Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Drenagem de espumas gás-líquido e influência da presença de
partículas e anti-espumantes”.**

Tatiani Delicato

Dissertação apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das exigências
para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área:
Química

RIBEIRÃO PRETO -SP

2007

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Drenagem de espumas gás-líquido e influência da presença de
partículas e anti-espumantes”.**

Tatiani Delicato

Prof.^a Dr.^a Maria Elisabete Darbello Zaniquelli

Dissertação apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das exigências
para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área:
Química

RIBEIRÃO PRETO –SP

2007

Delicato, Tatiani

Drenagem de espumas gás-líquido e influência da presença de partículas e anti-espumantes. Ribeirão Preto, 2007.

67 p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientadora: Zaniquelli, Maria Elisabete Darbello.

1. Espumas gás-líquido. 2. Anti-espumantes.
3. Tensoativos

*“O valor das coisas não está no tempo que elas duram,mas
na intensidade com que acontecem. Por isso, existem
momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas
incomparáveis”*

(Fernando Pessoa)

Dedico este trabalho:

À minha mãe, Alzira, pelo carinho, apoio, confiança, incentivo e amor incondicional durante esses anos. Pela paciência nos momentos difíceis, muito obrigada por tudo!! Sem o apoio da senhora e de meu pai, nada disso seria possível. Te amo muito!!

Ao meu pai Vicente (*in memorian*) e meu anjinho Gabriel (*in memorian*) que mesmo não estando mais entre nós, tenho certeza que onde quer que estejam, estão iluminando nossos caminhos e observando tudo aquilo que temos vivido. Tenho muito a agradecer a meu pai por ter me proporcionado a oportunidade de estudar e ter me apoiado sempre.

Ao meu namorado, pelo constante apoio, carinho e compreensão tanto em horas agradáveis, como em momentos difíceis.

A toda minha família, que mesmo distantes, sempre estiveram presentes, me apoiando, incentivando e me alegrando em horas difíceis.

A Deus pela vida e pela força para continuar seguindo em frente, após tantos obstáculos.

Agradecimentos

Os mais sinceros agradecimentos à Prof.^a Maria Elisabete pela confiança depositada em mim, pelo apoio, amizade, enorme paciência e compreensão e obrigada pela orientação desta tese.

À CAPES pelo apoio financeiro.

A USP, professores e funcionários, pelas oportunidades e facilidades concedidas à realização deste trabalho.

Ao Prof. João de Barros Valim e Prof. Pedro Alves da Rocha Filho, pelas sugestões e correções da qualificação.

A todos os companheiros de laboratório (Físico-química de Superfícies) pela ajuda, força, compreensão, pelos momentos felizes e descontraídos. Valeu galera!!!!Muito Obrigada!!!Obrigada Ana, pela ajuda com os programinhas do computador, valeu mesmo!!!!E Thaty, obrigada pela ajuda com o tensiômetro, agradeço muito!!!

Aos meus queridos amigos Lílian, Tânia, Bruno, Liliane, Luciana e Ariana, pela amizade, atenção, força, apoio e carinho durante todo esse período. Obrigada por todos os momentos felizes e descontraídos, pelas maravilhosas baladas, que proporcionaram momentos totalmente inesquecíveis, principalmente em baladinhas nas nossas casas. Saibam que admiro e adoro muito todos vocês!!!!Muito obrigada por tudo!!

À minha amiga Tânia que me ajudou na realização de experimentos com cromatografia de placa, obrigada amiga!!!!

Aos amigos Orlando, Jacqueline e Prof. Pedro (do laboratório de Tecnologia de Cosméticos da FCFRP-USP) que me ajudaram e orientaram em minha iniciação científica e dessa maneira, colaboraram com meu crescimento profissional.

Aos amigos do departamento pela força e amizade durante este tempo.

A todas as meninas que moram comigo, obrigada pela amizade, paciência, apoio e momentos de descontração.

E por fim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	i
<i>Introdução</i>	<i>i</i>
<i>Resultados e Discussão</i>	<i>ii</i>
RESUMO.....	iv
ABSTRACT.....	v
1.Introdução	1
1.1 Estrutura e Morfologia	4
1.2. Estabilidade Termodinâmica e Cinética.....	6
1.3. Principais Métodos Experimentais Utilizados para Medir Estabilidade de Espumas ...	14
1.4. Propriedades e Mecanismo de Ação de Anti-espumantes	16
2. Objetivos	25
3. Material e Métodos.....	25
4. Resultados e Discussão	26
4.1) Drenagem de espumas formadas por tensoativos iônicos e não-iônicos.....	26
4.2) Drenagem de espumas formadas por SDS com a adição de poli(etileno glicol)	29
4.3) Estudo da drenagem de espumas formadas por SDS e influência da concentração do tensoativo na velocidade de drenagem	31
4.4) Influência de eletrólito na velocidade de drenagem das espumas.....	33
4.5) Influência de partículas na drenagem de espumas formadas por SDS	35
4.5.1) Carvão	36
4.5.2) BaSO ₄	37
4.5.3) CaCO ₃	39
4.5.4) Sílica hidrofílica	42
4.6) Caracterização de formulações anti-espumantes comerciais quanto aos seus princípios ativos	44
4.6.1) Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho	44
4.6.2) Caracterização por cromatografia de placa (CCD)	48
4.7) Determinação da ação dos anti-espumantes em espumas formadas por SDS e SDS / Triton X-100.....	51

4.8) Influência da concentração do anti-espumante na velocidade de drenagem das espumas	53
4.9) Ação anti-espumante em espumas formadas por SDS e eletrólitos	57
4.10) Ação anti-espumante em sistemas complexos contendo tensoativo-partícula.....	58
 5. Conclusões	60
 6. Perspectivas	62
 7. Referências Bibliográficas	62

Lista de Figuras

Introdução

- Figura 1:** (A) Canais de Plateau, formados na intersecção de três bolhas ou filmes finos. (B) Geometria das bolhas de espumas existentes em uma coluna 5
- Figura 2:** Efeito de elasticidade Marangoni: (a) e (c) baixa e alta concentração de tensoativo - o filme pode romper-se mais facilmente; b) concentração intermediária de tensoativo, efeito Marangoni, responsável pela restauração do filme, é atuante – o filme é mais estável 10
- Figura 3:** Curva de pressão de separação em função da espessura do filme 14
- Figura 4:** (A) Teste de Ross-Miles; (B) Método de Bikerman 16
- Figura 5:** Penetração e espalhamento do glóbulo de anti-espumante através do filme de espuma 19
- Figura 6:** Mecanismo de ponte-estiramento (C, D e E) e estreitamento do filme ao redor do glóbulo de anti-espumante, mecanismo ponte-demolhamento (C, D e F) 20
- Figura 7:** Representação esquemática da técnica de aprisionamento em filmes assimétricos 22
- Figura 8:** (a) Mecanismo “bridging-dewetting”, partícula responsável pela quebra do filme de espuma, (b) Partícula responsável pelo aumento de estabilidade do filme 24

Resultados e Discussão

Figura 9: Drenagem de espumas formadas por SDS, Triton X-100, SDS + Triton X-100 (com concentrações abaixo da CMC). SDS = 5.3 mmol/L e Triton X-100 = 0.18 mmol/L	27
Figura 10: Drenagem de espumas formadas por SDS, Triton X-100, SDS + Triton X-100 (com concentrações acima da CMC). SDS = 10.0 mmol/L e Triton X-100 = 0.36 mmol/L	28
Figura 11: Drenagem de espumas formadas por SDS, SDS + Triton e SDS + Triton + PEG com diferentes massas moleculares. SDS = 5.3 mmol/L e Triton = 0.18 mmol/L	30
Figura 12: Drenagem de espumas de SDS na presença de polímeros com diferentes massas moleculares. SDS=5.3 mmol/L	30
Figura 13: Drenagem de espumas de SDS com diferentes concentrações	32
Figura 14: (A) Cinética de adsorção para SDS 5.3 mmol/L; (B) Cinética de adsorção para SDS 10.0 mmol/L	33
Figura 15: Drenagem de espumas de SDS na presença de NaCl	34
Figura 16: Drenagem de espumas de SDS na presença de carvão	36
Figura 17: Drenagem de espumas de SDS na presença de BaSO ₄	38
Figura 18: Drenagem de espumas de SDS na presença de CaCO ₃ , antes de passar pelo moinho de bola (t ₀)	40

Figura 19: Drenagem de espumas de SDS e CaCO_3 com diferentes granulometrias	41
Figura 20: Drenagem de espumas de SDS na presença de sílica	42
Figura 21: Infravermelho do anti-espumante Logos 1061 RB (AE1)	45
Figura 22: Infravermelho do anti-espumante Logos 1060 CK (AE2)	45
Figura 23: Infravermelho para o copolímero tribloco F-107	47
Figura 24: Cromatografia de placa delgada dos anti-espumantes AE1 e AE2 com diferentes solventes	50
Figura 25: Ação antiespumante em espumas formadas por SDS(10 mmol/L) e SDS(10mmol/L) + Triton X-100 (0,36 mmol/L)	51
Figura 26: Drenagem de espumas de SDS na presença de emulsões anti-espumantes AE1 e AE2 em diferentes proporções	54
Figura 27: Volume de gás aprisionado em espumas de SDS 10 mmol/L na presença de AE1 e AE2	55
Figura 28: Ação anti-espumante em espumas formadas por SDS 5.3 e 10 mmol/L	56
Figura 29: (A) Ação dos anti-espumantes AE1 e AE2 em sistemas com e sem eletrólitos, (B) Volume de gás aprisionado em sistemas SDS (5.3 mmol/L) - NaCl (50 mmol/L) na ausência e presença do anti-espumante AE2	57
Figura 30: (A) Ação dos anti-espumantes AE1 e AE2 em sistemas SDS – sílica e SDS sem a partícula (B) Volume de gás aprisionado em sistemas SDS (5.3 mmol/L) - sílica (100ppm) na ausência e presença do anti-espumante AE2	59

RESUMO

Esta Dissertação apresenta os resultados do estudo da ação de alguns sistemas anti-espumantes comerciais sobre a estabilidade de espumas formadas por tensoativo aniônico, não-iônico e na presença de partículas coloidais. As espumas gás-líquido são sistemas coloidais formados por bolhas de gás separadas por filmes líquidos. A drenagem ou escoamento do líquido contido nesses filmes passa por diversos estágios. A variação dos volumes drenados em função do tempo, medida comparativamente na ausência e na presença do anti-espumante, foi utilizada para se avaliar a sua ação. A metodologia de Bartsch foi empregada, filmando-se as espumas durante um intervalo de tempo determinado. Os volumes foram então registrados pela análise dos filmes das espumas usando o programa Windows Media Player[®]. Espumas modelo foram escolhidas por meio do mesmo método avaliando-se a velocidade de drenagem de espumas formadas por dodecilsulfato de sódio (SDS) em diferentes concentrações, na presença de: tensoativo não-iônico (Triton X-100), polímero não iônico (poli(etileno)glicol) PEG com massas molares de 200, 400, 600, 1000 e 3400), adição de eletrólitos e adição de partículas (negro de fumo, carbonato de cálcio, sulfato de bário e sílica). A velocidade de drenagem dessas espumas seguiu a ordem crescente: (SDS 5.3 mmol/L + NaCl) $\cong$ (SDS 5.3 mmol/L + CaCO₃) < (SDS 30 mmol/L + NaCl) < (SDS 10 mmol/L + BaSO₄) $\cong$ (SDS 5.3 mmol/L + BaSO₄) < (SDS 5.3 mmol/L + sílica) < (SDS + Triton X-100 + PEG 600) $\cong$ (SDS + Triton X-100 + PEG 1000) $\cong$ (SDS + Triton X-100 + PEG 3400) < SDS + Triton X-100 (com concentrações abaixo da CMC). Anti-espumantes, formulados com o mesmo princípio ativo, um éster de ácido graxo, podendo conter grupos polióxido de etileno ou propileno, e diferenciados com relação ao teor de sólidos e tipo de emulsificante usado na formulação foram testados quanto à ação nas espumas estabilizadas na presença ou não de eletrólitos e partículas. O anti-espumante com emulsificante polimérico foi o mais eficiente em aumentar a drenagem das espumas e diminuir o volume inicial de espuma formado.

ABSTRACT

This Dissertation presents results of two commercial antifoams on the stability of gas-liquid foams formed in the presence of an anionic surfactant, a non-ionic surfactant and colloidal particles. Air-liquid foams are colloidal systems formed by air bubbles separated by liquid films. The drainage or flow of the liquid contained within these films pass through several steps. The antifoam performance was analyzed from the measurements of drained volume variation in function of time, in the presence and absence of antifoams. The Bartsch methodology was employed, recording the foam ageing during a certain time interval using a CCD camera. The drained volumes were retrieved from the recorded files using Windows Media PlayerTM software. Model foam were chosen by using the same methodology, the drainage volumes were measured for foams formed from aqueous solutions containing: a anionic surfactant, sodium dodecil sulfate, SDS, a non-ionic surfactant, Triton X-100, a non-ionic polymer, poly(ethyleneglycol), PEG, ($M_w = 200, 400, 600, 1000$ e 3400), sodium chloride, as electrolyte and colloidal particles such as carbon black, silica, barium sulphate, calcium carbonate. The drainage rates for these foam follow the crescent order: $(\text{SDS } 5.3 \text{ mmol/L} + \text{NaCl}) \cong (\text{SDS } 5.3 \text{ mmol/L} + \text{CaCO}_3) < (\text{SDS } 30 \text{ mmol/L} + \text{NaCl}) < (\text{SDS } 10 \text{ mmol/L} + \text{BaSO}_4) \cong (\text{SDS } 5.3 \text{ mmol/L} + \text{BaSO}_4) < (\text{SDS } 5.3 \text{ mmol/L} + \text{silica}) < (\text{SDS} + \text{Triton X-100} + \text{PEG } 600) \cong (\text{SDS} + \text{Triton X-100} + \text{PEG } 1000) \cong (\text{SDS} + \text{Triton X-100} + \text{PEG } 3400) < \text{SDS} + \text{Triton X-100}$ (concentration below CMC). Two antifoams, with a same active agent, a fatty acid esther probably containing poli(oxyethylene-oxypropylene) groups, with different solid content and coadjuvants or emulsifying agent were tested. The antifoam with polymeric emulsifying was the most effective in increase the foam drainage. The antifoam performance has showed a dependence on the presence of particles or polyelectrolytes.

1.Introdução

Esta Dissertação trata das espumas gás-líquido, que são sistemas coloidais consistindo de uma dispersão de bolhas de gás separadas por filmes líquidos finos (que podem atingir 4 nm de espessura) que formam a fase contínua. Na junção desses filmes forma-se uma região curva para a qual o líquido é constantemente drenado por capilaridade, quando os filmes atingem uma pequena espessura. O líquido acumulado nesses canais drena então pela ação da gravidade [1-3].

As espumas apresentam uma área de interface elevada, que contribui positivamente para a energia livre do sistema. Assim, as espumas mantêm-se por estabilidade cinética do filme líquido drenado.

Líquidos puros não formam espuma, a menos que algum material ativo na superfície esteja presente. Eles podem ser de diferentes naturezas: partículas, polímeros, tensoativos [2]. Os tensoativos são moléculas que apresentam, segregados em sua estrutura, uma porção de natureza polar e outra de natureza apolar. Essa característica permite que essas moléculas apresentem uma adsorção positiva em interfaces e, em pequenas quantidades, provoquem mudanças significativas na tensão superficial da água. Dependendo da natureza da parte polar, os tensoativos são classificados em: não-iônicos, aniônicos, catiônicos, cat-an-iônicos, zwitteriônicos e anfotéricos. Esses dois últimos caracterizam-se pela presença simultânea de carga positiva e negativa na molécula, sendo que para os primeiros, isso ocorre em praticamente toda a faixa de pH. Os cat-an-iônicos são obtidos pela condensação de um tensoativo catiônico e outro aniônico. Exemplos de cada uma dessas classes são apresentados no Quadro I. Dentre estes, a capacidade de formação de espumas é diferenciada, sendo maior para os aniônicos [2].

As propriedades das espumas dependem de muitos fatores, como por exemplo: composição da solução, tipo de material ativo na superfície, presença de contaminações, condições de formação da espuma, etc. Tecnicamente, existem processos que demandam espumas relativamente estáveis, como por exemplo, em processos de flotação de minérios. Em contrapartida, a presença de espumas é indesejável, em muitas outras situações, tais como: na indústria de fabricação de papéis, celulose, tintas, em processos de fermentação na indústria sucro-alcooleira, alimentos, etc.

Em sistemas onde se deseja prevenir a formação de espumas são adicionados os chamados agentes anti-espumantes. Eles agem causando a ruptura do filme de espuma, acelerando a drenagem do filme ou formando filmes com baixa elasticidade. Os anti-espumantes são utilizados principalmente à base de emulsões, que têm como princípio ativo óleos minerais, vegetais e de sílica e seus derivados e podem, também, conter partículas hidrofóbicas, propiciando um efeito sinérgico no seu mecanismo de ação. Deve-se ressaltar também, que partículas hidrofóbicas *per si* podem apresentar ação na quebra de espumas.

Quadro I: Exemplos de tensoativos.

Tipo	Estrutura	Nome
Aniônico	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCO}]_2\text{CHSO}_3^-\text{Na}^+$	bis (2-etilhexil) sulfocinato sódico
Catiônico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	Brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB)
Não-iônico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	Ácido graxo etoxilado
Zwiteriônico	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOR}_1 \\ \\ \text{CHCOOR}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{OPO}(\text{CH}_2)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH} \\ // \backslash \\ \text{O} \quad \text{O}^- \end{array} $	Fosfatidilcolina
Anfotérico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	4-(dodecildimetil amônio) butirato (DAB)
Cat-an-iônico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	Dodeciltrimetilamônio nonanoato (DoTAN)

Decorre que, o controle, inibição ou destruição das espumas é importante em diversas situações e, para a escolha da melhor maneira de obter esse controle, se faz necessário entender os fatores responsáveis pela sua formação e estabilidade.

Assim, sob o ponto de vista fundamental, vários aspectos das espumas gás-líquido têm sido estudados [1; 4-12], como: estrutura da espuma [1,4], drenagem [5,6], propriedades dos tensoativos adsorvidos [7,8], influência de aditivos [9,10] , mecanismos de ruptura de filmes [11,12]. Nota-se também uma separação ou muitas vezes uma complementação de estudos envolvendo as espumas propriamente ditas com aqueles que empregam filmes individuais de espuma [13-15].

1.1 Estrutura e Morfologia

As espumas podem apresentar diferentes geometrias: esféricas ou poliédricas (Figura 1B). No estágio inicial de formação das mesmas, normalmente são produzidas espumas esféricas; a aproximação das bolhas irá provocar deformação das mesmas até formatos poliédricos. Essa evolução no formato das bolhas irá depender da fração em volume de gás existente e também das diferentes pressões existentes entre os filmes planos das bolhas e os canais ou bordas de Plateau [1], região curva formada pela intersecção de três filmes adjacentes (Figura 1A). Devido ao seu raio de curvatura, as pressões nessas bordas são menores que entre os filmes finos (pressão de Young-Laplace ou pressão capilar). Essa diferença de pressão dá origem ao que se chama de “sucção na borda de Plateau”. A transferência de líquido do filme fino para as bordas é governada pela diferença de pressão do líquido nessas duas regiões.

A distribuição de tamanho das bolhas modifica-se com o tempo. Considerando-se duas bolhas de diâmetros diferentes, uma maior e outra menor, em contato através de um filme líquido, haverá entre as mesmas uma diferença de pressão na fase gasosa dada pela equação de Young e Laplace $\Delta P = 2 \cdot (2\gamma / r)$, a bolha de menor raio terá pressão maior, enquanto que a de maior raio, terá menor pressão, causando um deslocamento do filme líquido e difusão do gás da bolha menor para a maior [16], processo denominado maturação de Ostwald (Ostwald ripening) ou *envelhecimento* da espuma.

Figura 1: (A) Canais de Plateau, formados na intersecção de três bolhas ou filmes finos [11]. (B) Geometria das bolhas de espumas existentes em uma coluna [4].

A velocidade de drenagem de um filme é primeiramente induzido pela ação da gravidade, ao longo do tempo, células poliédricas aparecem e nesse momento, quando a velocidade de drenagem cessa, a ação capilar torna-se significativa. A drenagem do filme líquido ocorre até que o sistema atinja um estado de equilíbrio mecânico, onde a drenagem cessa. Nesse equilíbrio, a força motriz para a drenagem do filme para as bordas de Plateau, é igual a zero, pois a sucção da borda de Plateau é contrabalanceada pela *pressão de separação*, que decorre das interações existentes na superfície dos filmes finos [1]. Essas interações podem ser:

- 1) Atrativas ou de van der Waals: responsáveis pelo afinamento do filme líquido [1];
- 2) interação entre duplas camadas elétricas, que contribui de forma positiva para a pressão de separação, devido às forças repulsivas entre duas superfícies com cargas

elétricas de mesmo sinal e que se opõe ao afinamento dos filmes; com isso impedem o colapso ou a aproximação das duas superfícies [1];

- 3) interação estérica, importante em sistemas contendo grupos poliméricos, que também é de natureza repulsiva [1].

1.2. Estabilidade Termodinâmica e Cinética

A energia livre superficial, identificada com a tensão superficial (γ), é definida por:

$\gamma = (\partial G / \partial A)_{n, T, p}$. Apesar da presença de tensoativos diminuírem a tensão superficial da água, a elevada área superficial das bolhas que formam uma espuma leva a uma elevada energia livre de superfície, que faz com que as espumas, assim como outros sistemas coloidais dispersos, sejam termodinamicamente instáveis. É o balanço de forças, descrito no item anterior, o responsável pela estabilidade cinética das espumas.

As espumas podem então persistir por tempos de vida longo, chamadas de espumas metaestáveis ou persistentes, ou por tempos curtos, que são as espumas transientes. Espumas persistentes são formadas na presença de solutos que abaixam fortemente a tensão superficial, isto é, aparecem na presença de materiais com elevada atividade na superfície [2].

Os tensoativos podem ser adicionados para estabilizar espumas e prevenir a coalescência das bolhas. Vários tensoativos são utilizados para se produzir espumas aquosas estáveis. A adsorção relativa (Γ_i) dos mesmos na interface ar/água abaixa a energia livre do sistema, que por sua vez, reduz a energia requerida para a produção de espumas: $\Gamma_i = - RT (\partial \gamma / \partial \ln c_i)_{T, p}$. Por essa expressão verifica-se que uma diminuição

da tensão superficial (γ) com a concentração do soluto i (c_i) está associada a uma adsorção superficial (Γ_i) positiva, ou seja, um excesso do soluto na superfície em relação ao interior da solução. Porém, somente o abaixamento da tensão superficial não constitui uma condição exclusiva para a formação de espumas.

Para o controle de estabilidade de um filme, é necessário se ter conhecimento a respeito de sua dependência com quantidades, tais como: concentração de tensoativo, de eletrólitos e de aditivos; e de processos, como: cinética de adsorção, drenagem do filme, fluxos de difusão, flutuações e forças superficiais.

Todos esses fatores, que são principalmente dependentes da variável tempo, irão influenciar nas propriedades do filme e podem ser utilizados para controlar a estabilidade de uma espuma. Por exemplo, para filmes de espumas contendo mais de um tensoativo, é observada uma maior estabilidade que para aqueles onde apenas um tensoativo está presente. Este fato é atribuído a uma cinética de adsorção mais rápida para um conjunto de tensoativos [17].

Existem diferentes teorias, que seriam melhores denominados de fatores, que explicam o mecanismo de estabilidade de uma espuma. Estas são separadas em: estabilidade sob condições dinâmicas e estabilidade sob condições estáticas, para diferenciar os estágios de existência da espuma. Mais adiante iremos mencionar os métodos experimentais utilizados para se determinar estabilidade de espumas. Lá a classificação de “espuma dinâmica” e “estática” é introduzida, mas com conceitos diferentes daqueles que introduziremos aqui.

1) Estabilidade sob condições dinâmicas: refere-se aos estágios iniciais da espuma e aplica-se ao caso de filmes espessos, momento em que a drenagem do líquido ainda está se

processando e as forças atuantes no filme ainda não estão contra-balanceadas. As teorias envolvidas são:

1.a - Teoria da viscosidade (superficial e do interior da solução): o tempo de vida de determinada espuma pode ser elevada por altas viscosidades no interior e na superfície do líquido. Assim, a estabilidade de determinada espuma pode ser aumentada pela adição de um soluto ao líquido que a gerou, de modo que esse composto cause aumento na viscosidade. Se esse composto for solúvel e aumentar a viscosidade do volume da solução, o aumento de estabilidade será decorrente do retardamento na velocidade de drenagem do líquido. Um exemplo bastante conhecido é o caso da adição de glicerol a soluções espumantes. Pode-se também obter aumento de estabilidade pelo aumento da viscosidade superficial através do empacotamento de uma concentração elevada de tensoativos na superfície do filme. Pesquisas realizadas ainda por Davies, na década de 50, relatam esse aumento de estabilidade do filme de espuma pela adição de álcool laurílico a uma solução de laurato de sódio, essa adição leva a um aumento de viscosidade superficial e conseqüentemente aumento da estabilidade da espuma [18]. Mesmo existindo uma boa correlação entre estabilidade e viscosidade, o desenvolvimento de monocamadas muito rígidas podem ser prejudiciais à vida da espuma. Como será tratado logo a seguir, a elasticidade superficial também é importante e esta está sempre correlacionada com a viscosidade superficial, sendo difícil de serem consideradas separadamente. Somente a viscosidade superficial pode não levar à elasticidade do filme responsável pela estabilidade do mesmo.

1.b - Teoria da Elasticidade: Quando a interface gás-líquido se expande e o equilíbrio na interface é perturbado, ocorre uma força de restauração tentando restabelecer esse equilíbrio, resultando numa elasticidade do filme, sendo dessa forma,

menos provável a sua quebra. A elasticidade pode ser definida como a capacidade de um filme de poder ajustar sua tensão superficial inicial, logo após ter sido submetido a uma perturbação. Essa capacidade de restauração torna-se bastante importante para aumentar a estabilidade de espumas. Matematicamente a elasticidade, ou módulo de elasticidade (E), pode ser calculado por: $E = - (d\gamma/d\ln A) = -A (d\gamma/dA)$. Este módulo pode ser determinado em situações de equilíbrio ou em situações dinâmicas. As variáveis que afetam diretamente a elasticidade são: a espessura do filme, a concentração e tipo de tensoativo presente na superfície [4]. Como foi dito anteriormente, viscosidade e elasticidade superficiais estão inter-relacionadas. Um filme pode exibir comportamento viscoelástico, então o módulo de elasticidade dinâmico apresenta duas componentes, uma sendo relacionada com a elasticidade e a outra à viscosidade da interface. Se houver um deslocamento rápido da superfície, a capacidade do filme em recuperar a tensão superficial inicial, está relacionada ao efeito de elasticidade Marangoni, um efeito dinâmico que atua em uma concentração crítica do tensoativo. Para concentrações acima ou abaixo desse valor crítico, o filme não será restaurado e dessa forma, poderá ser facilmente rompido [4]. Podemos verificar esse efeito de elasticidade Marangoni através da Figura 2.

Figura 2: Efeito de elasticidade Marangoni: (a) e (c) baixa e alta concentração de tensoativo - o filme pode romper-se mais facilmente; (b) concentração intermediária de tensoativo, efeito Marangoni, responsável pela restauração do filme, é atuante – o filme é mais estável.[4]

O efeito Marangoni pode explicar o comportamento espumante máximo que ocorre numa concentração crítica de tensoativo. Este efeito depende do aparecimento de gradientes de tensão superficial que, por sua vez, decorrem de um gradiente de concentração do tensoativo na interface. Através da Figura 2a, pode-se observar que se

a solução estiver bastante diluída, o gradiente de concentração é baixo e não será suficiente para restaurar a perturbação local que o filme sofreu. Nesse caso, o filme pode romper-se facilmente, logo, pouca quantidade de espuma é formada. Se, por outro lado, a solução estiver muito concentrada, o tensoativo se desloca rapidamente até à superfície e não há tempo hábil para que um gradiente de concentração seja estabelecido, sendo assim o filme vai afinando e rompe-se com facilidade, isto está representado na Fig. 2c. É numa concentração crítica e intermediária que ocorre formação máxima de espuma; nesse caso, após o filme ter sido perturbado, o gradiente de concentração existente é capaz de restaurar o filme que volta a apresentar uma tensão superficial e espessura uniformes (Fig. 2b). [4] Desta forma, quando o efeito Marangoni é o dominante na estabilidade da espuma, observa-se uma concentração crítica na qual a estabilidade da espuma é máxima.

2) Estabilidade sob condições estáticas: refere-se aos estágios mais avançados da espuma e aplica-se ao caso de filmes mais finos. Quando o filme atinge uma certa espessura, as forças superficiais anteriormente discutidas como: repulsão da dupla camada elétrica, interações atrativas de Van der Waals e interações estéricas, começam a agir. Quando as forças superficiais estiverem em equilíbrio com a pressão capilar, o filme atingirá um estado de equilíbrio mecânico e, dessa forma, a estabilidade da espuma dependerá dessa composição de forças, que é denominada de pressão de separação Π [4]. A pressão de separação surge devido às interações existentes na superfície dos filmes e pode ser desdobrada em diferentes componentes: $\Pi = \Pi_{\text{elétr}} + \Pi_{\text{vdW}} + \Pi_{\text{est}}$. Uma componente positiva da pressão de separação surge devido às interações eletrostáticas repulsivas das duplas camadas elétricas, responsáveis por estabilizar a espuma, ou também devido a

efeitos estéricos; enquanto que uma pressão negativa, surge devido às interações atrativas de Van-der-Waals, responsável pela desestabilização da espuma [1].

Quando as forças superficiais estiverem em equilíbrio com a pressão capilar, ou seja, um estado em que a drenagem do líquido para as bordas de Plateau cessa, os filmes finos podem atingir espessuras diferenciadas associadas a três tipos de filmes que podem ser identificados: filme comum, filme preto comum e filme preto de Newton. Em cada tipo de filme, a estabilidade é governada por um ou mais tipos de interações que fazem parte da pressão de separação, dependendo da concentração de eletrólito presente.

Em regiões com baixa concentração de eletrólitos, a pressão de separação devido à dupla camada elétrica ($\Pi_{\text{elétr}}$) é dominante sobre as interações de Van-der-Waals, isso leva à formação de filmes em equilíbrio denominado de Filme Comum, que apresenta uma espessura de aproximadamente 50nm [4,17]. Esse tipo de filme atinge um estado de equilíbrio metaestável, que persiste até que perturbações como flutuações térmicas ou mecânicas aconteçam. Ele apresenta uma espessura crítica que, se for atingida, o filme poderá romper-se ou vir a formar um filme metaestável de elevada estabilidade. Com espessura menor que a espessura crítica de ruptura, esse tipo de filme é o denominado de Filme Preto Comum. Os Filmes Pretos de Newton são obtidos com elevadas concentrações de eletrólitos para os quais, principalmente as interações estéricas controlam a estabilidade do filme. Esses filmes apresentam espessura de aproximadamente 4nm, formando uma estrutura de bicamada e baixa permeabilidade [4,5,17].

O diagrama de energia potencial em função da espessura do filme pode ser representado e encontra-se na Figura 3. Esse diagrama segue a teoria DLVO (devida a Derjaguin e Landau e Verwey e Overbeek), que descreve a composição entre forças repulsivas e

atrativas (descritas acima) que agem entre duas partículas que se aproximam, e fornecem uma explicação para a estabilidade coloidal. A Figura 3 pode ser convenientemente utilizada para explicar as condições de equilíbrio e as transições dos filmes comuns para os filmes pretos de Newton. Duas espessuras estáveis em equilíbrio são representadas, cada uma delas correspondendo a uma dada pressão de separação. Em filmes de espuma, dois tipos de filmes podem ser formados, mas somente é possível observar uma região estável, já que a estabilidade dos dois tipos de filmes (filme preto comum e filme preto de Newton) é controlada por diferentes tipos de forças interfaciais [4]. O tipo de filme de menor espessura (preto de Newton) está representado na curva como o primeiro mínimo de energia potencial de interação (espessura h_2). O filme preto comum está associado a um estado metaestável e a sua espessura encontra-se na região logo após o mínimo secundário, que antecede o mínimo principal.

Destacam-se no estudo de filmes individuais de espuma: D. Exerowa [19-21], I.B. Ivanov [22], ambos orientados de Scheludko, K.Mysels [23-25] e mais recentemente R-H Yoon [26-28].

Figura 3: Curva de pressão de separação em função da espessura do filme. P é a pressão capilar, h corresponde ao filme comum, h_1 ao filme preto comum e h_2 ao filme preto de Newton. A forma da isoterma depende do tipo e concentração de tensoativo e eletrólito [4].

1.3. Principais Métodos Experimentais Utilizados para Medir Estabilidade de Espumas

As medidas de estabilidade de espumas podem ser realizadas sob condições estáticas ou dinâmicas [ref. 1, pg. 275]. A primeira corresponde a uma situação na qual as velocidades de formação e destruição da espuma se igualam e uma situação de equilíbrio dinâmico é alcançada. No caso da medida em condições estáticas, nenhum processo de regeneração, seja por reposição do líquido, gás ou agitação é realizado; deixa-se apenas a espuma colapsar e a velocidade de formação da espuma é zero durante as medidas. A escolha de uma ou outra situação depende da aplicação ou das facilidades experimentais.

De uma maneira geral, os métodos medem a altura da espuma formada a partir de uma certa quantidade de solução, utilizando-se determinado borbulhador ou então, vazão de gás.

Os principais métodos utilizados para formação e medidas de estabilidade de espumas são:

1. *Método de Bikerman*: trata-se de um método dinâmico. Consiste na formação de espuma por borbulhamento de gás a um fluxo constante, dessa maneira, o tamanho das bolhas e a velocidade de geração da espuma pode ser controlada e conhecida. O cilindro de vidro utilizado, onde a solução será adicionada, é graduado e dessa forma, o volume de espuma é medido de tempos em tempos [11].

2. *Teste de Ross-Miles*: a técnica utiliza um cilindro de vidro graduado, onde a solução formadora de espuma é colocada. A seguir, faz-se a queda de um volume da mesma solução a partir de uma altura fixa, durante um tempo de 20 segundos. Após cessar o fluxo de líquido, o volume de espuma inicial é anotado e depois se verifica o volume no decorrer do tempo. As medidas são feitas em condições estáticas [11].

3. *Método Bartsch*: também é realizado sob condições estáticas e a formação de espuma na presente técnica é realizada manualmente. Utiliza-se uma proveta, onde uma quantidade pré-determinada de solução é adicionada, realizam-se dez agitações manuais e depois de cessar a agitação o volume inicial da espuma é anotado, e depois, de tempos em tempos [11].

As montagens experimentais dos métodos de Bikerman e de Ross-Miles são bastante semelhantes. A diferença observada entre eles (Figura 4) é o fato de que neste último, a espuma não é gerada por borbulhamento de gás, mas sim por queda de volume de líquido (Figura 4A) [11].

Figura 4: (A) Teste de Ross-Miles; (B) Método de Bikerman. [11]

1.4. Propriedades e Mecanismo de Ação de Anti-espumantes

Em muitos processos industriais, a presença de espumas pode ser indesejável, dessa forma, torna-se necessário sua eliminação. De uma maneira geral, os métodos de controle ou quebra de espumas podem ser mecânicos [29,30] ou químicos [31,32]. No segundo caso são utilizados os chamados agentes anti-espumantes ou os quebradores de espumas. Os anti-espumantes são substâncias que são dispersas no meio da solução que vai gerar a espuma e seu papel é prevenir a formação de excesso de espuma. Os quebradores de espuma são aqueles introduzidos sobre uma coluna de espuma já formada, com o papel de induzir o rápido colapso da mesma. Na prática, em muitos processos, ambos são utilizados e a denominação se confunde.

As formulações de agentes anti-espumantes consistem de emulsões a base de óleo vegetal (ésteres graxos), ou a base de óleo de silicone; suspensões de partículas hidrofóbicas (resinas e sílica silanizada), ou ainda uma combinação de emulsões e

partículas hidrofóbicas, sendo o efeito destas últimas mais acentuado na desestabilização das espumas [33,34]. As patentes encontradas [35-39] geralmente trazem a utilização de diferentes princípios ativos e agentes emulsificantes. São raros trabalhos sistemáticos [40] que permitam separar a forma de ação de determinado componente na formulação.

Uma questão bastante importante a respeito do mecanismo de quebra de espumas consiste na determinação da parte da estrutura da espuma na qual o anti-espumante atua: nos filmes ou nas bordas de Plateau. Essa questão torna-se bastante importante, já que o diâmetro dos glóbulos presentes em anti-espumantes comerciais deve ser adequado à estrutura da espuma que ele terá a finalidade de destruir. Muitos pesquisadores consideram que os glóbulos de anti-espumantes rompem a superfície dos filmes [33,41], enquanto que outros, como Koczó et al. sugerem que os glóbulos escapam dos filmes e são arrastados para as bordas de Plateau, onde se alojam por um tempo até que os glóbulos destroem essa região e os filmes vizinhos [42]. Os agentes anti-espumantes que atuam nos filmes finos são os chamados “anti-espumantes rápidos” [32], pois a espuma produzida na presença desse agente desaparece em menos de 10 segundos. Estudos realizados com tensoativos iônicos e não-iônicos demonstraram que a destruição dos filmes finos é típica para anti-espumantes contendo uma combinação de óleo e sílica [32,43,44]. Por outro lado, estudos similares confirmaram que a destruição das espumas por anti-espumantes contendo apenas óleos, desprovido de sílica, deve ocorrer nas bordas de Plateau, uma vez que, os glóbulos deixavam os filmes finos e caminhavam em direção às bordas, se mantendo lá, por algum tempo [45,46]. Esses anti-espumantes são os denominados “anti-espumantes lentos”. Nesse caso, a drenagem da solução entre os filmes ocorre lentamente, levando a um estreitamento das bordas de Plateau e assim o glóbulo de óleo ali presente, fica fortemente comprimido. Com o passar do tempo, essa pressão do glóbulo fica tão intensa que ele é capaz de penetrar

nas paredes das bordas, induzindo a sua destruição e a ruptura de filmes vizinhos. Através destes estudos, pôde-se observar que dependendo do sistema em particular, a destruição da espuma pode ocorrer de maneira específica.

Para o efeito anti-espumante, o glóbulo deve superar primeiramente uma “barreira de entrada” [33] para penetração na superfície do filme ou na borda de Plateau. A entrada do glóbulo de anti-espumante depende de dois fatores: 1) posição do glóbulo na interface ar-água e 2) forças repulsivas entre o glóbulo de anti-espumante e a superfície do filme quando eles se aproximam [33]. O coeficiente de barreira de entrada E é representado pela seguinte equação:

$E = \gamma_{\text{ar} / \text{água}} + \gamma_{\text{óleo} / \text{água}} - \gamma_{\text{óleo} / \text{ar}}$ [33], sendo que γ representa a tensão superficial da água ou óleo e interfacial entre água e óleo. A análise termodinâmica encontra-se na ref. [47]. Na definição desse coeficiente γ é identificada como energia livre superficial e o coeficiente de entrada estimaria qual variação de energia livre por unidade de área, devido às diferentes interfaces originadas do processo de perfuração do glóbulo do anti-espumante ($\gamma_{\text{óleo} / \text{ar}}$) através do filme líquido ($\gamma_{\text{ar} / \text{água}}$) após a aproximação e interação com a interface ($\gamma_{\text{óleo} / \text{água}}$) do mesmo.

Se o coeficiente E for positivo, o glóbulo de anti-espumante pode adquirir uma posição estável na interface (Fig. 5B). Se, ao contrário, E for negativo, o glóbulo de anti-espumante será completamente molhável, ficando imerso na fase aquosa interna do filme (Fig. 5A) [48]. Assim, para $E > 0$, uma vez penetrado na superfície, dois eventos podem ocorrer: o glóbulo pode espalhar-se pela superfície (Fig. 5C), dependendo de seu coeficiente de espalhamento S , ou então, ele pode formar uma lente (Fig. 5D). O coeficiente de espalhamento S é definido por:

$$S = \gamma_{ar / \acute{a}gua} - \gamma_{\acute{o}leo / \acute{a}gua} - \gamma_{\acute{o}leo / ar} [49]$$

Se $S > 0$, o glóbulo de anti-espumante espalha-se (Fig. 5C), provocando gradientes de tensão superficial no filme. As moléculas de tensoativo presentes naquele local são arrastadas e devido ao espalhamento do anti-espumante, o tensoativo fica impedido de retornar àquela área da superfície do filme, sendo assim, como a superfície não é restaurada, o filme irá romper-se. O gradiente de tensão superficial provocado pelo glóbulo de anti-espumante afeta diretamente a elasticidade do filme, podendo levar à sua ruptura [11].

Figura 5: Penetração e espalhamento do glóbulo de anti-espumante através do filme de espuma. [11]

Se o coeficiente de espalhamento $S < 0$: o segundo evento poderá acontecer, ou seja, haverá formação de uma lente na superfície do filme (Fig. 5D). A partir daí dois tipos de eventos são possíveis: um em que há formação de uma ponte estável (Fig. 6H), que seria responsável pela estabilização do filme de espuma, e outra situação onde se forma uma ponte instável que depois levará à ruptura do filme (Fig. 6E,F). Dois tipos de mecanismos podem levar à desestabilização do filme de espuma: 1) mecanismo conhecido como *ponte-estiramento* (Fig. 6E) [50,51], no caso de glóbulos que podem ser facilmente deformados (óleos viscosos ou mistura de óleos e partículas) ou 2) mecanismo de *estreitamento da ponte ou ponte-demolhamento* (Fig. 6F) ao redor do glóbulo de anti-espumante, ocorrendo no caso de glóbulos que apresentam baixa capacidade de deformação [11].

Figura 6: Mecanismo de ponte-estiramento (C, D e E) e estreitamento do filme ao redor do glóbulo de anti-espumante, mecanismo ponte-demolhamento (C, D e F).[11]

No mecanismo de ponte-estiramento, com o tempo, ocorrerá a ruptura do filme devido a pressões capilares não compensadas nas interfaces óleo / ar e óleo / água.

Assim, parece haver um consenso sobre a necessidade de um coeficiente de entrada E positivo para haver alguma ação anti-espumante, porém essa condição não é suficiente para haver a desestabilização da espuma. A estabilidade de pontes formadas por glóbulos de anti-espumantes em filmes de espuma foi teoricamente estudada por Garret [33]. As condições requeridas para se obter uma ponte instável é representada através do coeficiente de ponte B, que deve ser positivo, nessas condições, e é dado pela equação:

$$B = \gamma_{\text{ar} / \text{água}}^2 + \gamma_{\text{óleo} / \text{água}}^2 - \gamma_{\text{óleo} / \text{ar}}^2 \quad [33]$$

Porém, se os glóbulos de anti-espumantes apresentarem-se menores que a espessura do filme, as pontes formadas serão metaestáveis mesmo se o valor de B for positivo. O tamanho das pontes formadas pelos glóbulos de anti-espumantes devem apresentar um certo valor crítico, e esse valor crítico depende da espessura do filme e das tensões interfaciais entre óleo, ar e água para se obter pontes instáveis e dessa forma, agir como desestabilizador do filme de espuma [48].

Para ilustrar a complexidade da avaliação teórica de agentes anti-espumantes, deve-se ter em conta que além da análise termodinâmica, explicitada pelos coeficientes E, S e B, há que se considerar também os aspectos cinéticos, introduzido por meio de um outro coeficiente denominado de barreira de entrada. Se esse coeficiente for elevado significa que apesar de condições termodinâmicas favoráveis, pode-se ter o aprisionamento do glóbulo do anti-espumante na fase aquosa por razões cinéticas. A técnica de aprisionamento em filmes (FTT = Film Trapping Technique), tem sido usada [43,44,50-52] para avaliar esse coeficiente. Esta técnica consiste na formação de filmes assimétricos (com dimensões

milimétricas) formados pressionando-se, por baixo da interface líquida de uma solução usada na preparação da espuma, uma gota do anti-espumante ou fase óleo.

Figura 7: Representação esquemática da técnica de aprisionamento em filmes assimétricos (modificado a partir da ref. 11).

Usando esta técnica, Denkov e Marinova [32] demonstraram que a combinação entre emulsões e partículas hidrofóbicas apresenta efeito anti-espumante mais acentuado devido à maior deformação do glóbulo que facilita sua entrada na interface, sendo assim, o estiramento da ponte oleosa é muito comum. Dessa forma, a presença da partícula no seu interior agiliza a ruptura do filme e a ação desse tipo de anti-espumante ocorre tanto nas lamelas quanto nas bordas de Plateau, em contraste com seus componentes separados, que agem preferencialmente nas bordas. O principal mecanismo de ação é de ponte-estiramento, onde a ruptura é acelerada devido à presença da partícula [12,53].

Estudos experimentais e teóricos demonstram que partículas sólidas também podem romper filmes de espuma, ou ainda, penetrar na superfície e auxiliar no aumento de estabilidade dos filmes. A eficiência com que determinada partícula vai atuar na quebra ou

no aumento de estabilidade da espuma vai depender de sua hidrofobicidade, quantificada pelo valor de ângulo de contato entre as interfaces sólido, água e ar. Partículas hidrofóbicas podem romper os filmes de espuma pelo mecanismo ponte-demolhamento [11,54], onde há estreitamento do filme ao redor da partícula, como representado na Figura 8.

Esse mecanismo implica que, primeiro, a partícula entra em contato com as duas superfícies do filme, formando uma ponte sólida entre elas (Figura 8a,b). Se a partícula for suficientemente hidrofóbica, ou seja, apresentar um ângulo de contato $\theta > 90^\circ$ (Fig. 8a), não será molhada pelo líquido, e como consequência, o filme será perfurado na superfície da partícula [11,54]. Aquelas com menor hidrofobicidade, que formam um ângulo de contato com a superfície do filme menor que 90° (Fig. 8b), formarão pontes estáveis, podendo até estabilizar a espuma, já que a velocidade de drenagem na presença da partícula torna-se mais lenta [11,54]. No campo da detergência e muitas outras aplicações em que materiais com elevada atividade superficial são utilizados, as partículas não são eficientes na quebra da espuma, já que os tensoativos podem adsorver na superfície da partícula tornando-a hidrofílica. Dessa maneira seu efeito como anti-espumante não será pronunciado, e compostos anti-espumantes baseados em óleo são mais eficientes. Somente em aplicações, onde compostos com baixa atividade superficial estejam presente é que as partículas podem ter efeito mais efetivo na quebra de espumas [54].

Figura 8: (a) Mecanismo “bridging-dewetting”, partícula responsável pela quebra do filme de espuma, (b) Partícula responsável pelo aumento de estabilidade do filme.[54]

Conforme foi relatado, o mecanismo ponte-demolhamento, responsável pela quebra dos filmes de espuma por partículas sólidas, envolve primeiramente a formação da ponte e depois o não molhamento da partícula pelo líquido existente entre os filmes. No momento de formação da ponte, o tamanho, a forma da partícula e a carga da superfície são critérios essenciais para que a partícula supere a barreira para entrada na superfície do filme. Se por exemplo, a carga da superfície da partícula e do filme forem idênticas, haverá repulsão entre os mesmos, criando uma elevada barreira de entrada. Estudos recentes [55] mostraram que partículas podiam penetrar na interface óleo-água mais facilmente se as repulsões eletrostáticas existentes entre a partícula e a interface fossem eliminadas, dessa forma, a presença da partícula foi responsável pelo aumento de estabilidade das emulsões, se por

outro lado, não houvesse diminuição das repulsões partícula-interface, a barreira de entrada seria elevada e emulsões estáveis não se formariam.

Apesar das teorias de estabilidade e quebra de espumas serem bastante aceitáveis na compreensão dos fenômenos, é evidente a necessidade de estudos e também de sistematização de dados sobre quebra de espumas estabilizadas por sistemas mais complexos envolvendo simultaneamente a presença de tensoativos e partículas hidrofílicas, assim como um estudo da correlação entre a estabilidade da espuma e as medidas feitas usando-se filmes individuais.

2. Objetivos

Obter um sistema modelo, que forme espuma estável, através da utilização de materiais ativos como tensoativos iônicos, não-iônicos e partículas;

Avaliar os princípios ativos de formulações anti-espumantes comerciais e testar essas formulações quanto à sua performance frente aos sistemas espumantes desenvolvidos contendo tensoativos e tensoativos juntamente com partículas.

3. Material e Métodos

As espumas foram formadas por agitação manual pelo método de Bartsch [11] de uma maneira modificada, no qual um cilindro de vidro, nesse caso uma proveta de 100mL, foi utilizada com uma quantidade de líquido pré-estabelecida (30mL). O líquido drenado foi filmado e verificou-se a variação do volume no decorrer do tempo. As medidas foram feitas em triplicata.

Os materiais utilizados foram: dodecil sulfato de sódio (SDS) fornecido pela Sigma, apresentando grau de pureza superior a 99% e Triton X-100 , fornecido pela Aldrich, como

agentes formadores de espumas. Polímeros como polietilenoglicol, todos fornecidos pela Aldrich, com diferentes massas moleculares, foram utilizados para verificar como a adição de tais compostos influencia a estabilidade das espumas de SDS. Os anti-espumantes comerciais testados foram fornecidos pela Logos Química (Leme-SP). Estas formulações foram avaliadas com relação ao teor de sólidos e composição química por meio de cromatografia de placa delgada e espectroscopia na região do infravermelho do sólido seco disperso em KBr. Vários tipos de partículas foram testados para verificação da influência na estabilidade das espumas, dentre elas: carvão (preto de fumo), carbonato de cálcio (Mallinckrodt), sulfato de bário (J. T. Baker Chemical) e sílica (Rhodia).

4. Resultados e Discussão

4.1) Drenagem de espumas formadas por tensoativos iônicos e não-iônicos

Em formulações comerciais de diferentes produtos, normalmente estão presentes: tensoativos iônicos, não iônicos e macromoléculas, dentre outros componentes. A fim de se obter um sistema modelo, que formasse espumas com velocidade de drenagem suficientemente lenta, diferentes condições foram testadas. Sabe-se que a natureza do tensoativo (iônico ou não-iônico) presente na interface do filme afeta diretamente as suas propriedades [2]. A presença de tensoativos iônicos num filme, aumenta a estabilidade cinética, através do aumento na repulsão eletrostática entre as duas interfaces ar-água de um filme de espuma, retardando o afinamento do filme. O afinamento pode continuar até um estágio em que ele poderá romper-se ou então atingir um estado de equilíbrio. Esse estado de equilíbrio que causa estabilidade da espuma é conseguido devido à pressão de separação. Nesse caso, com a adsorção de tensoativos iônicos na interface, a pressão de separação é dita positiva, devido às forças repulsivas entre duas superfícies dos filmes de espuma [7].

Em diversas situações a presença de misturas de tensoativos em filmes de espumas modifica as propriedades superficiais introduzindo, por exemplo, efeitos de estabilização estérica e, como consequência as propriedades do filme são melhoradas quando comparadas às situações onde somente um tipo de tensoativo está presente.

As concentrações utilizadas são de 65% o valor das concentrações micelares críticas dos tensoativos utilizados. Nota-se na Figura 9 que a produção de espumas na presença de SDS, Triton ou mistura SDS + Triton é diferente, sendo que a maior quantidade de espuma é formada na presença do aniônico puro. Desta forma, abaixo da CMC, o tensoativo não-iônico Triton X-100, não apresenta efeito sinérgico com relação à drenagem da espuma formada pelo aniônico SDS.

Figura 9: Drenagem de espumas formadas por SDS, Triton X-100, SDS + Triton X-100 (com concentrações abaixo da CMC). SDS = 5.3 mmol/L e Triton X-100 = 0.18 mmol/L.

No exemplo apresentado há alteração na velocidade de drenagem para o sistema misto, mas esta não supera a do tensoativo puro, muito provavelmente porque SDS já apresenta elevada viscosidade superficial que retarda a velocidade de drenagem e, a presença do não iônico não deve causar aumento nesta propriedade. A velocidade de drenagem mais lenta obtida na presença do iônico SDS, como mostrou a Figura 9, pode também ser explicada por efeitos eletroviscosos no interior da lamela combinados com diferenças no potencial de escoamento gerado pelas cargas presentes nos filmes de espuma, e gradientes de contra-íons na dupla camada elétrica [ref. 16, pg. 102]. Estes efeitos que retardam a drenagem são ausentes no caso do tensoativo não-iônico.

Figura 10: Drenagem de espumas formadas por SDS, Triton X-100, SDS + Triton X-100 (com concentrações acima da CMC). SDS = 10.0 mmol/L e Triton X-100 = 0.36 mmol/L.

O mesmo comportamento foi observado em relação à drenagem das espumas com concentrações acima da CMC (Figura 10), ou seja, as espumas contendo SDS apresentaram

drenagem mais lenta que aquelas onde Triton estava presente, porém de uma maneira geral, a velocidade de drenagem dessas espumas foi mais lenta em relação àquela preparada com concentração abaixo da CMC.

4.2) Drenagem de espumas formadas por SDS com a adição de poli(etileno glicol)

Todas as soluções espumantes foram preparadas com concentrações abaixo da CMC de SDS. Os poli(etilenoglicóis) (PEG), com diferentes massas moleculares (200, 400, 600, 1000 e 3400) foram adicionados às soluções com 1% em massa. A Figura 11 mostra que na presença do polímero, as espumas formadas por SDS + Triton apresentavam drenagem mais lenta, mas quando comparadas com as espumas de SDS, as diferenças nas velocidades de drenagem não foram tão acentuadas. Esse resultado foi confirmado através dos experimentos realizados somente com SDS na presença dos polímeros, mostrado na Figura 12, na qual se constata que a velocidade de drenagem não foi influenciada pela presença do polímero. Resultado semelhante foi encontrado na literatura, onde estudos sobre drenagem de filmes contendo uma série de sistemas polímero – tensoativo demonstraram que no sistema particular PEO-SDS, o polímero teve pequeno efeito na drenagem do filme [56].

Estudos realizados por Su Nee Tan et al. [57] revelam o efeito de vários tensoativos de poli(propilenoglicol) (PPG) com diferentes massas moleculares na formação e estabilidade das espumas. Foi observado que a espumabilidade era máxima para PPG de massas moleculares intermediárias. Os autores associaram esse fato à atividade superficial dos tensoativos. Tensoativos com elevada massa molecular apresentam maior atividade superficial, mas uma difusão mais lenta à interface, motivo atribuído ao fato dos mesmos produzirem menos espuma, quando comparados àqueles com menor massa molecular.

Figura 11: Drenagem de espumas formadas por SDS, SDS + Triton e SDS + Triton + PEG com diferentes massas moleculares. SDS = 5.3 mmol/L e Triton = 0.18 mmol/L.

Figura 12: Drenagem de espumas de SDS na presença de polímeros com diferentes massas moleculares. SDS = 5.3 mmol/L

Essa situação é diversa daquela encontrada em nosso sistema, onde o polímero é o PEG, que não apresenta atividade superficial como os tensoativos de PPG, mas interage com SDS, conforme já comprovado por estudos de W. Guo et al. [58]. Conforme se observa na Figura 11, a drenagem das espumas também foi mais lenta na presença do polímero de massa molecular intermediária (PEG600) para o sistema SDS/Triton-X100, podendo nesse caso ter uma explicação semelhante àquela observada no caso de tensoativos de PPG. Em nosso sistema, entretanto, pode estar ocorrendo formação de complexos tensoativo-PEG no interior da solução e nesse caso a combinação de atividade superficial-velocidade de difusão levariam à semelhança nas tendências observadas nos dois tipos de sistemas. Estudo encontrado na literatura demonstra que a formação de complexos tensoativo-polímero pode aumentar a atividade superficial e dessa forma, aumentar a viscoelasticidade da superfície e a estabilidade dos filmes de espuma [59].

4.3) Estudo da drenagem de espumas formadas por SDS e influência da concentração do tensoativo na velocidade de drenagem

Diversas soluções de SDS foram preparadas com o intuito de se observar a influência da concentração do tensoativo na velocidade de drenagem, uma vez que, a quantidade de moléculas adsorvidas na interface influencia fortemente a estabilidade das espumas. A relação existente entre a quantidade de moléculas adsorvidas na interface e a estabilidade das espumas, está relacionada à elasticidade Marangoni. Em baixas concentrações de tensoativos, quando o filme sofre uma perturbação, a quantidade de moléculas não é suficiente para que a tensão superficial inicial seja restaurada, dessa maneira o filme pode romper-se; logo a estabilidade é baixa. Para altas concentrações de tensoativos, o movimento das moléculas na interface é restrito, isso causa pouca elasticidade do filme e

menor estabilidade. Já para concentrações intermediárias de tensoativos, a difusão dos mesmos na interface é facilitada, e o filme pode ser facilmente restaurado após sofrer algum tipo de perturbação. Essas concentrações dependem do agente espumante empregado, e é diferente para cada tensoativo [4]. De acordo com a Figura 13, as espumas de drenagem mais lenta, foram aquelas em que concentrações mais elevadas de SDS foram empregadas (~3,5 vezes a CMC). Nesse caso, o aumento de viscosidade das soluções e/ou mesmo a possibilidade de formação de cristais líquidos nos canais de Plateau pode ser a causa da diminuição de velocidade de drenagem da espuma [60].

Figura 13: Drenagem de espumas de SDS com diferentes concentrações.

A estabilidade de filmes de espuma depende da concentração do tensoativo na interface ar-água e pode depender também da cinética de adsorção do mesmo. Os gráficos da Figura 14 mostram que para o mínimo intervalo de tempo disponível para seguir a cinética (de 0.2 s) as diferenças de velocidade média de drenagem mostraram apenas pequena diferenciação para as concentrações de 5,3 e 10 mmol/L, sendo, respectivamente, de 0,048 e 0,040 mL/s no intervalo de 10-15 s. Dessa forma, as duas concentrações distinguem-se quanto ao valor de tensão superficial de equilíbrio, cuja diferença é de 12 mN/m. Assim filmes com maior compactação da interface (menor valor de tensão superficial), apresentaram drenagem mais lenta.

Figura 14: (A) Cinética de adsorção para SDS 5.3 mmol/L; (B) Cinética de adsorção para SDS 10.0 mmol/L.

4.4) Influência de eletrólito na velocidade de drenagem das espumas

Para verificar a influência de eletrólitos na drenagem de espumas, duas concentrações de SDS foram escolhidas, uma abaixo e outra acima da CMC, já que, essas duas soluções,

conforme discutido anteriormente, foram aquelas que apresentaram maior e menor velocidade de drenagem, respectivamente.

Através da Figura 15, pode-se notar que a adição de 50 mmol/L de NaCl retarda a velocidade de drenagem de espumas preparadas com SDS 5.3 mmol/L e não apresenta efeito sobre aquelas preparadas com SDS 30 mmol/L.

Figura 15: Drenagem de espumas de SDS na presença de NaCl.

A presença de eletrólitos provoca a diminuição da CMC de um tensoativo iônico. Isso deve ter ocorrido no caso de concentrações de SDS utilizada abaixo da CMC, como para SDS 5.3 mmol/L. Nesse caso, a blindagem das cargas das cabeças polares do tensoativo, permite uma maior compactação das moléculas no filme. Dessa forma, assim como observado anteriormente, as espumas formadas por este tipo de filme drenam mais lentamente. Além disso, essas espumas podem apresentar maior estabilidade, como relatado por Nikolov et. al. [61], que observaram que, em soluções diluídas de SDS, filmes mais

estáveis foram observados com a adição de eletrólito. Segundo os autores, este fato poderia ser atribuído ao aumento da atividade superficial do tensoativo na presença do eletrólito. Ou ainda, segundo Khristov [62], a presença de altas quantidades de eletrólitos, pode conduzir à formação de filmes de espumas com alta estabilidade de menor espessura: filme preto comum e filme preto de Newton. Porém estes eventos somente ocorrem para filmes envelhecidos ou drenados. Como o tipo de medida apresentada nesta Dissertação é feito nos estágios iniciais de formação da espuma, é mais provável que o resultado obtido deve-se ao aumento da adsorção do tensoativo na interface, que ainda não está saturada por corresponder a uma concentração abaixo da CMC. Desta forma, a adição de eletrólitos pode diminuir a velocidade de drenagem de espumas formadas por tensoativos abaixo da CMC e aumentar a drenagem daquelas formadas por tensoativos em concentrações acima da CMC, situação em que a interface já atingiu uma saturação e a concentração do tensoativo não pode ser mais aumentada.

4.5) Influência de partículas na drenagem de espumas formadas por SDS

Espumas também são estabilizadas por partículas finamente divididas desde que as mesmas permaneçam na interface. A influência conjunta da presença de tensoativos e partículas foi testada usando-se partículas de diferentes naturezas. O efeito de partículas na estabilização de espumas pode acontecer através da agregação destas nas superfícies dos filmes formando uma camada densamente empacotada que pode prevenir a coalescência das bolhas. Partículas menores podem aumentar o grau de estabilidade de espumas muito mais efetivamente que partículas de tamanhos maiores [1].

Quatro partículas foram testadas: carvão, carbonato de cálcio (CaCO_3), sulfato de bário (BaSO_4) e sílica, todas em concentrações de 100 ou 200 ppm, visto que, com concentrações

maiores, as dispersões utilizadas não mantinham estabilidade por longo período de tempo e as partículas sedimentavam.

4.5.1) Carvão

Foram preparadas dispersões de SDS + carvão. A concentração de SDS empregada foi aquela para a qual se obteve espumas de drenagem mais lenta, ou seja, 30 mmol/L. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 16.

Figura 16: Drenagem de espumas de SDS na presença de carvão.

Através dos dados obtidos, podemos observar que o efeito de partículas de carvão sobre a drenagem foi quase insignificante. A pequena aceleração da drenagem pode ter acontecido devido à natureza hidrofóbica dessas partículas [63], que por não serem molhadas pelo líquido existente entre os filmes de espuma, podem penetrar na lamela do filme formando uma ponte, mas como não é “molhada” pelo líquido, pode ocorrer afinamento do filme e conseqüente, ruptura. Esse mesmo mecanismo de desestabilização de espumas de SDS contendo partículas ocorreu em estudos realizados por Garret utilizando

SDS e politetrafluoretileno como partícula [64]. Naquele caso o efeito desestabilizante é acentuado. No caso do carvão, muito provavelmente, as partículas simplesmente diminuem a compactação das moléculas na interface ou ainda, contribuem para o seqüestro de moléculas do tensoativo da solução devido à adsorção. Também deve-se levar em consideração que a hidrodinâmica do escoamento do líquido na presença das partículas deve ser alterada e as partículas podem agir como “obstáculos” ao fluxo.

4.5.2) $BaSO_4$

Suspensões contendo SDS e $BaSO_4$ foram preparadas em concentrações de 10 e 5.3 mmol/L de SDS e diferentes proporções da partícula. O tensoativo foi utilizado nessas concentrações por terem apresentado velocidade de drenagem intermediária (no caso da concentração de 10 mmol/L), porém com quantidade suficiente para estabilizar a dispersão de sulfato de bário. A concentração de 5.3 mmol/L foi utilizada com o intuito de verificar se a adição dessa partícula poderia diminuir a velocidade de drenagem e aumentar a estabilidade das espumas de SDS, já que, sem a partícula conforme observado em dados anteriores, a velocidade de drenagem foi mais rápida. Os resultados obtidos encontram-se nas Figuras 17A e 17B.

Figura 17: Drenagem de espumas de SDS na presença de BaSO₄.

Devido ao fato de o sulfato de bário estabilizar filmes de emulsão [65] demonstra-se que partículas do mesmo podem apresentar atividade superficial, por isso verificou-se se a adição dessa partícula poderia estabilizar filmes de espuma. Os resultados demonstraram que a presença da partícula, não afetou a velocidade de drenagem das espumas de SDS em concentração acima da CMC, de 10 mmol/L (Figura 17A). Isso pode ser interpretado de duas formas: ou ocorre a sua adsorção na interface, mas essa não influencia na drenagem do filme devido ao alto grau de compactação das moléculas na interface, ou a energia fornecida pela agitação não tenha sido suficiente para conduzir a partícula à interface dos filmes e dessa maneira, não apresentaram efeito na velocidade de drenagem das espumas. Já em concentrações de SDS abaixo da CMC, de 5.3 mmol/L (Figura 17B), percebe-se um efeito retardador na drenagem das espumas ocasionado pela presença das partículas de sulfato de bário. A velocidade de drenagem mais lenta pode ser atribuída a um filme com maior viscosidade superficial na presença da partícula, devido a uma maior compactação,

permitida nesse caso porque abaixo da CMC ainda não atingimos uma concentração de tensoativo limite na interface.

A estabilização de espumas e emulsões por partículas sólidas depende da capacidade das mesmas em difundirem-se para a interface e essa habilidade depende do tamanho, molhabilidade e estado de dispersão dos sólidos [65]. Estudos realizados por Tambe e Sharma [65] demonstraram o efeito de partículas sólidas, como CaCO_3 e BaSO_4 , na estabilização de emulsões. Houve, nesse caso, aumento de estabilidade das emulsões na presença dessas partículas em concentrações baixas do tensoativo empregado (ácido esteárico) pela formação de um filme interfacial rígido e protegido contra coalescência dos glóbulos. Segundo Tambe e Sharma, essas partículas empregadas são hidrofílicas e podem estabilizar emulsões do tipo óleo em água, como de fato, aconteceu. Apesar de no caso desses estudos o tensoativo ser insolúvel, o mesmo tipo de efeito pode estar ocorrendo no sistema estudado nessa dissertação, quando concentração baixa de tensoativo foi utilizada.

4.5.3) CaCO_3

As partículas de CaCO_3 foram utilizadas com diferentes granulometrias. As amostras com as partículas foram submetidas a diferentes tempos de moagem (5hs e 15hs) e posteriormente passada por peneiras malha 400, obtendo-se partículas de CaCO_3 com tamanhos menores que 3.38 microns. Após esse processo, foram preparadas dispersões com SDS 5.3 e 10 mmol/L e CaCO_3 com diferentes tamanhos, uma antes da moagem (t_0) e outras duas após moagem ($t_1 = 5\text{hs}$ e $t_2 = 15\text{hs}$). As dispersões contendo 5.3 mmol/L de SDS foram utilizadas para verificar se a adição da partícula poderia ter efeito na drenagem das espumas, já que, sem a partícula, a velocidade de drenagem foi bastante rápida.

Na figura 18 encontram-se resultados referentes à drenagem das espumas na presença de CaCO_3 antes de passar pelo moinho de bola. Não houve diferença significativa na drenagem das espumas de SDS 10 mmol/L na presença da partícula.

Figura 18: Drenagem de espumas de SDS na presença de CaCO_3 , antes de passar pelo moinho de bola (t_0).

Os dados referentes à drenagem de espumas de SDS contendo partículas com tamanhos menores encontram-se nas Figuras 19A e 19B. As concentrações de CaCO_3 utilizadas foram de 100 ppm, já que com concentrações mais elevadas, as partículas sedimentavam pouco tempo após a preparação das dispersões. Para as dispersões contendo SDS 5.3 mmol/L, foram utilizadas somente partículas de CaCO_3 com maior tempo de moagem, uma vez que, o efeito na drenagem poderia ser observado já com partículas de menores tamanhos.

Figura 19: Drenagem de espumas de SDS e CaCO₃ com diferentes granulometrias.

Os resultados obtidos demonstraram que não houve diferença acentuada na drenagem das espumas, quando partículas menores foram utilizadas, com concentração de SDS 10 mmol/L (Figura 19A). Porém, a Figura 19B mostra que para concentração de SDS 5.3 mmol/L, a adição da partícula de CaCO₃ teve efeito na diminuição da velocidade de drenagem dessas espumas.

Alguns autores alegam que algumas partículas podem estabilizar espumas gás-líquido devido ao aumento de viscosidade efetiva do líquido [66,67]. De acordo com outros autores, partículas podem estabilizar espumas, lançando-se nas interfaces gás-líquido, e dessa forma, prevenindo a coalescência das bolhas [68,69], devido a forças interfaciais presentes, responsáveis pelo aumento de estabilidade dos filmes. Estudos realizados por Kaptay [10] demonstraram que partículas sólidas podem estabilizar espumas, dependendo do ângulo de contato da partícula com a interface do filme e esse ângulo deve estar entre 20° e 90° para ter efeito estabilizante. Os resultados aqui apresentados mostram que além do

ângulo de contacto, o efeito de partículas na drenagem de espumas estabilizadas por tensoativos depende de sua concentração na interface ter ou não atingido elevados graus de compactação. Assim, deve existir um limite de compactação da interface que leva a um valor de viscosidade superficial que retarda a drenagem do líquido entre as lamelas. Se esse valor já tiver sido atingido apenas com o filme do tensoativo, o efeito da partícula, mesmo que com condições favoráveis para permanecer na interface, passa a não interferir na drenagem da espuma.

4.5.4) *Sílica hidrofílica*

Partículas mais hidrofílicas que carbonato de cálcio foram ainda testadas. Nesse caso, sílica na mesma concentração usada para CaCO_3 de 100 ppm e a menor concentração de SDS, de 5.3 mmol/L foram testadas. Na Figura 20, encontram-se resultados referentes à velocidade de drenagem das espumas contendo sílica. Os dados encontrados demonstraram que, na presença da sílica, houve diminuição na velocidade de drenagem.

Figura 20: Drenagem de espumas de SDS na presença de sílica.

A drenagem e estabilidade de espumas contendo tensoativo juntamente com partículas é altamente influenciada por tamanho, forma e hidrofobicidade da partícula. Sabe-se que partículas hidrofílicas aumentam a estabilidade de espumas pelo seu acúmulo nas bordas de Plateau e diminuição na velocidade de drenagem, elas podem também cobrir a superfície das bolhas e diminuir a difusão de gás, resultando em uma espuma estável [70]. Estudos realizados por Shrestha et al. [70] utilizaram dispersões de monoestearato de pentaglicerol e partículas sólidas finas com o intuito de se verificar possível aumento de estabilidade na presença da partícula, os resultados demonstraram que o sistema contendo tensoativo e partícula formavam espumas altamente estáveis, havendo evidências que o tamanho da partícula era um fator bastante importante no aumento de estabilidade das mesmas.

Todos os dados obtidos na presença de partículas parcialmente hidrofílicas (BaSO_4 , CaCO_3 e sílica hidrofílica) demonstraram que há diminuição de drenagem das espumas formadas por SDS somente para concentrações baixas do tensoativo (abaixo da CMC). Para um mesmo teor de partículas sólidas, a ordem de retardamento na drenagem foi: $\text{BaSO}_4 \sim \text{SiO}_2 < \text{CaCO}_3$. Não só a natureza química e ângulo de contato podem estar influenciando e, para afirmações mais conclusivas, a granulometria e forma das partículas devem ser conhecidas. De qualquer forma, ressalta-se que a diminuição na velocidade de drenagem deve estar ocorrendo por uma mudança no empacotamento do tensoativo na interface, influenciado pela presença da partícula, uma vez que esse efeito somente é observado para concentrações de SDS abaixo da CMC. A diminuição na velocidade de drenagem das espumas por acúmulo das partículas nas bordas de Plateau, não deve ser o fator preponderante, uma vez que esse efeito deveria depender apenas do teor sólidos e de sua molhabilidade.

4.6) Caracterização de formulações anti-espumantes comerciais quanto aos seus princípios ativos

Amostras comerciais foram fornecidas pela Logos Química para o estudo da ação anti-espumante em sistemas espumantes desenvolvidos anteriormente. Pouca informação foi revelada a respeito do conteúdo das duas amostras, somente que uma delas era polimérica e alguns valores como: pH, viscosidade e densidade.

Um anti-espumante típico consiste de óleo, partículas hidrofóbicas ou uma mistura de ambos. Há um efeito sinérgico na eficiência anti-espumante quando se utiliza a mistura de partículas hidrofóbicas e óleos na forma de emulsões, por esse motivo, muitos dos anti-espumantes comerciais são vendidos dessa forma [11,34], como é o caso das amostras fornecidas.

4.6.1) Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho

Para se ter uma idéia da composição dos anti-espumantes, as amostras foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho. Os espectros estão apresentados nas Figuras 21 e 22. Os espectros mostraram-se bastante semelhantes. As atribuições foram feitas usando-se a referência [71]. Ambos apresentaram uma forte banda de absorção em torno de: 3300cm^{-1} (O-H), em 2900 cm^{-1} (C-H), 1740 cm^{-1} (C=O), 1464 (CH_2), 1378 (CH_3), algumas bandas em torno de 1100 e 1200 cm^{-1} (C-O) e uma banda em 720 cm^{-1} (banda de cadeia longa associada com vários grupos CH_2 em uma cadeia aberta).

Figura 21: Infravermelho do anti-espumante Logos 1061 RB (AE1).

Figura 22: Infravermelho do anti-espumante Logos 1060 CK (AE2).

Constata-se que a natureza química dos componentes presentes em maior proporção nas duas amostras de anti-espumantes deve ser semelhante. Há evidência de que as amostras possam conter ésteres de ácidos graxos. O espectro apresenta uma banda em torno de 2900 cm^{-1} (característico de C-H), outro pico entre 1700 e 1800 cm^{-1} , característico de C=O de éster, outros picos entre 1000 e 1400 cm^{-1} . Porém, a banda em 3300 cm^{-1} também indica a presença de grupos OH, que não é característica de ésteres.

Os ésteres podem ser produzidos a partir de qualquer tipo de óleo vegetal, que apresente conteúdo saturado e insaturado variáveis. Eles são usados em certos tipos de aplicações conjuntamente com óleo de silicone ou em outras em que não se deseje a presença deste último, apesar de suas reconhecidas características como anti-espumante, devido à influência do mesmo em propriedades de molhabilidade, importantes por exemplo na indústria de papel e celulose. Por estes e outros motivos é que os ésteres têm sido utilizados para se produzir emulsões anti-espumantes [38].

Copolímeros tribloco PEO-PPO-PEO também podem ser utilizados como agentes anti-espumantes, eles possuem uma cadeia hidrofóbica (PPO) no meio de duas cadeias hidrofílicas (PEO), quanto menor a solubilidade do copolímero, maior a sua ação como anti-espumante, devido à sua forte adsorção na superfície, competindo com a adsorção de outros componentes que estejam presentes no filme [72]. Por esse motivo, estes compostos também podem estar presentes em formulações anti-espumantes. Na Figura 23, está representado o espectro na região do infravermelho para o copolímero tribloco F-107. Pode-se notar alguma semelhança com os espectros das amostras comerciais das Fig. 21 e 22, como um pico em torno de $3300\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ (característico de O-H) e outros três picos próximos, em torno de 1000 e 1170 cm^{-1} (característico de grupos de óxido de etileno). A maior diferença observada é que nos espectros das amostras, existe um pico em 1740 cm^{-1}

(característico de C=O), que não aparece no espectro representando o copolímero. Em vista disso, deve-se ressaltar que as amostras podem conter ésteres graxos com cadeias de óxido de etileno em sua composição, ou então, as emulsões podem conter tensoativos como os copolímeros em sua composição.

Ésteres graxos contendo grupos óxido de etileno e óxido de propileno tem sido utilizados em formulações anti-espumantes [73], por esse motivo e devido à semelhança entre os espectros, pode ser que as amostras utilizadas no presente estudo, tenham essas características.

Figura 23: Infravermelho para o copolímero tribloco F-107.

4.6.2) Caracterização por cromatografia de placa (CCD)

O presente método foi utilizado para verificar se seria possível obter a separação das misturas dos componentes da formulação e constatar diferenças entre os mesmos. Para a caracterização das amostras por cromatografia de placa, de início, elas foram dissolvidas em metanol e em seguida variou-se a polaridade dos solventes. Para revelação das placas, foi utilizado o revelador universal, ácido fósforo-molibídico. As placas de cromatografia correspondentes a cada porcentagem de solvente encontram-se na Figura 24.

Em todas as placas representadas na Figura 24, as manchas à esquerda representam o anti-espumante AE2 (1060 CK) e as manchas à direita representam o AE1 (1061 RB – polimérico). Na placa A (bastante apolar, 95% de hexano), pode-se observar que o AE1 não foi carregado tão bem pelo solvente quanto o AE2. Conforme se aumentou a polaridade do solvente, ou seja, com 10% de acetato (placa B), observou-se que o AE1 foi melhor carregado pelo solvente polar, devido à uma mancha mais forte à direita da placa B na parte de cima. Assim, AE1 deve ter uma composição mais polar que AE2.

Foram feitas novas placas (D, E e F) com solventes diferentes: acetona e hexano, variando-se a porcentagem entre eles. Houve melhor separação dos compostos com estes solventes. Constatou-se que esses solventes melhor arrastaram os componentes da amostra AE2 (1060 CK). Conforme pode ser observado nas placas D e E, a amostra AE1 (1061 RB) apresentou manchas escuras (parte de cima) à direita (placas D e E), representando que ela pode estar mais concentrada em relação ao grupo apolar. A observação da placa F demonstra que aumentando a polaridade, não houve uma boa separação dos compostos, os solventes arrastaram as amostras, mas não houve separação.

Novas placas foram feitas utilizando-se tanto solventes totalmente polares, ou então, solventes totalmente apolares. O observado foi que para solventes muito polares como foi o

caso da utilização de metanol e acetato (50%: 50% → placa G e 5% metanol:95% acetato → placa H), as amostras não foram arrastadas pelo solvente, conforme pode ser observado pelas placas da Figura 24. O mesmo fato aconteceu no caso de solventes muito apolares, como na placa I, com hexano e clorofórmio (95%:5%), ou então, quando somente hexano (placa J) foi adotado como solvente, nestes dois casos não ocorreu arraste das amostras.

Sendo assim, através dessa metodologia, foram observadas pequenas diferenças entre as duas amostras de anti-espumantes. A determinação de sólidos nas duas amostras forneceu valores de 0,392g e 0,426g por grama das emulsões AE1 e AE2, respectivamente. Desta forma, o princípio ativo que irá combater a espuma pode ser o mesmo, mas o seu teor e os agentes emulsificantes utilizados no preparo das formulações podem ter sido utilizados em porcentagens diferentes. Ou ainda, conforme discutido em 4.6.1, se os copolímeros bloco estiverem presentes nas formulações, pode ser que as cadeias de óxido de etileno – óxido de propileno sejam diferentes para cada amostra AE1 e AE2 e dessa maneira, a ação e eficácia dos anti-espumantes poderia ocorrer de maneira diferente.

Figura 24: Cromatografia de placa delgada dos anti-espumantes AE1 e AE2 com diferentes solventes.

4.7) Determinação da ação dos anti-espumantes em espumas formadas por SDS e SDS / Triton X-100

A performance de um anti-espumante é fortemente dependente do tipo de sistema espumante envolvido. No presente estudo, as espumas foram formadas por SDS e uma combinação entre SDS e Triton X-100. A ação dos anti-espumantes AE1 (polimérico) e AE2, foi testada para a adição de 0.5% em massa dessas amostras às soluções de tensoativos. Os resultados obtidos para a ação anti-espumante de AE1 e AE2 encontra-se na Figura 25.

Figura 25: Ação antiespumante em espumas formadas por SDS(10 mmol/L) e SDS(10mmol/L) + Triton X-100 (0,36 mmol/L).

Nota-se que o anti-espumante polimérico AE1 foi mais efetivo nos dois casos: espumas preparadas na presença de SDS e também naquela preparada a partir de SDS+Triton X-100.

Na presença desse anti-espumante (AE1) ocorreu eliminação total das espumas formadas em tempo menor que 40 s.

Segundo Kulkarni [49], a ação anti-espumante se dá em diferentes etapas. A primeira delas seria a dispersão do mesmo na solução que vai gerar a espuma, isso envolve quebra dos glóbulos em tamanhos menores, depois disso, deve ocorrer uma interação entre os glóbulos de anti-espumantes com os tensoativos empregados para formação das espumas, através de um processo de adsorção: se os tensoativos forem carregados, esta adsorção vai resultar numa interface carregada, em seguida, há uma aproximação do glóbulo de anti-espumante à bolha de espuma dentro da região onde há interações da dupla camada elétrica, os anti-espumantes devem entrar na bolha de espuma e é nesse momento que a carga existente em sua interface vai desempenhar um papel importante, se nesse estágio houver repulsão de cargas, haverá dificuldade do glóbulo superar essa barreira de entrada e conseqüentemente não acontecerá ruptura e desestabilização das bolhas de espumas.

Trabalho realizado por Sawicki [74] determinou se havia diferença na ação anti-espumante em espumas formadas por: tensoativos aniônicos (alquil-benzenosulfonato) e aquelas formadas pela combinação de tensoativos aniônicos e não-iônicos (alquil-benzenosulfonato e alquil-etoxilado). Os estudos realizados por Sawicki demonstraram que a mistura dos tensoativos apresentava ação anti-espumante muito maior que em soluções onde somente os tensoativos iônicos estavam presentes, devido à estrutura do não-iônico, que segundo o autor, influenciava na atividade do anti-espumante pela diminuição da barreira de entrada para penetração do glóbulo.

De acordo com os resultados da Figura 25, pode-se observar que a ação dos anti-espumantes empregados foi mais eficaz na combinação de tensoativos iônicos e não iônicos

que nas espumas formadas apenas por SDS, já que houve aumento na velocidade de drenagem do líquido e no caso da presença do AE1, ocorreu extinção total dessas espumas.

4.8) Influência da concentração do anti-espumante na velocidade de drenagem das espumas

Em muitos processos industriais estão presentes materiais ativos na superfície, que podem causar o aparecimento de espumas, dessa maneira existe a necessidade de se utilizar agentes anti-espumantes para a eliminação das mesmas, porém existe uma concentração mínima de agente desestabilizador que deve ser empregado na quebra das espumas para que não influencie no processo [34].

Sendo assim, investigou-se o efeito da concentração do anti-espumante na drenagem de espumas preparadas com soluções de SDS 10 mmol/L. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 26. Pode-se observar que a velocidade de drenagem é tanto maior quanto maior o aumento da concentração do anti-espumante para ambas as amostras, e que a ação do anti-espumante AE2 mesmo em concentração elevada, foi bem menos efetivo que o AE1, este por sua vez, apresentou eficiência muito maior em sistemas contendo SDS, mesmo em baixa concentração.

Aceita-se que o passo determinante para destruição das espumas e melhor eficiência anti-espumante, segundo relato encontrado na literatura [32], seja a dimensão da barreira de entrada: um glóbulo de anti-espumante quando supera essa barreira pode penetrar no filme, formando uma ponte instável que vai estirando com o tempo devido a pressões capilares não balanceadas nas interfaces óleo-ar e óleo-água, que eventualmente irá romper o filme, pelo “mecanismo de ponte-estiramento” [64,75]. Estudos realizados por Denkov [32], com um tensoativo iônico (dioctil- sulfocinato de sódio) e uma emulsão anti-espumante

contendo partículas de sílica hidrofóbica e óleo de silicone, verificou que a ação anti-espumante ocorria através do mecanismo de ponte-estiramento e que a atividade anti-espumante era rápida devido à facilidade desse anti-espumante em superar a barreira de entrada dos filmes contendo esses tensoativos. Denkov et al. demonstraram também que a ação dos anti-espumantes que não continham partículas presentes em sua composição, era muito mais lenta que a ação dos anti-espumantes contendo óleo e a partícula na forma de emulsões.

Figura 26: Drenagem de espumas de SDS na presença de emulsões anti-espumantes AE1 e AE2 em diferentes proporções.

Os dados levantados para a drenagem das espumas também podem ser expressos como volume de gás aprisionado entre bolhas de espuma. Pode ser determinado por uma equação que relaciona o volume total (gás + líquido) com o volume do líquido somente. Esta relação é denominada de espumabilidade (foaminess). Ela corresponde ao volume de ar aprisionado

e quando expressa em porcentagem é chamada de expansão da espuma. É calculada por:

$$\text{Espumabilidade} = (V_T - V_L / V_L); V_T = V_g(\text{volume de gás}) + V_L(\text{volume de líquido}) \quad [76]$$

A medida do volume de gás (V_g) aprisionado entre as bolhas de espuma também pode ser representada, como uma evidência da quantidade de líquido drenado em um determinado período de tempo, ou seja, se o volume de gás for grande, a drenagem de líquido entre os filmes pode estar se processando ainda, se ao contrário, o volume de gás for pequeno, as bolhas podem ter sido formadas há um tempo maior, e sendo assim, haverá pouco líquido drenando entre os filmes. A representação por meio de V_g somente é possível quando o volume da espuma formada não excede a escala da coluna usada para a realização das medidas. Usamos esse parâmetro para comparar as espumas formadas na presença de AE1 e AE2 na Figura 27.

Figura 27: Volume de gás aprisionado em espumas de SDS 10 mmol/L na presença de AE1 e AE2.

O volume de gás aprisionado na presença de AE1 com o passar do tempo chega a zero, evidenciando a extinção total da espuma nessa concentração de SDS. O mesmo não ocorre na presença de AE2.

Medidas foram realizadas em espumas contendo SDS em concentrações de 5.3 mmol/L (abaixo da CMC) para verificar se a ação anti-espumante das amostras em questão agiam da mesma forma. O esperado era que a ação fosse muito mais evidente já que, a velocidade de drenagem dessas espumas, nessa concentração apresentou-se mais rápida. Os resultados de volume de líquido drenado com o tempo encontram-se na Figura 28.

Figura 28: Ação anti-espumante em espumas formadas por SDS 5.3 e 10 mmol/L.

De acordo com o que se esperava, pode-se notar um aumento na velocidade de drenagem muito maior em espumas de SDS em concentração de 5.3 mmol/L na presença

de AE1 e AE2, ou seja, a ação dos anti-espumantes apresentou-se mais eficaz em soluções contendo o tensoativo em concentração abaixo da CMC.

Constata-se que para os sistemas testados até aqui o anti-espumante denominado de polimérico (AE1), apresenta maior capacidade em romper a barreira de entrada na interface dos filmes de SDS, já que sua ação é muito mais eficiente.

4.9) Ação anti-espumante em espumas formadas por SDS e eletrólitos

Conforme descrito no tópico 4.4, a presença de NaCl em soluções formadas por SDS 5.3 mmol/L, diminuiu a velocidade de drenagem dessas espumas. Esse fato, segundo Khristov [62] pode ser atribuído ao aumento da atividade superficial do tensoativo na presença do eletrólito. Devido à menor drenagem dessas espumas na presença do NaCl, verificou-se a ação dos anti-espumantes nesse tipo de sistema tensoativo-eletrólito. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 29.

Figura 29: (A) Ação dos anti-espumantes AE1 e AE2 em sistemas com e sem eletrólitos, (B) Volume de gás aprisionado em sistemas SDS (5.3 mmol/L) - NaCl (50 mmol/L) na ausência e presença do anti-espumante AE2.

Pode-se verificar por meio da Figura 29A que a drenagem das espumas preparadas com SDS em concentração abaixo da CMC, 5.3 mmol/L, ocorre mais lentamente na presença do anti-espumante e NaCl 50 mmol/L em relação à ausência do eletrólito. Segundo Kulkarni [49], para penetração do glóbulo de anti-espumante na superfície do filme, ocorre aproximação entre os mesmos; se a interface estiver carregada e o glóbulo também, pode haver repulsão de cargas e dificuldade para penetração do glóbulo, dependendo do sistema em estudo. No presente sistema tensoativo-eletrólito, o NaCl pode estar permitindo uma maior compactação das moléculas de SDS no filme, e que, apesar da blindagem pelos íons Na^+ , passa a apresentar uma maior densidade de carga, e dessa maneira, a penetração do glóbulo na superfície do filme pode estar sendo dificultada. O AE2 foi aquele que apresentou a menor velocidade de drenagem quando comparada à drenagem na ausência de NaCl e que, portanto, deve apresentar uma maior dificuldade para penetrar na superfície do filme de SDS contendo o eletrólito.

A Figura 29B representa o volume de gás aprisionado em sistemas SDS-NaCl com e sem o AE2. Na ausência desse anti-espumante, como era esperado, o volume de gás apresentou-se bastante elevado, este resultado é coerente, já que essas espumas apresentaram drenagem mais lenta. Já na presença do AE2, a fração de gás presente foi bem menor, uma vez que, o anti-espumante está desempenhando sua função na quebra das espumas.

4.10) Ação anti-espumante em sistemas complexos contendo tensoativo-partícula

Para se analisar o comportamento de anti-espumantes em sistemas contendo tensoativo e partícula, foi escolhido o sistema SDS – sílica. Conforme descrito no tópico 4.5.4, estas

espumas tiveram velocidade de drenagem mais lenta na presença de sílica hidrofílica. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 30.

A Figura 30A demonstra que ambos os anti-espumantes tiveram ação na quebra das espumas contendo o tensoativo junto com a partícula, e novamente, a ação mais eficaz foi para o anti-espumante AE1 (polimérico). Através da Figura 30B, observa-se volume de gás maior para o sistema contendo SDS-sílica, já que as espumas apresentaram menor velocidade de drenagem na presença da partícula, enquanto que, a adição do anti-espumante AE2 nesse sistema, diminuiu o volume de gás já que, sua ação foi eficaz na quebra das espumas.

Figura 30: (A) Ação dos anti-espumantes AE1 e AE2 em sistemas SDS – sílica e SDS sem a partícula. (B) Volume de gás aprisionado em sistemas SDS (5.3 mmol/L) - sílica (100ppm) na ausência e presença do anti-espumante AE2.

Estudos realizados por Garret et al. [77], demonstraram que o efeito antiespumante em sistemas contendo Triton X-100 e partículas de látex era pequeno, enquanto que, na

ausência dessa partícula, a ação do anti-espumante naquele sistema tinha um efeito muito mais significativo. Segundo os autores a elevada viscosidade conferida à presença da partícula contribuía para a dificuldade na ação do anti-espumante. Resultado semelhante foi obtido no presente estudo, onde a ação dos anti-espumantes foram mais eficazes quando a partícula de sílica não estava presente.

5. Conclusões

A partir dos estudos realizados com espumas estabilizadas por sistemas contendo tensoativo iônico, SDS, e não-iônico, Triton X-100, as espumas preparadas apenas com soluções de SDS apresentaram menor velocidade de drenagem.

A adição de PEG com massa molar média acima de 600 às soluções espumantes de (SDS+Triton) apresentaram menores velocidades de drenagem, enquanto que as velocidades de drenagem das espumas contendo somente SDS não foram afetadas pela adição desses polímeros, independente de suas massas molares.

Os estudos realizados com diferentes concentrações de SDS, mostraram que quanto maior a concentração do tensoativo presente, menor a velocidade de drenagem das espumas. A cinética da adsorção de SDS na interface líquido/ar em tempos superiores a 200 ms apresentou-se apenas ligeiramente mais rápida para a concentração acima da CMC (10 mmol/L) quando comparada à concentração abaixo da CMC (5,3 mmol/L). Juntas estas observações permitem concluir que a compactação da interface deve ser mais relevante na drenagem das espumas, do que a rapidez com que o tensoativo adsorve na interface.

A adição de NaCl às soluções de SDS, com concentrações abaixo da CMC (5,3 mmol/L), produziram espumas com drenagem mais lenta. Com concentrações acima da CMC (30 mmol/L) a drenagem foi acelerada.

Partículas de carvão, CaCO_3 e BaSO_4 não produzem espumas de drenagem mais lenta quando as mesmas são estabilizadas com SDS 10 mmol/L, ou seja, acima da CMC. Mas diminuição significativa na drenagem das espumas foi detectada na presença de CaCO_3 , BaSO_4 e sílica quando SDS foi utilizado em concentração abaixo da CMC (5,3 mmol/L).

A análise dos anti-espumantes comerciais empregados nos testes mostrou que os mesmos apresentam o mesmo princípio ativo (à base de ésteres graxos com cadeias de óxido de etileno - propileno, ou ainda, as amostras podem conter copolímeros em sua composição), porém com teor de sólidos diferentes e provavelmente coadjuvantes ou agentes emulsificantes diferentes.

A ação anti-espumante em combinações de tensoativo iônico e não-iônico foi mais efetiva que em soluções contendo apenas tensoativo iônico. No caso da combinação dos tensoativos, a ação do anti-espumante denominado de polimérico (AE1) foi tão evidente que, houve total eliminação das espumas.

Conforme aumentou-se a concentração dos anti-espumantes, houve aceleração na drenagem das espumas, sendo que a ação mais evidente foi com o anti-espumante AE1. Com soluções de SDS de menor concentração, o mesmo efeito foi observado, ou seja, a ação da amostra de AE1 foi mais eficaz.

A ação anti-espumante em sistemas contendo SDS e NaCl também foi analisada, observou-se que na presença do NaCl, a ação do anti-espumante foi dificultada pela presença do eletrólito. A mesma dificuldade foi encontrada pelo anti-espumante em superar a barreira de entrada em sistemas contendo a partícula juntamente com o tensoativo. Mas deve-se ressaltar que novamente, o anti-espumante AE1 foi aquele que teve menor dificuldade para eliminar as espumas, nesses dois casos.

6. Perspectivas

- Preparação e estudo de diferentes ésteres graxos na desestabilização de espumas.
- Uso de técnicas que permitam avaliar os estágios de formação, drenagem e quebra de espumas analisadas.

7. Referências Bibliográficas

- 1] Prud'homme, R.; Khan, S. A. Structure, Drainage, and Coalescence of Foams and Concentrated Emulsion. In: *Foams: Theory, Measurements and Applications*. Surfactant Science Series, Prud'Homme, R., Khan, S. A., eds.; Marcel Dekker: New York, **1996**; v. 57, pp. 99.
- 2] Vardar-Sukan, F. *Biotech. Adv.* **1998**, 16, 913.
- 3] Matysa, K. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1992**, 40, 37.
- 4] Pugh, R. J. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1996**, 64, 67.
- 5] Hédreul, C.; Frens, G. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2001**, 186, 73.
- 6] Djuve, J.; Pugh, R.J.; Sjoblom, J. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2001**, 186, 189.
- 7] Wang, L.; Yoon, R – H. *Minerals Eng.* **2006**, 19, 539.
- 8] Tamura, T.; Takeuchi, Y.; Kaneko, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 206, 112.
- 9] Nikolova, A.; Exerowa, D. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1999**, 149, 185.
- 10] Kaptay, G. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2004**, 230, 67.
- 11] Denkov, N. D. *Langmuir* **2004**, 20 (22), 9463.
- 12] Tamura, T.; Kageyama, M.; Kaneko, Y.; Kishino, T.; Nikaido, M. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 213, 179.

- 13] Nikolov, A. D.; Wasan, D. T.; Friberg, S. E. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1996**, 118, 221.
- 14] Manev, E. D.; Angarska, J. K. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2005**, 263, 250.
- 15] Langevin, D. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2001**, 89-90, 467.
- 16] Shaw, D. J. Emulsões e Espumas. In: *Introdução à Química dos Colóides e Superfícies*. Edgard Blucher Ltda Ed., **1975**, pp. 158.
- 17] Klitzing, R. V.; Muller, H. J. *Current Opinion Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 42.
- 18] Davies, J. T. *Proceedings of 2nd Int. Congress of Surface Activity*. In: H. Schulman ed.; Butterworth: London, **1957**; v.1, pp 220.
- 19] Exerowa, D.; Balinov, B.; Kashchiev, D. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, 94 (1), 45.
- 20] Exerowa, D.; Churaev, N.V.; Kolarov, T.; Esipova, N.E.; Panchev, N.; Zorin, Z.M. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, 104, 1.
- 21] Exerowa, D.; Todorov, R.; Nikolov, L. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2004**, 250, 195.
- 22] Karakashev, S.I.; Manev, E.D. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 259, 171.
- 23] Mysels, K.J.; Stikeleather, J.A. *J. Colloid Interface Sci.* **1971**, 35 (1), 159.
- 24] Mysels, K.J.; Buchanan, J.W. *J. Electroanal. Chem.* **1972**, 37, 23.
- 25] Mysels, K.J.; Frankel, S.P. *J. Colloid Interface Sci.* **1978**, 66 (1), 166.
- 26] Yoon, R-H.; Aksoy, B.S. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 211, 1.
- 27] Wang, L.; Yoon, R-H. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2005**, 263, 267.
- 28] Wang, L.; Yoon, R-H. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2006**, 282-283, 84.

- 29] Takesono, S.; Onodera, M.; Yamagiwa, K.; Ohkawa, A. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1993**, 57, 237.
- 30] Takesono, S.; Yasukawa, M.; Onodera, M. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1993**, 56, 97.
- 31] Vardar-Sukan, F. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1988**, 43, 39.
- 32] Denkov, N.D.; Marinova, K. *Proceedings of the 3rd EuroConference on Foams, Emulsions and Applications*, Zitha, P., Banhart, J., Verbist, G., eds., MIT: Bremen, **2000**.
- 33] Garrett, P. R. The Mode of Action of Antifoams. In: *Defoaming: Theory and Industrial Applications*. Surfactant Science Series, Garret, P. R., ed.; Marcel Dekker: New York., **1993**; v. 45, pp. 1.
- 34] Pelton, R. H.; Goddard, E.D. *Coll. Surf.* **1986**, 21, 167.
- 35] Bergold, W.; Melzer, J.; **US pat. 4,664,844** 1987.
- 36] Abel, H.; Guth, C.; Berendt, H-U.; **US pat. 4,880,564** 1989.
- 37] Gruning, B.; Hinrichs, P.; Keup, M.; Konig, F.; Silber, S; Sucker, R.; Wallhorn; E.; **US pat. 5,994,415** 1999.
- 38] Schuhmacher, R.; Dralle-Voss, G.; Oppenlaender, K.; Wegner, B.; Hohmann, A.; **US pat. 5,700,351** 1997.
- 39] Pirson, E.; Schmidlkofer, J.; Innertsberger, E.; **US pat. 4,338,217** 1982.
- 40] Joshi, K.S.; Jeelani, S.A.K.; Blickenstorfer, C.; Naegeli, I.; Windhab, E.J. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2005**, 263, 239.
- 41] Exerowa, D.; Kruglyakov, P.M. *Foams and Foam Films*; Elsevier: Amsterdam, **1998**.
- 42] Koczko, K.; Koczko, J.K.; Wasan, D.T. *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, 166, 225.
- 43] Denkov, N.D.; Tcholakova, S.; Marinova, K.; Hadjiiski, A. *Langmuir* **2002**, 18, 5810.
- 44] Marinova, K.M.; Denkov, N.D.; Branlard, P.; Giraud, Y.; Deruelle, M. *Langmuir* **2002**, 18, 3399.

- 45] Basheva, E.S.; Ganchev, D.; Denkov, N.D.; Kasuga, K.; Satoh, N.; Tsujii, K. *Langmuir* **2000**, 16, 1000.
- 46] Basheva, E.S.; Stoyanov, S.; Denkov, N.D.; Kasuga, K.; Satoh, N.; Tsujii, K. *Langmuir* **2001**, 17, 969.
- 47] Aveyard, R.; Clint, J. H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**, 17, 2681.
- 48] Kralchevsky, P.A.; Danov, K.D.; Denkov, N.D. Chemical Physics of Colloid Systems and Interfaces. In: *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*. Birdi, K. S., ed.; CRC Press: New York, **2002**; pp. 166.
- 49] Kulkarni, R. D.; Goddard, E. D.; Kanner, R. *J. Colloid Interface Sci.* **1977**, 59, 468.
- 50] Denkov, N.D.; Cooper, P.; Martin, J.-Y. *Langmuir* **1999**, 15, 8514.
- 51] Denkov, N.D. *Langmuir* **1999**, 15, 8530.
- 52] Hadjiiski, A.; Tcholakova, S.; Ivanov, I.B.; Gurkov, T.D.; Leonard, E.F. *Langmuir* **2002**, 18, 127.
- 53] Aveyard, R.; Binks, B.P.; Fletcher, P.D. I; Peck, T.G.; Rutherford, C.E. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1994**, 48, 93.
- 54] Denkov, N.D.; Marinova, K.G. Antifoam effects of solid particles, oil drops and oil-solid compounds in aqueous foams. In: *Colloidal Particles at Liquid Interfaces*. Binks, B.P., Horozov, T.S., eds.; Cambridge University Press, Cambridge, UK, **2006**; pp. 383.
- 55] Golemanov, K.; Tcholakova, S.; Kralchevsky, P.A.; Ananthapadmanabhan, K.P.; Lips, A. *Langmuir* **2006**, 22, 4968.
- 56] Cohen-Addad, S.; Di Meglio, J-M. *Langmuir* **1994**, 10 (3), 773.
- 57] Tan, S. N. ; Fornasiero, D.; Sedev, R. ; Ralston, J. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2005**, 263, 233.

- 58] Guo, W.; Sun, Y. W.; Luo, G. S.; Wang, Y. J. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2005**, 252, 71.
- 59] Regismond, S. T. A.; Winnik, F. M.; Goddard, E. D. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1998**, 141, 165.
- 60] Manev, E. D.; Sazdanova, S. V.; Rao, A. A.; Wasan, D. T. *J. Dispersion Sci. Tech.* **1982**, 3, 435.
- 61] Nikolov, A.; Martinov, G.; Exerowa, D.; Kaishev, V. *Kolloidn. Zh* **1980**, 42, 672.
- 62] Khristov; Malysa, K.; Exerowa, D. *Coll. Surf.* **1984**, 11, 39.
- 63] Gutierrez-Rodriguez, J. A.; Aplan, F. F. *Coll. Surf.* **1984**, 12, 27.
- 64] Garrett, P. R. *J. Colloid Interface Sci.* **1979**, 69, 107.
- 65] Tambe, D. E.; Sharma, M. M. *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, 157, 244.
- 66] Gergely, V.; Clyne, B. *Adv. Eng. Mater.* **2000**, 2, 175.
- 67] Simone, A.E.; Gibson, L.J. *Acta Mater.* **1998**, 46, 3109.
- 68] Binks, B.P. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 21.
- 69] Sun, Y.Q.; Gao, T. *Metall. Mater. Trans. A.* **2002**, 33 (10), 3285.
- 70] Shrestha, L. K.; Acharya, D.P.; Sharma, S.C.; Aramaki, K.; Asaoka, H.; Ihara, K.; Tsunehiro, T.; Kunieda, H. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 301, 274.
- 71] Solomons, G.; Fryhle, C. Compostos de Carbono Representativos: Grupos Funcionais, Forças Intermoleculares e Espectroscopia de Infravermelho (IV). In: *Química Orgânica*, 7^a ed., **2001**; v.1, pp. 64.
- 72] Németh, Z.; Rácz, G.; Koczó, K. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1997**, 127, 151.
- 73] SVARZ, J. J.; **US pat. 4,968,448** 1990.
- 74] Sawicki, G. C. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2005**, 263, 226.

- 75] Garrett, P. R. *Chem. Eng. Sci.* **1993**, 48 (2), 367.
- 76] Vijayaraghavan, K.; Nikolov, A.; Wasan, D. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, 123-126, 49.
- 77] Garret, P.R.; Wicks, S.P.; Fowles, E. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2006**, 282-283, 307.