecimento de um mínimo, indicativo de presença significativa de impurezas (ver 2.4.5).

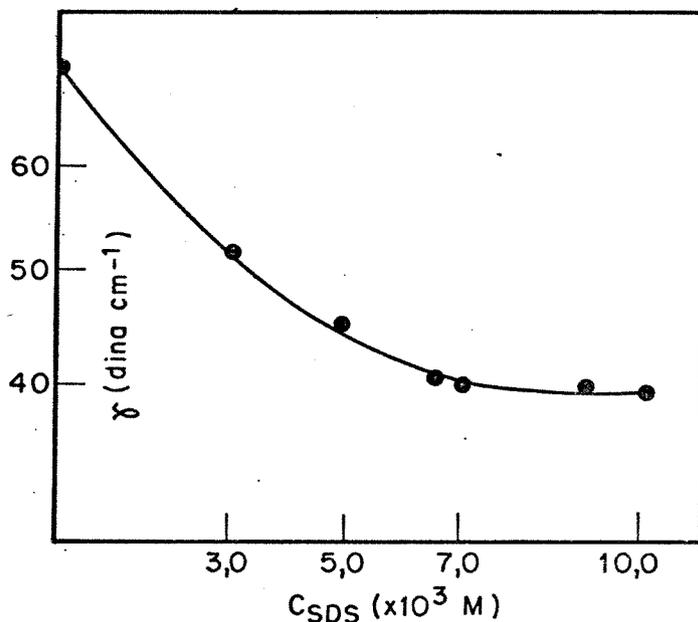


Figura A.2.1

Tensão Superficial versus concentração para SDS
Medidas realizadas usando método da gota pendente.

SÍMBOLOS UTILIZADOS

a	atividade	P	pressão
a*	diâmetro da bolha	P _C	pressão capilar
A	área superficial	P _e	número de Peclet
b	comprimento inverso de Debye (espessura da dupla camada)	Q	carga elétrica
B	fator geométrico relacionado com razão entre condutâncias elétricas e fração líquida na espuma, para canais e filmes	r	raio de curvatura na interface curva
c	concentração	r'	raio do capilar
C	coeficiente polinomial referente a interação dipolo-dipolo induzido	R	raio da bolha
d	espessura da camada superficial	R _C	refração molar do tensoativo
D	coeficiente de difusão	S	entropia
E	elasticidade de Gibbs	S*	coeficiente de espalhamento
E _{ef}	elasticidade efetiva	t	tempo
E _M	módulo dilatacional Marangoni	t _{asc}	tempo de ascensão da espuma na coluna
E	campo elétrico	t _r	tempo decorrido desde a formação do filme até sua ruptura
E _{cr}	campo elétrico crítico, abaixo do qual β é constante	t _R	tempo de retenção=tempo médio necessário para uma unidade de gás passar através da espuma
E _S	potencial de escoamento	t _{tr}	tempo decorrido entre o término da preparação da espuma e sua transferência para a cuba
F	fração de líquido presente nas lamelas de espuma	T	temperatura absoluta
F _L	fração volumétrica da espuma ocupada pelo líquido	u	mobilidade da bolha ou partícula
F'	fração da gota pendente que deixa o capilar	u _e	mobilidade eletroosmótica
g	aceleração da gravidade	v	velocidade de escoamento
G	energia livre de Gibbs	v _{obs}	veloc. média do líquido através da espuma (observada)
h	espessura de um filme ou lamela	v _S	veloc. média do líquido através de um tubo sólido de seção triangular (calculada)
h _a	espessura equivalente em água	v'	velocidade de adelgaçamento de um filme
h'	altura do filme em relação ao líquido suporte	v _o	velocidade de Reynolds
h _E	altura da coluna de espuma	v _e	velocidade eletroosmótica máxima
H	constante de Hamaker	V	volume
H _C	condutividade hidráulica nos canais de Plateau	v	mobilidade do íon
H _f	condutividade hidráulica nos filmes	W	função de distribuição inicial de tamanhos de bolhas
i	corrente elétrica variável	W _C , W _f	parâmetros definidos nas equações (2.8.2.4) e (2.8.2.5)
I	corrente elétrica estacionária	x	inverso da viscosidade superficial adimensional
I'	intensidade da luz refletida	X	força conjugada ao fluxo
I _o	intensidade da luz incidente	y	aumento da velocidade média do líquido causado pela viscosidade superficial finita
J _v	escoamento de líquido por unidade de volume (fluxo)	Z	coeficiente de Fresnel
k	constante de Boltzmann		
k _D , k _S	constantes empíricas, equação 2.8.4.7		
K	razão entre as condutividades da espuma e solução		
l	comprimento do capilar ou filme		
L	tempo de vida médio da unidade de área da superfície líquida na espuma		
L ₁	estado líquido expandido (monocamada)		
L ₂	estado líquido condensado (monocamada)		
L _{ij}	coeficiente fenomenológico ou de Onsager		
L _L	tempo de vida médio do líquido na espuma		
L _G	tempo de vida médio do gás na espuma		
n	índice de refração da solução		
n _C	índice de refração da camada adsorvida		
n _f	índice de refração do filme		
n _i	número de átomos do componente i		
N	número de átomos por unidade de volume		
p _e	ponto de escoamento superficial (yield point)		

Ângulos

α	ângulo entre o raio refratado e a normal a superfície
β	ângulo formado entre a direção do vetor velocidade de escoamento e a vertical
θ	ângulo formado entre o momento dipolar e a normal

Símbolos Gregos

- α variação na área da superfície líquida da espuma em função do tempo
 β coeficiente eletroosmótico
 γ tensão superficial ou energia livre superficial
 Γ excesso de concentração superficial
 δ viscosidade dilatacional
 ϵ_0 permissividade do vácuo
 ϵ permissividade do meio
 ϵ_r permissividade relativa ou constante dielétrica
 ζ potencial eletrocinético na interface líquido-gás
 η viscosidade de cisalhamento
 λ comprimento de onda
 μ potencial químico
 μ momento dipolar
 π pressão superficial
 $\pi(h)$ pressão de separação (disjoining pressure)
 ρ densidade
 τ_0 tempo de relaxação relacionado ao decaimento da espuma devido ao processo de difusão do gás entre as bolhas
 τ_G idem, devido ao processo de drenagem gravitacional
 σ produção local de entropia
 ϕ potencial elétrico externamente aplicado
 χ condutividade elétrica
 ψ potencial nas vizinhanças de uma superfície carregada
 $\Delta\psi$ potencial superficial

Subscritos

- c relativo aos canais de Plateau
 e externo a espuma
 E referente a espuma
 f final
 F relativo aos filmes
 g fase gasosa
 in inicial
 L fase líquida
 S relativo ao surfactante
 + referente ao compartimento anódico
 - referente ao compartimento catódico

Superscritos

- Corr valor corrigido
 Θ estado padrão
 σ referente camada superficial

Abreviações

- cc corrente contínua
 CMC concentração crítica micelar
 DC dupla camada elétrica
 DLVO (teoria da estabilidade coloidal devida a Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek)
 NC filme negro comum ou 1º filme negro
 NN filme negro de Newton ou 2º filme negro
 vW van der Waals
 CTAB brometo de cetil-trimetil amônio
 HTAB brometo de hexadecil-trimetil amônio
 SDS dodecil (ou lauril) sulfato de sódio
 SHS hexadecil sulfato de sódio
 LDH álcool laurílico ou dodecílico
 C₁₂POE éter dodecílico de poli(oxietileno)

REFERÊNCIAS

01. Hooke, R. *Communication to the Royal Society*, 28/03/1672; Birch, T. "History of the Royal Society"; A. Millard: London, 1757, Vol. III, (ver Ref. 62).
02. Newton, I. "Opticks"; London, 1704; I. 2, exp. 4; II. 1, obs. 17-21; (ver Ref. 87)
03. Almgren, Jr., F. J.; Taylor, J. E. *Scientific Am.* **1976**, 235(1), 82-93.
04. Adam, N. K. "Physics and Chemistry of Surfaces"; Dover Publ. Inc.: New York, 1968.
05. Kitchener, J. A. *Endeavour* **1963**, 22(87), 118-122.
06. Capaldi, R. A. *Scientific Am.* **1974**, 230(3), 26-34.
07. Ng, K. S.; Mueller, J. C.; Walden, C. C. *Can. Chem. Eng.* **1977**, 55, 439-434.
Bertrand, C. Belg. Patent 874 558, 1979. Robinsky, E. I. U.S. Patent 4 194 976, 1980;
Chem. Abstr. **1980**, 93, 10033x. Dziewiecki, Z. Pol. Pat. 106 273, 1981; Chem.
Abstr. **1981**, 94, 86495r. Daikin Kogyo Co. Ltd. Jpn. Tokkyo Koho 81 143 324, 1981
Chem. Abstr. **1982**, 95, 11763j. Pelzer, R.; Blank, K. *Chem. Ing. Tech.* **1978**,
50(1), 58-59.
08. Davies, J. I.; Rideal, E. K. "Interfacial Phenomena"; Academic Press: New York,
2nd. Ed., 1963.
09. Adamson, A. W. "Physical Chemistry of Surfaces"; Wiley Intersci. Publ.: New York
3rd. Ed., 1976.
10. Schchter, B. *Scientific Am.* **1984**, 5(2), 44-51.
11. Bikerman, J. J. "Foams"; Springer Verlag: New York, 1973.
12. Bernal, J. D. *Nature* **1960**, 185, 68-73.
13. Matzke, E. B. *Amer. J. Botany* **1946**, 33, 58-63.
14. Ostermaier, K.; Dobias, B. *Colloids and Surfaces* **1985**, 14, 199-208.
Chiang, W. C.; Iibuchi, S.; Yano, T. *Agr. Biol. Chem.* **1980** 44(8), 1803-1809
Zajic, J. E.; Berk, D.; Behie, L. A. *Can. J. Chem. Eng.* **1979**, 57, 320-324.
Miyazu, Y.; Yano, T. *Agr. Bio. Chem.* **1974**, 38(1), 183-188.

15. Bikerman, J.J. "Surface Chemistry"; Academic Press: New York, 1970.
16. Fendler, J.H.; Fendler, E.J. "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems"
Academic Press: New York, 1975.
17. Lukenheimer, K.; Wantke, K.D. *Colloid Polym.Sci.* **1981**, 259,354-366.
18. Dukhin, S.S.; Miller, R.; Kretzchaar, G. *Colloid Polym.Sci.* **1983**, 261,
335-339.
19. Weil, I. *J.Phys.Chem.* **1966**, 70(1),133-140.
20. Shav, D.J. *Introdução a Química de Colóides e de Superfícies*, Maar, J.H., trad.
Ed.Edgard Blucher-EDUSP : São Paulo, 1975.
21. Rosen, M.J.; Dahanayake, M.; Cohen, A.W. *Colloids and Surfaces* **1982**,
5,159-172. Rosen, M.J.; Cohen, A.W.; Dahanayake, M.; Hua, X.Y. *J.Phys.Chem.*
1982, 82,541-545. Zhao, F.; Rosen, M.J. *J.Phys.Chem.* **1984**, 88,
6041-6044.
22. Miles, G.D.; Ross, J.; Shedlovsky, L. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1950**, 268-273.
23. Evans, Jr., H.H.; Clever, H.L. *J.Phys.Chem.* **1964**, 68,3433-3435.
24. Benjamin Franklin em 1774 observou que uma colher de chá de óleo era suficien-
te para eliminar as ondulações de uma superfície de meio acre de um lago. Ver re-
ferência 04.
25. Shinoda, K.; Nakagawa, T.; Tamamushi, B.; Isemura, T. "Colloidal Surfactants :
Physical Chemistry - A Series of Monographs"; Loebel, E.M., Ed.; Academic Press: New
York, 2nd.Ed., 1969.
26. Chollet, P.A.; Messier, J.; Rosilio, C. *J.Chem.Phys.* **1976**, 64(3),1042-50.
Naselli, C.; Rabolt, J.F.; Svallen, J.D. *Ibid.* **1985**, 82(4),2136-40.
Rabolt, J.F.; Burns, F.C.; Schlotter, N.E. *Ibid.* **1984**, 78(2),946-952.
27. Vader, van V.F.; Erkens, Th.F.; van den Tempel, M. *Trans. Faraday Soc.* **1964**,
60,1170-1177.
28. Maru, H.C.; Mohan, V.; Wasan, D.T. *Chem. Eng. Sci.* **1979**, 34,1283-1293.

- Maru, H.C.; Wasan, D.T. *Ibid.* **1979**, 34,1295-1307.
29. Inokuchi, K.; Tachibana, T. *J.Colloid Sci.* **1953**, 8,341-354.
30. Brown, A.G.; Thuman, W.C.; McBain, J.W. *J.Colloid Sci.* **1953**, 8,491-507.
31. Brady, A.P. *J.Colloid Sci.* **1949**, 4,417-424.
32. Bull, H.B. *J.Am.Chem.Soc.* **1967**, 67,10-12.
33. Milles, G.D.; Shedlovsky, L. *J.Pys.Chem.* **1944**, 48,57-62.
34. Hutchinson, E. *J.Colloid.Sci.* **1948**, 3,413-424.
35. Hertzfeld, S.H.; Corrin, M.L.; Harkins, W.D. *J.Phys.Chem.* **1950**, 54,271.
36. Staples, E.J.; Tiddy, G.J.T. *J.Chem.Soc.Faraday Trans. I* **1978**, 10,2530-2541.
37. Schick, M.J.; Fowkes, F.M. *J.Phys.Chem.* **1957**, 61,1062-1068.
38. Volhardt, D.; Czichocki, G. *Colloids & Surf.* **1984**, 11,209-217.
39. Rosen, M.J.; Hua, X.Y. *J.Am.Oil Chem.Soc.* **1982**, 59(12),582-585.
40. Rodakiewicz-Nowak, J. *Polish J.Chem.* **1981**, 55,2543-2553. Rodakiewicz-Nowak, J.; Mikolayewska, J. *Ibid.* **1982**, 56,167-176. Rodakiewicz-Nowak, J. *Ibid.* **1982**, 56,537-543.
41. Lucassen-Reynders, E.H.; Lucassen, J.; Giles, J. *J.Colloid Interf.Sci.* **1981**, 81(1),150-157.
42. Pethica, B.A.; Few, A.V. *Faraday Trans.* **1954**, 18,258-267.
43. Djabbarah, N.F.; Wasan, D.T. *Chemical Eng.Sci.* **1982**, 37(2),175-184.
44. Djabbarah, N.F.; Wasan, D.T. *Ind.Eng.Chem.Fundam.* **1982**, 21,27-31.
45. Jones, M.N. "Biological Interfaces - An Introduction to the Surface and Colloid Sci. of Biochemical and Biological Systems"; Elsevier: Amsterdam, 1975, Cap.V.
46. Cockbain, E.G., Schulman, J.H. *Trans.Faraday Soc.* **1939**, 35(6),716-727.
47. Pitt-Rivers, R.; Impiombato, F.S.A. *Biochem.J.* **1968**, 109,825.
49. Matalon, R. *J.Colloid Sci.* **1953**, 8,53-63.
50. Corkill, J.M.; Goodman, J.F.; Haisman, D.R.; Harrold, S.P. *Trans.Faraday Soc.*

- 1961, 57, 821-828.
51. Den Engelsen, D.; Frens, G. *J.Chem.Soc.Faraday Trans.I* 1974, 70, 237-248.
52. Derjaguin, B.V.; Titievskaya, A.S. *Disc.faraday Soc.* 1954, 18, 24-33.
53. ver p.e. Lewis, G.N., Randall, M. *Thermodynamics*, Pitzer, K.S., Brewer, L., rev. McGraw-Hill Book Co., Int. Student Ed. : Japan, 1961.
54. Derjaguin, B.V.; Churaev, N.V. *J.Colloid Interf.Sci.* 1978, 66(3), 389-398.
55. Eriksson, J.C. Toshev, B.V. *Colloids & Surfaces* 1982, 5, 241-264.
56. De Vries, A.J. *Rec.Trav.Chim.* 1958, 77, 383; Apud:ref.60.
57. Donners, W.A.B.; Rijnbout, J.B.; Vrij, A. *J.Colloid Interf.Sci.* 1977, 61(2), 249-260.
58. Lifshits, E.M. *Zh.Eksp.Teor.Fiz.* 1955, 29, 94; Apud:ref.54.
59. Vervey, E.J.W.; Overbeek, J.Th.G. "Theory of the Stability of Liophobic Colloids" Elsevier: Amsterdam, 1948.
60. Overbeek, J.Th.G. *J.Phys.Chem.* 1960, 64, 1178-1183.
61. Mysels, K.J.; Shinoda, K.; Frankel, S. "Soap Films"; Pergamon: New York, 1959.
62. Mysels, K.J. *J.Phys.Chem.* 1964, 68(12), 3441-3448.
63. Sobre "filmes negros", Robert Hooke se referia a "baracos" em bolhas de sabao, ao apresentar seu trabalho sobre este assunto a Royal Society em 1672; (Ref.60).
64. Ibboston, G.M.; Jones, N. *Trans. Faraday Soc.* 1969, 65, 1146-1152.
65. Exerowa, D.; Nikolov, A.; Zacharieva, M. *J.Colloid Interf.Sci.* 1981, 81(2), 419-429.
66. Scheludko, A. *Pure Appl.Chem.* 1965, 10, 323-328.
67. Balmbra, R.R.; Clunie, J.S.; Goodman, J.F.; Ingram, B.T. *J.Colloid Interf.Sci.* 1973, 226-231.
68. Luzzatti, .; Mustacchi, .; Skoulios, . *Disc.Faraday Soc.* 1958, , 25, 43-50.

69. Khristov, Khr.; Malysa, K.; Exerowa, D. *Colloids & Surfaces* 1984, 11, 39-49.
70. Khristov, Khr.; Exerowa, D.R.; Krugljakov, P.M. *Colloid Polymer Sci.* 1983, 261, 265-270.
71. van den Tempel, M. *J. Colloid Sci.* 1958, 13, 125-133.
72. Traykov, T.I.; Manev, E.D.; Ivanov, I.B. *Int. J. Multiphase Flow* 1977, 3, 485-494.
73. Johannes, W.; Whitaker, S. *J. Phys. Chem.* 1965, 69, 1471-1477.
74. Liklema, J.; Mysels, K.J. *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 2539-2546.
75. De Vries, A.J. *Rec. Trav. Chim.* 1958, 77, 383-441; Apud: ref. 78.
76. Scheludko, A. *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch.* 1962, B. 65-76; Apud: ref. 78.
77. Vrij, A.; Overbeeck, J.Th.G. *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 3074-3078.
78. Donners, W.A.B.; Vrij, A. *Colloid Polymer Sci.* 1978, 256, 804-813.
79. Felderhof, B.U. *J. Chem. Phys.* 1968, 49(1), 44-51.
80. Manev, E.; Scheludko, A.; Exerowa, D. *Colloid Polymer Sci.* 1974, 252, 586-590.
81. Liebman, I.; Corry, J.; Perlee, H.E. *Science* 1968, 161, 373-375.
82. Marangoni, C. *Nuovo Cimento* 1872, 2, 239; Apud: ref. 83.
83. Malysa, K.; Lukenheimer, von K.; Miller, R.; Hempt, C. *Colloids & Surfaces* 1985, 16, 9-20.
84. Gibbs, J.W. "On the Heterogeneous Equilibrium of Substances"; *Trans. Connecticut Acad.* 1876, 3, 108-343; Apud: ref. 83.
85. Rusanov, A.I.; Krotov, V.V. "Progress in Surface and Membrane Science"; Cadenhead D.A.; Danielli, J.F.; Academic Press: New York, 1979, 418-524.
86. Wingrave, J.A.; Matson, T.P. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1981, 347/A-355-A.
87. Mysels, K.J.; Cox, M.C.; Skewis, J.D. *J. Phys. Chem.* 1961, 65, 1107-1111.

88. Malysa, K.; Lukenheimer, von K.; Miller, R.; Hartenstein, C. *Colloids & Surfaces* **1981**, 3, 329-338.
89. Lukenheimer, von K.; Miller, R. *Z.Phys.Chemie* **1984**, 1, 71-80.
Lukenheimer, von K.; Hartenstein, C.; Miller, R.; Wankke, K.D. *Colloids & Surfaces* **1984**, 271-288.
90. Kolthoff, J.M.; Elving, P.J.; Stross, F.H. "Treatise of Analytical Chemistry"; Intersc. Publ., John Wiley & Sons: London, 1984, Cap. 9, 391.
91. Krugljakov, P.M.; Kuznetzova, L.L. *Colloid Polymer Sci.* **1980**, 258, 451-455.
92. Jacobi, W.M.; Woodcock, K.E.; Grove, Jr., C.S. *Ind.Eng.Chem.* **1956**, 48(11), 2046-2051.
93. Miles, G.D.; Shedlovsky, L.; Ross, J. *J.Phys.Chem.* **1945**, 49, 93-107.
94. Desai, D.; Kumar, R. *Chem.Eng.Sci.* **1983**, 38(9), 1525-1534.
95. Principalmente do grupo ligado a Colgate-Palmolive: Miles, G.D.; Ross, J.; Shedlovsky, L. entre 1943-1950.
96. Clarck, N.O. *Trans.Faraday.Soc.* **1948**, 44, 13-15.
97. Agnihotri, A.K.; Lemlich, R. *J.Colloid Interf.Sci.* **1981**, 84(1), 42-46.
98. Chistyakhov, B.E.; Chernin, V.N. *Colloid J.USSR (trad.ingl.)*, **1978**, 39, 890-893.
99. Lemlich, R. *J.Colloid Interf.Sci.* **1978**, 64(1), 107-110.
100. Chang, K.S.; Lemlich, R. *J.Colloid Interf.Sci.* **1980**, 73(1), 224-232.
101. Krotov, V.V. *Colloid J.USSR (trad.ingl.)* **1980**, 42(6), 912-919.
102. Racz, Gy.; Erdős, E.; Koczó, K. *Colloid Polymer Sci.* **1982**, 260, 720-725.
103. Shah, D.O.; Djabbarah, N.F.; Wasan, D.T. *Colloid Polymer Sci.* **1978**, 256, 1002-1008.
104. Leonard, R.A.; Lemlich, R. *A.I.ChE.J.* **1965**, 11, 18.
105. Steiner, L.; Hunkeler, R.; Hartland, S. *Trans.Inst.Chem.Engrs.* **1974**,

- 52,43; Apud: ref.104.
106. Desai, D.; Kumar, R. *Chem. Eng.Sci.* **1982**, 37(9),1361-1370.
107. Khristov, Khr.; Krugljakov, P.; Exerova, D. *Colloid Polymer Sci.* **1979**,
257,506-511.
108. Brown, A.G.; Thuman, W.C.; McBain, J.W. *J.Colloid Interf.Sci.* **1953**,
8,508-519.
109. Brady, A.P.; Ross, S. *J.Am.Chem.Soc.* **1944**, 66,1348-1355.
110. Nishioka, G.; Ross, S. *J.Colloid Interf.Sci.* **1981**, 81(1),1-7.
111. Ross, S. *Ind.Eng.Chem.* **1969**, 61(10),48-57.
112. Monsalve, A.; Schechter, R.S. *J.Colloid Interf.Sci.* **1984**, 97(2),327-35.
113. Shedlovsky, L. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Standen, A., Ed.,
Intersc.Publ.-Wiley & Sons : New York, 1966, 2nd.Ed. Vol.09.
114. Tomita, Y.; Shima, A.; Ohno, T. *J.Appl.Phys.* **1984**, 56(1),125-131.
115. Tan, M.J.; Bankoff, S.G. *The Physics of Fluids* **1984**, 27(6),1362-1369.
116. Dippenaar, A. *Int.J.Miner.Process.* **1982**, 9,1-14; 15-27.
117. Garret, P.R. *J.Colloid Interf.Sci.* **1979**, 69(1),107-121.
118. Gaden, Jr., E.L.; Kevorkian, V. *Chem.Eng.* **1956**, 173-184.
119. Jakubowski, W. *Am.J.Hosp.Pharm.* **1964**, 21(1),60-65.
120. Ross, S. *J.Phys.Chem.* **1950**, 54,429-436.
121. Ross, S.; Haak, R.M. *J.Phys.Chem.* **1958**, 62,1260-1264.
122. Ross, S.; Butler, J.N. *J.Phys.Chem.* **1956**, 60,1255-1257.
123. Friberg, S. "Advances in Liquid Crystals"; Brown, G.H., Ed.; Academic Press:New
York, 1978, Vol.3.
124. Hunter, R.J. "Zeta Potential in Colloid Science - Principles and Applications";
Academic Press : London, 1981.
125. Exerova, D.; Zacharieva, M.; Cohen, R.; Platikanov, D. *Colloid Polymer Sci.*
1979, 257,1089-1098.

126. Fromherz, P.; Kotulla, R. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1106-1112.
127. Voyutsky, S. "Colloid Chemistry"; Bobrov, N., Trad.; Mir Publ.: Moscow, 1978.
128. Sharovarnikov, A.F.; Tsap, V.N. *Colloid J. of USSR (trad. Ingl.)* **1983**, *44*(4), 670-675.
129. Katchalsky, A.; Curran, P.F. "Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics", Harvard University Press: Cambridge, MA, 1975.
130. Dukhin, S.S.; Derjaguin, B.V. "Electrokinetic Phenomena - Surface and Colloid Science"; Matijevic, E., Ed.; Wiley Intersc. Publ.: New York, 1974.
131. Rastogi, R.P.; Jha, K.M. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 1017-1021.
132. Gonzalez-Fernandez, C.F.; Bruque, J.M.; Gonzalez-Caballero, F. *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **1984**, *9*, 147-156.
133. Bodarenko, N.F.; Nerpin, S.V. "Collection: Trudy po Agronomicheskai Fizike"; N.11 Hydrometeorizdat: Leningrad, 1965, pg.11; Apud: ref.130, pg.174.
134. Zaniquelli, M.E.D.; Galenbeck, F. *Langmuir* **1985**, *1*, 647-651.
135. Reynold, A.W.; Rucker, A.W. *Trans. Roy. Soc. (London)* **1881**, *172*, 447; Ibid. **1883**, *174*, 645; Apud: ref.11.
136. McShea, J.A.; Callaghan, I.C. *Colloid Polymer Sci.* **1983**, *261*, 757-766.
137. Usui, S.; Sasaki, H. *J. Colloid Interf. Sci.* **1978**, *65*(1), 36-45.
138. Usui, S.; Sasaki, H.; Matsukawa, H. *J. Colloid Interf. Sci.* **1981**, *81*(1), 80-84.
139. Sharovarnikov, A.F. *Colloid J. of USSR (trad. Ingl.)* **1984**, *46*(1), 77-81.
140. Sharovarnikov, A.F. *Colloid J. of USSR (trad. Ingl.)* **1984**, *46*(1), 170-173.
141. Kekwick, R.A.; Cannan, R.K. *Biochemical J.* **1936**, *30*, 227-234.
142. Longworth, L.G.; Cannan, R.K.; MacInnes, D.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *62*, 2580-2590.
143. Lalchev, Zdr.; Kristov, Khr.; Exerowa, D. *Colloid Polymer Sci.* **1979**, *257*, 1248-1250.

144. Middleton, S.R.; Pethica, B. A. *Faraday Symp. Chem. Soc.* **1981**, 16, 109-123.
145. Vikingstad, E. "Aggregation Process in Solution - Studies in Physical and Theoretical Chemistry"; Wyn-Jones, E.; Gormally, J., Ed.; Elsevier Sci. Publ.: Amsterdam 1983, N. 26, Cap. 4.
146. Burgreen, D.; Nakache, F.R. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 1084-1091.
147. Stigter, D.; Mysels, K.J. *J. Phys. Chem.* **1955**, 59, 45-51.
148. "Physical Methods of Chemistry" Part.V "Techniques of Chemistry"; Weissberger, A.; Rossiter, B.W.; Wiley-Intersc. : New York, 1971., Vol.I.
149. Lando, J.L.; Oakley, H.T. *J. Colloid Interf. Sci.* **1967**, 25, 526-530.

//: