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

**“Estudo da atividade antiespumante de ésteres etílicos derivados
de óleos vegetais”.**

Walter Hugo Venturelli

Dissertação apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das exigências
para obter o título de Mestre em Ciências , área:
Química.

Ribeirão Preto-SP

2008

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

**“Estudo da atividade antiespumante de ésteres etílicos derivados
de óleos vegetais”.**

Walter Hugo Venturelli

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 obter o título de Mestre em Ciências , área:
Química.

Ribeirão Preto-SP

2008

Venturelli, Walter Hugo

Estudos da atividade antiespumante de ésteres etílicos derivados de óleos vegetais. Ribeirão Preto, 2008.

69.: il.; 30 cm

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. Antiespumantes
3. Ésteres etílicos

“O mundo é produto da vontade. Então, o homem será, antes de tudo, o resultado do seu próprio progresso.”

(Jean Paul Sartre)

Dedico este trabalho:

Aos meus pais, Valter e Silvia, por me apoiarem em todas as decisões da minha vida, por estarem sempre do meu lado nos momentos que precisei, por serem totalmente presentes na vida de minha filha Ana Clara, e por me proporcionarem a oportunidade de estudar e alcançar meus sonhos. Muito obrigado por tudo, sem esse apoio não chegaria até aqui.

Ao meu irmão, Murilo, por todos os momentos que passamos e principalmente pela lição de vida que proporcionou a toda nossa família ao superar enormes desafios desde quando nasceu.

À minha amada, Carla, pelos lindos momentos que passamos juntos e por todos os momentos de dificuldade que superamos. Nossa história é o que me dá força para vencer sempre, não tomo decisões sem pensar em você e na nossa filha. Obrigado pelas batalhas vencidas ao meu lado. Te amo !

À minha filha, Ana clara, por toda alegria que proporciona a mim e a toda nossa família e por ser a maior fonte de paz e harmonia que tenho na minha vida. É a maior razão de minha força e vontade de vencer, amo muito você !

A toda minha família por sempre me apoiar das mais diversas formas e pelo carinho e atenção.

Agradecimentos

Os mais sinceros agradecimentos à professora Maria Elisabete, por ter me orientado, não só na pesquisa, mas na carreira profissional, pela confiança e amizade que depositou em mim e por ajudar a enriquecer muito o meu conhecimento científico.

Aos professores Paulo Olivi e Herenilton Paulino pelas sugestões e correções no exame de qualificação e a todos os professores e funcionários da USP que facilitaram a realização desse trabalho.

À Capes pelo apoio financeiro.

Aos professores Miguel Joaquim Dabdoub Paz (DQ-FFCLR-USP) e Antonio Carlos da Silva Ramos (UFMA) por cederem amostras de ésteres etílicos.

À minha grande amiga de laboratório, Ana Paula, por sempre me auxiliar em meus experimentos e pelo companheirismo e amizade que houve durante minha passagem pelo laboratório de físico-química de superfícies.

À outra amiga Tathiane Nobre, por sempre conversar e discutir sobre meu projeto de pesquisa e por todos os momentos legais que passamos no laboratório.

Aos ex-integrantes do laboratório, Tatiane Delicato (por me orientar no começo de meu trabalho com espumas) e César (pelo companheirismo e momentos engraçados), e aos novos integrantes Daniela, João e Douglas pelo bom ambiente de trabalho que proporcionam.

Aos meus grandes amigos com quem convivi em casa, Rafael Malpeli, Rafael Saad e Guilherme Basso, pelo companheirismo, conversas e conselhos e por todos os momentos que passamos juntos.

À empresa Serquímica por colaborar com materiais e idéias para os estudos.

SUMÁRIO

Lista de figuras.....	i
Introdução.....	i
Resultados e discussão.....	ii
Lista de abreviatura.....	iv
Resumo.....	vi
Abstract.....	vii
1. Introdução.....	1
1.1 Estrutura e morfologia de espumas.....	5
1.2 Fatores que estabilizam as espumas.....	7
1.3 Métodos utilizados para medir a estabilidade de espumas.....	12
1.4 Antiespumantes: Composição e mecanismos de ação.....	16
1.5 Controle de espuma na fermentação de açúcar para obtenção de álcool.....	25
2. Objetivos.....	27
2.1 Objetivos gerais.....	27
2.2 Objetivos específicos.....	27
3. Materiais e métodos.....	28
3.1 Preparação de espumas modelos para aplicação de antiespumantes.....	28
3.2 Reação de transesterificação.....	28
3.3 Preparação das emulsões.....	29
3.4 Medidas de drenagem da espuma – Método de Bartsch.....	30
3.5 Medidas de espumabilidade, drenagem e estabilidade de espumas – Método de Bikerman.....	31
3.6 Medidas de tensão superficial	31
3.7 Medidas de tamanho de partículas.....	32

4. Resultados e Discussões.....	33
4.1 Preparação do éster etílico derivado de óleo de soja.....	33
4.2 Preparo das emulsões.....	35
4.3 Medidas da drenagem da espuma –Método de Bartsch.....	37
4.4 Estudos da ação antiespumante de ésteres graxos com diferentes graus de insaturação.....	41
4.5 Avaliação da reprodução da morfologia das espumas geradas pelo método de Bikerman.....	45
4.6 Aplicação dos ésteres antiespumantes em mosto de usina de álcool.....	47
4.7 Estudo da atividade antiespumante de emulsões de ésteres etílicos derivados do óleo de soja com diferentes tamanhos de gotículas, frente a espumas estabilizadas com solução de SDS 5,0 mM.....	50
4.8 Comparação entre a ação antiespumante do éster etílico de soja emulsificado, não emulsificado e de emulsões antiespumantes comerciais, frente a espumas estabilizadas por SDS 5,0 Mm.....	52
4.9 Avaliação do efeito na ação antiespumante em relação à quantidade de sílica silanizada utilizada em emulsões de ésteres etílicos derivados de óleo de soja.....	54
4.10 Comparação entre a ação antiespumante do éster etílico de soja, emulsificado e não emulsificado, com formulações comerciais, frente a espumas estabilizadas por mosto de cana de açúcar.....	56
4.11 Estudos da adsorção de SDS nas partículas coloidais de sílica.....	57
5. Conclusões.....	62
6. Perspectivas.....	64
7. Bibliografia.....	65

Lista de figuras

Introdução

	<i>Página</i>
Figura 1.1	Exemplos de tensoativos aniônicos: dioctilsulfocinato de sódio (AOT) e dodecilsulfato de sódio (SDS). 2
Figura 1.2	Exemplos de tensoativos anfotérico, zwiteriônico, não-iônico e cataniônico. 3
Figura 1.3	Geometrias de uma espuma em diferentes estágios: início, intermediário e avançado. 5
Figura 1.4	Esquema representativo do canal de Plateau. 6
Figura 1.5	Drenagem em uma coluna de espuma. 7
Figura 1.6	Variação do volume de uma espuma em relação ao tempo de vida. 9
Figura 1.7	Repulsão devido a duplas camadas elétricas em um filme. 12
Figura 1.8	Diagrama da variação da pressão de separação com a espessura do filme. 13
Figura 1.9	Esquema do método de Bartsch. 14
Figura 1.10	Esquema do método de Ross Milles e do método de Bikerman. 15
Figura 1.11	Armações utilizadas para a formação de filmes individuais de espuma. 15
Figura 1.12	Esquema de uma célula capilar para observação de filmes de espuma. 19
Figura 1.13	Representação esquemática de um glóbulo penetrando na interface ar-líquido de um filme de espuma. 20
Figura 1.14	Esquemas representando: a penetração de um glóbulo na interface ($E > 0$), o seu espalhamento ($S > 0$) e o arraste de tensoativos causando um gradiente de concentração. 22
Figura 1.15	Esquema da técnica de aprisionamento do filme FTT (<i>"Film Trapping Technique"</i>). 23
Figura 1.16	Mecanismos de ação de partículas: (a) hidrofóbica e (b) hidrofílica, na estabilidade de um filme de espuma. 25

Resultados e Discussão

		<i>Página</i>
Figura 2.1	Reação de transesterificação de um triglicerídeo, onde R_1 , R_2 e R_3 são as cadeias carbônicas longas podendo conter ou não insaturações.	33
Figura 2.2	Volume drenado de espuma formada por SDS com adição de partículas.	37
Figura 2.3	Volume drenado em função do tempo de espumas estabilizadas com SDS, com e sem adição de partículas, na presença de ANT (1%).	38
Figura 2.4	Comparação do volume drenado de espumas estabilizadas com SDS + BaSO ₄ com e sem a adição de ANT.	39
Figura 2.5	Volume drenado de diferentes soluções espumantes + ANT (0,5; 1,0; 2,0 %), em relação ao tempo.	40
Figura 2.6	Drenagem, espumabilidade e estabilidade da espuma formada por soluções 5,0 mM de SDS e AOT com adição de diferentes sistemas antiespumantes: ésteres de soja, babaçu e de sebo e combinação dos mesmos com sílica hidrofóbica.	42
Figura 2.7	Fotos da parte intermediária de coluna de espuma formada por uma solução de SDS 5,0 mM recém preparada (20 s) e após 20 minutos de sua preparação	46
Figura 2.8	Drenagem (A), espumabilidade (B) e estabilidade (C) de espumas formadas por melaço de cana e fermento biológico com adição de diferentes sistemas antiespumantes: ésteres de soja, babaçu e de sebo e combinação dos mesmos com sílica hidrofóbica.	47
Figura 2.9	Escala expandida dos gráficos de drenagem (A), espumabilidade (B) e estabilidade (C) de espumas formadas por melaço de cana e fermento biológico com adição de diferentes sistemas antiespumantes: ésteres de soja, babaçu e de sebo e combinação dos mesmos com sílica hidrofóbica.	48
Figura 2.10	Comparação da drenagem (A), espumabilidade (B) e estabilidade (C) de espumas formadas por SDS 5,0 mM com adição de diferentes emulsões anti-espumantes.	51
Figura 2.11	Drenagem (A), espumabilidade (B) e estabilidade (C) de espumas formada por SDS 5,0 mM na presença de éster derivado de óleo de soja: “tal qual”(concentração de 0,1%), preparado na forma de emulsão e na presença de sílica silanizada.	53

Figura 2.12	Efeito da razão (sílica silanizada) / (éster de soja) sobre a drenagem (A), espumabilidade (B) e estabilidade (C) de espumas formadas a partir de solução de SDS 5,0 mM.	55
Figura 2.13	Drenagem (A), espumabilidade (B) e estabilidade (C) e a espumabilidade em escala expandida (D) de espumas preparadas com melaço de cana e fermento na presença de diferentes sistemas antiespumantes: éster de soja <i>tal-qual</i> , emulsionado e com a adição de sílica. Comparação é feita com antiespumantes comerciais.	57
Figura 2.14	Curva para determinação da concentração micelar crítica.	58
Figura 2.15	Variação da tensão superficial de uma solução de SDS 5,0 mM em função do tempo de contacto com partículas coloidais de sílica silanizada.	59
Figura 2.16	Efeitos da concentração de SDS e do tempo de contato entre SDS e sílica na espumabilidade de espumas preparadas com este tensoativo.	60

LISTA DE ABREVIATURAS

SDS: dodecilsulfato de sódio

AOT: dioctilsulfosuccinato de sódio

$d_{\text{sup}}G$ = Variação de energia livre superficial

γ = tensão superficial de um líquido

dA = Variação de área superficial

ΔP = Variação de pressão

R = Raio de curvatura de uma superfície curva (de uma bolha, no caso).

P_g = Pressão de gás dentro de uma bolha

P_L = Pressão do líquido no filme de espuma

Π = Pressão de separação

Π_{elctr} = Pressão de separação decorrente de interações eletrostáticas

Π_{vdW} = Pressão de separação decorrente de interações de Van der Waals

Π_{est} = Pressão de separação decorrente de efeitos estéricos

γ_{AS} : tensão superficial solução/ar

γ_{AO} : tensão superficial óleo/ar

γ_{OS} : tensão interfacial óleo-solução

$\Delta_{\text{sup}}G$: variação de energia livre superficial

G_{AO} : energia livre superficial ar-óleo

G_{OS} : energia livre superficial óleo-solução

G_{AS} : energia livre superficial ar-solução

E : coeficiente de barreira de entrada

S: coeficiente de espalhamento

$\Delta_{\text{esp}}G$: variação de energia livre superficial de espalhamento

B: coeficiente de formação de ponte

FTT: *film trapping technique* ou técnica de aprisionamento no filme

EHL: Equilíbrio hidrofílico- lipofílico

GC-MS: cromatografia gasosa com espectrômetro de massas acoplado.

EPI: Emulsificação por inversão de fase

EO: óxido de etileno (referente ao grau de etoxilação)

Emulsão 1: Emulsão de éster derivado de óleo de soja preparado com agitação branda (5 minutos de agitação com barra magnética)

Emulsão 2: Emulsão de éster derivado de óleo de soja preparado com intensidade de agitação intermediária (10 minutos no Ultraturrax a 10000 rpm)

Emulsão 3: Emulsão de éster derivado de óleo de soja preparado com intensidade de agitação severa (20 minutos no Ultraturrax a 30000 rpm)

Emulsão 1s: Emulsão de éster derivado de óleo de soja preparado com agitação branda (5 minutos de agitação com barra magnética) na presença de 5% em massa de sílica silanizada

Emulsão 2s: Emulsão de éster derivado de óleo de soja preparado com intensidade de agitação intermediária (10 minutos no Ultraturrax a 10000 rpm) na presença de 5% em massa de sílica silanizada

Emulsão 3s: Emulsão de éster derivado de óleo de soja preparado com intensidade de agitação severa (20 minutos no Ultraturrax a 30000 rpm) na presença de 5% em massa de sílica silanizada

RESUMO

Espumas gás-líquido são sistemas coloidais constituídos de bolhas de ar separadas por filmes finos de líquido, sendo estabilizadas cineticamente pela presença de tensoativos. O uso de substâncias antiespumantes, torna-se necessário para que não haja perdas de matéria prima ou perda da eficiência de determinados processos. As misturas espumantes utilizadas neste trabalho foram soluções aquosas de dodecil sulfato de sódio (SDS) e dioctilsulfosuccinato de sódio (AOT), além de uma mistura de fermento biológico e melaço de cana em condições que simulam o processo de fermentação. Os antiespumantes comerciais são compostos principalmente por siliconas e poliéteres, que não são derivados de fontes renováveis. Esta dissertação apresenta resultados do estudo da ação antiespumante de ésteres etílicos com diferentes graus de saturação (derivados de sebo animal e de óleos de soja e babaçu), na presença ou não de partículas coloidais de sílica com superfície hidrofóbica. Dois métodos de geração de espuma foram utilizados, o de Barstch e o de Bikerman, e os parâmetros utilizados para avaliação da ação antiespumante foram: o volume de espuma formado, a velocidade de quebra da espuma e a velocidade de drenagem do líquido da espuma. De uma maneira geral, os resultados mostram que não é possível uma racionalização quanto ao efeito antiespumante e o grau de saturação dos ésteres utilizados, porém os mesmos apresentam boa atividade antiespumante e apresentam efeito sinérgico na presença de partículas hidrofóbicas apresentando, portanto, potenciais aplicações industriais, uma vez que sua ação é comparável ou, em alguns casos, melhor do que aquela observada para formulações comerciais. No caso particular das espumas estabilizadas com mosto a ação dos ésteres sobre a drenagem das espumas segue a ordem: soja < babaçu < sebo, sendo, portanto, o mais saturado aquele a apresentar o maior efeito.

ABSTRACT

Gas-liquid foams are colloidal systems formed by air bubbles separated by a liquid thin film stabilized by surfactants, which are often found in many industrial processes. It becomes often necessary the use of antifoams to avoid losses of material or losses in the process's efficiency caused by a large foam production. The foaming mixtures utilized in this work were aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate, SDS, and sodium dioctylsulfosuccinate, AOT, besides a mixture of sugar syrup and yeast in conditions compared to that used in fermentation process. The commercial antifoams usually comprise silicones and polyethers petrol derivatives, so the use of natural derivative oils can be very interesting since they are biodegradable and are obtained of natural sources. This dissertation presents results of the antifoam effect of ethylic esters with different saturation degree (animal fatty, soy oil, and coconut oil derivatives) in the presence and the absence of hydrophobic silica. Two methods are employed for foam characterization: the Barstch and Bikerman tests. The parameters utilized to evaluate the antifoam efficiency are the foam volume, foam stability and drainage rate of the liquid. In a general way, the results show that there is not a rationalization about the different saturation degree and the antifoam efficiency, but they all present a good effect in the foam prevention, exhibiting a synergistic effect in the presence of hydrophobic silica indicating that upon an additional study they can become a market alternative for antifoams, since their effect are comparable or in some cases better than those measured for commercial formulations. In the particular case of the sugar syrup the effect of the esters upon foam drainage follows the trend: soya<babassu<animal fat, being the most active the most saturated one.

1. INTRODUÇÃO

Esta dissertação trata de estudos sistemáticos do efeito antiespumante de ésteres etílicos derivados de sebo animal e óleos vegetais na presença ou não de partículas finamente divididas de sílica silanizada.

Definem-se espumas como dispersões de bolhas de gás em um líquido. O motivo da espuma ser classificada como colóide é a pequena dimensão da espessura do filme líquido formado entre as bolhas de gás, que pode variar de alguns nanômetros até milímetros, dependendo de sua natureza e tempo de vida^{1,2,3}. Além disso, esse último afeta também a geometria das células de espuma^{1,4}.

Com líquidos puros não se consegue formar espumas estáveis, pois, como no caso de emulsões, é preciso haver um terceiro componente, denominado agente espumante. Tal componente exibe propriedade anfílica, podendo ser: partículas finamente divididas com características superficiais que as mantenham na interface líquido-ar, ou, mais comumente, substâncias tensoativas ou, simplesmente, tensoativos que apresentam uma parte de sua molécula com característica hidrofílica e outra com característica hidrofóbica, fato que confere a estas moléculas a propriedade de adsorver-se em interfaces líquido-ar causando a diminuição da tensão superficial do líquido.^{2,5}

A tensão superficial (γ) pode ser definida como o trabalho necessário para aumentar em uma unidade de área a superfície de um líquido em um processo isotérmico⁶. Logo o tensoativo, ou espumante, age diminuindo esta energia e facilitando, então, o grande aumento da área superficial do líquido durante a formação da espuma.

Os tensoativos são classificados quanto à natureza de sua parte polar podendo ser chamados de aniônicos (Figura 1.1), catiônicos, cataniônicos, não-iônicos, zwitteriônicos e anfotéricos (Figura 1.2).⁷ Os dois primeiros correspondem a moléculas que possuem, respectivamente, um ânion e um cátion na sua parte polar em toda a faixa de valores de pH. Os não-iônicos são moléculas cuja parte polar é constituída por grupos polares não carregados como, por exemplo: hidroxilas, éteres, etc. Os cataniônicos foram recentemente introduzidos e são obtidos pela reação de um catiônico e outro aniônico. As duas últimas classes referem-se, respectivamente, a moléculas que apresentam carga negativa e positiva simultaneamente em praticamente toda faixa de pH e moléculas cujas cargas negativa e positiva coexistem apenas em determinadas faixas de pH.

Figura 1: Exemplos de tensoativos aniônicos: dioctilsulfocinato de sódio (AOT), à esquerda e dodecilsulfato de sódio (SDS), à direita.

Uma consequência do grande aumento da área superficial de um líquido, decorrente da formação de espuma, é o aumento da energia livre superficial do sistema ($\Delta_{\text{sup}}G = \gamma dA$). No caso de um aumento de área, um número maior de moléculas deve ocupar a interface líquido-ar, que se trata de uma região onde as interações intermoleculares ocorrem em menor

quantidade comparativamente às moléculas no interior do líquido.⁸ Trata-se, então, de um sistema termodinamicamente instável que pode, porém, ser estabilizado por uma série de fatores cinéticos relacionados com viscosidade do líquido, elasticidade do filme formado, pressão de separação e presença de partículas no filme. Cada um desses fatores será tratado no item 1.2.

Figura 1.2: Exemplos de classes de tensoativos: anfotérico (A), zwitteriônico (B), não-iônico (C) e cataniônico (D).

Os fatores que podem estabilizar as espumas são freqüentemente encontrados em diversos processos industriais, como por exemplo no processamento de celulose e fermentação de açúcar para obtenção de etanol. Nestes dois casos temos ótimas condições para formação e

estabilização de espumas, pois se tratam de sistemas ricos em componentes que podem agir na tensão superficial, como proteínas e partículas, além de possuírem moléculas capazes de aumentar a viscosidade do meio, como polissacarídeos. A espuma formada, por sua vez, pode trazer grandes danos aos processos por causar derramamentos e perdas de materiais contidos no líquido a ser processado ^{9,10,11}.

Um exemplo de processo comercial em que espumas podem trazer transtornos encontra-se em lavanderias; além da espuma transbordar, tem a questão de que as centrifugas não conseguem eliminar a espuma, não permitindo então a finalização correta da limpeza das roupas ¹⁰.

Um processo muito comum em que a espuma é importante é a flotação de minérios, pois esta será responsável por manter as partículas suspensas na superfície. Porém, após este processo, será necessária a quebra da espuma.

Diante das situações citadas, pode-se perceber a importância em se evitar ou quebrar espumas. Em processos industriais, empregam-se estratégias para diminuir o volume de espuma formado por diminuição na aeração, por meio do dimensionamento dos equipamentos de forma que se consiga uma menor agitação. Um bom exemplo seriam as novas dornas de fermentação de açúcar que apresentam um diâmetro maior, diminuindo a altura de líquido que as bolhas de gás desprendido devem percorrer para alcançar a superfície. Outra forma de controle utilizada por esse tipo de usina é a manutenção da velocidade com a qual o gás é gerado no processo, ocasionando também uma aeração menos intensa. Porém, em decorrência do uso crescente de matéria prima não queimada, uma maior quantidade de matéria orgânica é introduzida no processo, formando como consequência maior volume de espuma durante a fermentação.

Uma outra forma de se controlar o volume de espuma é pela adição de agentes desestabilizadores de espuma. Aqueles que agem no sentido de evitar a formação de espuma, são chamados de *antiespumantes* e devem ser previamente dispersos no sistema. Quando se deseja destruir uma espuma já formada utiliza-se um *quebrador* ou *destruidor de espuma* ^{10,11}. Este tema será ampliado no item 1.4.

1.1. Estrutura e morfologia de espumas

Quanto à morfologia das espumas, observam-se geometrias esféricas e poliédricas (Figura 1.3) com diferentes tamanhos de bolhas que podem variar de milímetros a centímetros. Normalmente encontramos geometrias esféricas nos primeiros instantes após a formação da espuma, uma vez que se trata de uma geometria que possui a menor área superficial, acarretando um número menor de moléculas na interface e, portanto, um sistema com menor energia superficial ¹².

Figura 1.3: Geometrias de uma espuma em diferentes estágios: inicial, intermediário e avançado ¹².

Entretanto, o fato de interfaces curvas apresentarem uma diferença entre a pressão interna e externa, que é inversamente proporcional ao seu raio de curvatura (R), como descrito pela equação de Young-Laplace: $\Delta P = 2 (2\gamma / R)$, favorece que, à medida que as bolhas de ar vão se aproximando a espuma tende a ficar com suas interfaces paralelas, para minimizar essa diferença de pressão, conferindo então geometrias poliédricas à espuma ⁶.

Além de favorecer o fenômeno acima, o fato de a pressão interna de uma bolha aumentar com a diminuição de seu raio de curvatura faz com que haja sempre uma difusão de ar de bolhas pequenas para as grandes, resultando em uma espuma com bolhas cada vez maiores e mais monodispersas, como observado na figura 1.3 ¹².

Outra consequência do comportamento equacionado por Young-Laplace é a formação, no encontro de três filmes da espuma, de uma zona de baixa pressão, conhecida como Canal de Plateau. O esquema da Figura 1.4 mostra que a intersecção de três bolhas de ar resulta em uma região com interfaces curvas fazendo com que a pressão no canal seja menor que a pressão interna da bolha ^{1, 13}.

Figura 1.4: Esquema representativo do canal de Plateau.

O escoamento do líquido do filme para os canais de Plateau, causado pela pressão capilar e, o posterior escoamento pela ação da gravidade é chamado de drenagem da espuma e está relacionado com o adelgamento do filme e conseqüentemente pela aproximação das duas interfaces do mesmo, fato que pode causar o colapso da espuma caso não haja nenhum fator que estabilize a espessura desse filme. Então, quando se observa uma coluna de espuma (Figura 1.5), nota-se que à medida que ocorre a drenagem da espuma, a parte superior da coluna apresenta bolhas grandes, poliédricas, monodispersas e com filmes mais finos, enquanto na base da coluna bolhas menores, polidispersas, esféricas e com filmes mais espessos ¹⁴.

Figura 1. 5: Drenagem em uma coluna de espuma.

1.2 Fatores que estabilizam as espumas

Discutiu-se anteriormente a necessidade de haver moléculas tensoativas, que diminuem a coesão das moléculas na superfície do líquido acarretando então a diminuição do trabalho necessário para aumentar a área superficial deste, para que haja a formação de espuma. Porém, esta condição não é suficiente para que a espuma seja formada, é necessário que estas moléculas tenham uma cinética de adsorção na interface favorável, uma vez que a expansão da área superficial é muito rápida e há a necessidade de que os tensoativos se adsorvam

rapidamente na interface para que se consiga manter a mesma concentração superficial deste, evitando assim o aumento da tensão superficial do líquido, possibilitando a formação da espuma.

Logo após a formação da espuma deve-se atingir uma estabilização dinâmica desse sistema, na qual os principais fatores são: a viscosidade do líquido e a elasticidade do filme formado. Nesta fase ocorre uma intensa drenagem da espuma que pode levar a um rápido adelgaçamento do filme e a uma possível ruptura. Logo, um meio de estabilizar esta espuma é pelo aumento da viscosidade do líquido, que diminuiria a velocidade de drenagem. Um exemplo muito conhecido é a adição de glicerol em uma solução de tensoativo. Neste caso a espuma persiste por muito mais tempo devido ao retardamento da velocidade de drenagem causado pelo aumento da viscosidade da solução devido à presença de glicerol. Por outro lado, uma viscosidade muito alta do líquido, prejudica a elasticidade superficial dilatacional do filme, por prejudicar a cinética de adsorção dos tensoativos na superfície. Logo, somente a viscosidade do líquido não é suficiente para conferir estabilidade a uma espuma.

Quando há uma expansão de uma superfície (dA), o equilíbrio é perturbado e surge uma força restauradora desse equilíbrio que pode ser quantificada pelo módulo de elasticidade superficial dilatacional (E), em outras palavras, trata-se da capacidade que o filme tem de restabelecer a tensão superficial logo após uma perturbação. Esta é definida em como $E = - dy / d\ln A$, também denominado de módulo superficial de Young. Seu valor de equilíbrio é chamado de elasticidade de Gibbs e decorre do equilíbrio entre as moléculas adsorvidas na interface e aquelas presentes no interior da solução ⁶. Conseqüentemente o seu valor depende do coeficiente de difusão das moléculas do tensoativo no interior do líquido. A elasticidade também depende da difusão lateral das moléculas na própria interface, causada por gradientes

de tensão superficial no filme em decorrência de sua rápida expansão. Esse efeito é chamado de elasticidade Marangoni que se trata de um efeito dinâmico, o qual está intimamente ligado à viscosidade superficial⁴. Os dois efeitos operam na estabilidade de uma espuma.

A Figura 1.6 mostra um esboço de como seria a variação do volume de espuma em relação ao tempo para uma espuma estável.

Figura 1.6: Variação do volume de uma espuma em relação ao tempo¹⁵

No estágio I predominam os fatores estabilizadores dinâmicos discutidos acima que se correlacionam principalmente com a drenagem da espuma associada à movimentação dos filmes de espuma. À medida que ocorre a drenagem da espuma, as interfaces do filme se aproximam, a ponto de uma interagir com a outra, surgindo então uma pressão que age contra a pressão hidrostática responsável pela drenagem do líquido para o canal de Plateau, fazendo com que cesse o adelgaçamento do filme, impedindo que as interfaces se encontrem e colapsem, essa pressão é chamada de *pressão de separação (II)*, que apresenta diferentes componentes^{1, 16, 17}.

Uma delas é a $\Pi_{\text{elétr}}$, que decorre da repulsão entre duplas camadas elétricas, desenvolvidas a partir de cada uma das interfaces do filme no caso de espumas estabilizadas por tensoativos iônicos^{1, 17}. Como se sabe a parte hidrofóbica do tensoativo se orienta para fora da superfície, ou seja em direção ao ar, e a cabeça polar, no caso iônica, se orienta para dentro do filme, ou seja em direção à solução aquosa. Como cargas iguais se repelem, a partir de uma determinada distância as forças de repulsão eletrostáticas passam a ser significativas e evitam a aproximação das duas interfaces.

Ao mesmo tempo em que há uma repulsão eletrostática, as interações intermoleculares de van der Waals, dão origem a Π_{vdW} e agem de forma a desestabilizar a espuma, logo tensoativos não-iônicos geram espumas menos estáveis que os iônicos. Neste caso, discutem-se também a atuação de efeitos visco-elétricos na drenagem de espumas^{16, 18, 19}.

Outro fator que afeta o adelgamento do filme é o efeito estérico, com a correspondente componente Π_{est} , causado geralmente pela presença de polímeros ou tensoativos poliméricos no filme, causando uma barreira mecânica entre as duas interfaces. A resultante dessas três componentes envolvidas na pressão de separação é a responsável, em um determinado estágio da espuma, por cessar a drenagem, gerando um filme estável com espessura praticamente constante^{1, 20}.

O terceiro estágio representado no diagrama da Figura 1.6, trata-se do rompimento de uma espuma já estaticamente estabilizada, causado praticamente por questões mecânicas, como vibrações e choques, e pela própria evaporação do líquido contido no filme, uma vez que se trata de um sistema com grande área superficial. O quarto estágio corresponde a uma espuma residual cuja drenagem é bem mais lenta, pois há uma menor ação da gravidade no escoamento do líquido.

Resume-se este tópico relevando que no início a espuma possui um filme espesso, no qual não há interações significativas entre as interfaces; logo a espuma sofre drenagem pelos canais de Plateau por diferença de pressão e a viscosidade do líquido e a elasticidade do filme são os fatores que afetam sua estabilidade. À medida que ocorre a drenagem, há um adelgaçamento do filme e as interfaces passam a interagir de forma significativa, gerando a pressão de separação que impede a continuação do adelgaçamento do filme, cessando a drenagem, estabilizando então a espuma.

O diagrama da Figura 1.7 mostra, baseado em estudos^{4, 21}, que há duas situações onde temos uma maior pressão de separação, sendo então dois tipos de filmes que são estáveis. O filme de espuma da situação cuja espessura do filme corresponde a h_1 é denominado filme preto, a com espessura h_2 é denominado filme preto de Newton e a com espessura h temos um filme comum, o qual é estabilizado por fatores dinâmicos. Cada tipo de espuma requer certas características em suas interações interfaciais e uma espuma apresentará somente um estado estável.

Figura 1.7: Diagrama da variação da pressão de separação com a espessura do filme ^{4, 21}.

1.3 Métodos utilizados para medir a estabilidade de espumas

A medida de estabilidade de espumas pode ser realizada em condições estáticas ou dinâmicas. No primeiro caso formam-se filmes individuais sem a necessidade agitação mecânica. No segundo caso, usa-se algum tipo de agitação ou aeração para formar a espuma e mede-se em condições dinâmicas a variação de volume, seja de líquido drenado ou de espuma. A escolha de cada método vai de acordo com os fatores que se deseja avaliar.

De modo geral os métodos mais utilizados são em condições dinâmicas nos quais são avaliados os volumes de espuma e velocidade de drenagem desta. Os principais métodos utilizados são os de: Bartsch, Ross Miles e Bikerman ^{9, 10, 22}.

O método de Bartsch ^{9,10} consiste basicamente em agitar manualmente uma proveta, com uma certa quantidade de líquido, várias vezes de forma padronizada em um determinado intervalo de tempo e em seguida apoiá-la em uma superfície plana para anotar a variação de volume de líquido e espuma com o tempo (Figura 1.8). Para isso pode-se utilizar uma câmera para filmar a evolução da drenagem da espuma para que se possa ter maior precisão na medida.

Figura 1.8 Esquema do método de Bartsch.

O método de Ross Miles ^{9, 10} requer um tubo cilíndrico graduado acoplado a uma bomba que faz com que o líquido circule e caia na superfície do líquido formador de espuma com uma certa velocidade, vazão e altura, conforme ilustrado no esquema da Figura 1.9A. Neste método a espuma é gerada pela aeração causada pelo jato de líquido e mede-se a velocidade com que a espuma é gerada durante a agitação e a velocidade de quebra e drenagem da espuma depois de cessada a agitação.

O método de Bikerman^{9, 22, 23} consiste em uma coluna cilíndrica cuja base é composta por uma placa porosa e por uma entrada ar logo abaixo desta, de forma que com auxílio de uma bomba o líquido passe pela placa porosa e cause uma aeração uniforme do líquido como representado no esquema da Figura 1,9B. Neste método mede-se a velocidade com que a espuma é gerada durante o borbulhamento e a velocidade de quebra e drenagem da espuma depois de cessada a agitação. As dimensões dessas colunas podem ser variáveis, mas ficam em torno de 37 mm de raio por 700 mm de altura⁹.

Figura 1.9: Esquema do método de Ross Milles (A) e do método de Bikerman (B).

Alguns métodos estáticos utilizados para estudos de estabilidade de espuma consistem na formação de filmes individuais e a observação da forma de ruptura destes através da filmagem com uma câmera CCD^{22, 24 - 26}. A Figura 1.10 mostra alguns esquemas de armações utilizadas para formar filmes individuais, que podem ser simples (Figura 1.10 A) ou múltiplas (Figura 1.10 B), simulando o canal de Plateau.

Figura 1.10: Exemplos de células utilizadas para formação de filmes individuais ⁹.

Outro método introduzido por Schedluko ^{27, 28, 29} e constantemente atualizado é a formação de filmes em células capilares. Esses filmes são observados em um microscópio com luz monocromática e são observadas franjas de interferências que inferem, através de cálculos valores estimados da pressão de separação. O esquema da Figura 1.11 mostra um exemplo de uma célula capilar.

Figura 11: Esquema de uma célula capilar para observação de filmes finos ⁹.

1.4 Antiespumantes: Composição e mecanismos de ação

Neste trabalho está sendo enfatizado o estudo sobre antiespumantes, os quais são objetos de centenas de patentes, dentre as quais, a maioria se aplica ao processo de papel e celulose, tintas, cosméticos, biosíntese, dentre outros. Os princípios ativos normalmente citados em patentes de antiespumantes são, as siliconas, poliéteres, álcoois e ésteres graxos e sílica silanizada. Estes compostos estão, na maioria das citações, emulsificados e o uso de cada tipo de antiespumante se limita ao fato de que sua adição não deve causar alterações no processo industrial ou na reologia final do produto.

A grande maioria dos estudos publicados são relativos às siliconas³⁰⁻³² e aos poliéteres^{33, 34}, contudo a aplicação dos primeiros se torna inviável na produção de papel recoberto, uma vez que possuem alto coeficiente de espalhamento (equação 3 e 4) e elevada capacidade de adsorção, causando uma modificação na superfície do papel. Dessa forma, neste tipo de processo é desejável o emprego de outra classe de antiespumantes, como por exemplo os álcoois e ésteres graxos. Ésteres etílicos ou metílicos podem ser obtidos de óleos vegetais³⁵⁻³⁷, que constituem fontes renováveis, são biodegradáveis e também apresentam compatibilidade com a indústria alimentícia. Apesar dessa classe de compostos ser mencionada em diferentes patentes³⁴, não se encontrou na literatura estudo sistemático sobre a influência do grau de insaturação dos ésteres na ação antiespumante.

Os agentes antiespumantes são tipicamente compostos por óleos insolúveis⁹, como óleos de silicone e vegetais, ou partículas hidrofóbicas, como resinas e sílica hidrofóbica, ou mesmo a combinação dos dois tipos, proporcionando um efeito sinérgico em alguns casos. São raros estudos sistemáticos sobre formulações dessas emulsões que, a princípio, são regidas por

fatores empíricos. Logo a escolha de um determinado emulsificante não é muito fácil, pois este muitas vezes também estabiliza filmes de espuma por ser um tensoativo.

Existem alguns estudos sobre o mecanismo de ação dessas substâncias na desestabilização de espumas e o local da espuma onde ocorre esta ação é muito discutido. Alguns pesquisadores ^{5, 10} propõem que os glóbulos antiespumantes rompem o filme da espuma antes que este seja arrastado para o canal de Plateau, outros ^{38, 39} propõem que os glóbulos sejam arrastados para este canal e à medida que vão se acumulando agem de forma a quebrar o filme nesta região.

Nesses casos, o poder antiespumante e os mecanismos de desestabilização da espuma são fortemente dependentes do coeficiente de *barreira de entrada* (E), que se relaciona com a dificuldade que as partículas hidrofóbicas ou gotículas de óleos, que compõe o antiespumante, encontram para penetrar na interface ar-líquido, possibilitando assim que estes tenham alguma atividade sobre o a superfície do filme, podendo então afetar sua estabilidade ^{9, 10, 40}.

O esquema à esquerda da Figura 13 representa um glóbulo de um antiespumante na iminência de penetrar na interface do filme. Nota-se, neste caso, que existem somente dois tipos de interfaces, uma entre a solução-ar, denominada tensão superficial da solução (γ_{AS}), e outra entre o óleo e a solução, denominada tensão interfacial (γ_{AO}). Como se discutiu no início dessa dissertação podemos entender essas tensões interfaciais como energias livres superficiais. Logo, considerando este o estágio inicial da penetração da gotícula na interface do filme de espuma podemos escrever uma equação que para a energia livre superficial inicial como:

$$G_{\text{inicial}} = G_{OS} + G_{AS} \quad (1)$$

A representação à direita na Figura 1.12 esquematiza uma gotícula após sua penetração na interface ar-líquido, na qual se identifica a energia superficial entre a superfície da gotícula de óleo e o ar (γ_{AO}), como sendo o estado final deste processo. Pode-se então escrever uma equação de variação de energia livre superficial para o processo de entrada da gotícula/partícula na interface da seguinte forma:

$$\Delta_{\text{sup}}G = G_{\text{final}} - G_{\text{inicial}} = G_{AO} - G_{OS} - G_{AS} < 0 \quad (2)$$

Para que um processo seja espontâneo, a variação da energia livre deve ser negativa, ou seja, o sistema deve ir para um estado de energia menor que o inicial. Assim, a equação 2 representa a condição em que a penetração do glóbulo é espontânea.

Com essas informações define-se o coeficiente de barreira de entrada (E) como o negativo da variação da energia superficial, artifício para trabalhar com números positivos, podendo então escrever a seguinte equação:

$$E = \gamma_{AO} - \gamma_{OS} - \gamma_{AS} > 0$$

Diz-se então que o primeiro requisito para que haja ação antiespumante é que E seja maior que zero, ou seja, a penetração do glóbulo tem que ser espontânea. Caso este coeficiente seja negativo, os glóbulos podem retardar a drenagem do filme estabilizando assim a espuma, fato que ocorre com partículas hidrofílicas⁴¹.

Figura 1.12: Representação esquemática de um glóbulo penetrando na interface ar-líquido de um filme de espuma ⁹.

Uma vez que o glóbulo se encontra no filme ele pode se espalhar ou formar uma semi-gota ou lente, fato determinado pelo *coeficiente de espalhamento* (S). O mesmo raciocínio aplicado para o coeficiente de entrada (E) pode ser aplicado novamente e identificar S como o valor negativo da variação da energia livre superficial para o processo de espalhamento, conforme descrito nas equações 3 e 4:

$$\Delta_{\text{esp}}G = \gamma_{AO} - \gamma_{OS} - \gamma_{AS} < 0 \quad (3)$$

$$S = \gamma_{AW} - \gamma_{OW} - \gamma_{AO} > 0 \quad (4)$$

Se o coeficiente S for maior ou igual a zero o óleo pode se espalhar sobre a interface aquosa, podendo arrastar consigo os tensoativos localizados nesta parte do filme, formando um gradiente de pressão, que irá favorecer a ruptura do filme, caso a nova interface seja menos elástica, como esquematizado na Figura 1.13. Porém, se o coeficiente S for negativo, o óleo não terá capacidade de se espalhar e formará uma lente na superfície do filme ^{9, 10}.

Figura 1.13: Esquemas que representam, à esquerda, a penetração do glóbulo ($E > 0$), seguido de seu espalhamento ($S > 0$), e à direita, o arraste de tensoativos causando um gradiente de concentração e instabilidade da interface.

No caso em que não há o espalhamento da gotícula ($S < 0$), tem-se então a formação de semigotas na superfície do filme que podem ou não desestabilizar a espuma, fato que depende da natureza hidrofóbica da superfície da gota e da sua capacidade de deformação. Surge aqui um terceiro fator chamado de *coeficiente de formação de ponte* (B). Através de cálculos trigonométricos com ângulos de contato e assumindo que se trata de uma gota perfeitamente esférica, chega-se à equação 5, descrita a seguir, que faz uma relação entre B e as tensões interfaciais operantes no sistema^{42, 43}:

$$B = \gamma_{AS}^2 + \gamma_{OS}^2 - \gamma_{AO}^2 \quad (5)$$

Cálculos mostram^{43, 44} que quando o ângulo de contato entre a solução e a gotícula é agudo, o coeficiente B é negativo e observa-se neste caso que há a formação de uma ponte estável entre as superfícies do filme, o que gera uma barreira física diminuindo a drenagem do filme como esquematizado na Figura 1.14. Este fato é muito comum na presença de partículas hidrofílicas.

No caso em que se têm gotículas ou partículas com superfícies hidrofóbicas, ou seja, com ângulo de contato com a solução de tensoativo, obtuso, tem-se um coeficiente B positivo e a formação de uma ponte instável, uma vez que não há interação entre as duas substâncias, não havendo então uma molhabilidade na superfície da gotícula ou partícula. Neste caso dois mecanismos de ruptura são propostos: o mecanismo de *ponte-estiramento*, que ocorre quando o óleo possui uma capacidade de se deformar (Figura 1.14 F), e o *ponte-demolhamento*, que ocorre freqüentemente com partículas ou gotículas incapazes de sofrer grandes deformações (Figura 1.14 E).

Figura 1.14: esquema representativo dos diferentes mecanismos de interação de uma gotícula formadora de ponte com o filme de espuma.

Estes mecanismos propostos não levam em consideração o fato de haver adsorção da molécula tensoativa na superfície das gotículas ou partículas antiespumantes, fato que deve ser discutido na sequência deste trabalho. É muito provável, por exemplo, que a superfície da partícula hidrofóbica seja modificada, podendo inclusive ficar carregada, quando há presença de algum tensoativo iônico, pois haverá adsorção deste na partícula, fato que deve influenciar diretamente no ângulo de contato da mesma com solução e no coeficiente de barreira de entrada.

Outro fator que dificulta a previsão desses coeficientes a partir das tensões interfaciais é o fato de que as mesmas são bem diferentes no início e no equilíbrio, logo ao misturar as substâncias esses valores vão se alterando continuamente até que o equilíbrio seja atingido ⁴⁴. Com isso desenvolveu-se uma técnica que permite medir esses coeficientes independentemente das medidas de tensões interfaciais. Para medir o coeficiente de entrada, a técnica mais utilizada é a técnica de aprisionamento em filme (FTT – *film trapping technique*) ⁹, que consiste em formar um filme assimétrico, com espessura milimétrica, a partir da inserção de uma gota de antiespumante por baixo de uma solução de tensoativo e com o auxílio de um transdutor de pressão, mede-se a pressão exercida para que a gota penetre na interface ar-líquido. Para isso utiliza-se uma câmera CCD para visualizar o glóbulo no filme conforme o esquema da Figura 1.15.

Figura 1.15: Esquema da técnica FTT (*film trapping technique*) ou técnica de aprisionamento em filme. ⁹

Com essa técnica estudos mostraram ^{45, 46} que glóbulos antiespumantes formulados juntamente com partículas hidrofóbicas apresentam maior facilidade em penetrar no filme, por ser mais deformado, do que um glóbulo formado apenas com óleo ou apenas por uma partícula sólida. Este fato tem explicado a sinergia observada quando se utiliza a mistura de óleo (mineral ou vegetal) e sílica hidrofóbica (silanizada) como antiespumante.

O efeito antiespumante de partículas também tem sido estudado e constata-se que esse efeito está diretamente ligado à hidrofobicidade da superfície da partícula, que se relaciona com o ângulo de contato entre as superfícies sólida e líquida.

Como discutido anteriormente, antes de tudo é necessário que a partícula consiga penetrar no filme, o que depende de vários fatores como: tamanho, forma e agitação do meio espumante. Uma vez que se forma a ponte entre as superfícies do filme, essa partícula pode ter uma molhabilidade favorável e estabilizar a espuma por dificultar a drenagem, característica hidrofílica ($\theta < 90^\circ$), ou romper a espuma pelo mecanismo ponte-desmolhamento caso seja hidrofóbica ($\theta > 90^\circ$). A figura 1.16 esquematiza as duas possibilidades de ação de uma partícula.

Figura 1.16: Mecanismos de ação na estabilidade de um filme por uma partícula hidrofóbica (a) e por uma hidrofílica (b).

1.5 Controle de espuma na fermentação de açúcar para obtenção de álcool

Um dos processos industriais que possuem grandes problemas com espuma é a fermentação de açúcar. O mosto, que é composto basicamente por caldo de cana, mel e água, é muito rico em moléculas que podem agir como tensoativos como proteínas e ácidos graxos. Quando se junta este mosto ao fermento, formando o vinho, tem-se um meio ainda mais rico em tensoativos, pois as leveduras mortas liberam grandes quantidades de proteínas e aminoácidos no meio. Este meio torna-se então muito propício para formação de espuma, à medida que começa o borbulhamento devido ao dióxido de carbono proveniente da fermentação. O que se observa em usinas, é que a estabilidade da espuma varia muito durante o período de safra, chegando a ponto de passar de uma espuma controlada sem antiespumante

a uma espuma que só se controla com grandes quantidades de antiespumante. Esse fato é consequência de algumas substâncias que somente são geradas em quantidades significativas quando ocorre algum fato não esperado no processo, como por exemplo, a contaminação por bactérias e troca natural do fermento.

Dois dos principais vilões observados em visitas em usinas são a dextrana e o glicerol, sendo o primeiro resultado do metabolismo microbiano na cana ainda no campo e o último pelo metabolismo da levedura. Essas substâncias aumentam significativamente a viscosidade do meio estabilizando cineticamente a espuma por meio do retardamento da drenagem.

Outro fator, talvez o mais importante, observado em usinas é a contaminação por leveduras provenientes do campo, cuja principal característica é uma grande capacidade de se agruparem formando flocos. Neste caso observa-se que essas leveduras formam um biofilme sob o filme da espuma de forma a torná-lo mais resistente.

Um fato que atualmente não é muito observado, mas, em um futuro iminente fará parte da rotina de usinas é a chegada de cana crua que traz consigo muito amido, que por sua vez, aumenta significativamente a viscosidade do meio, aumentando a estabilidade da espuma.

O que se utiliza atualmente são emulsões de óleos minerais e sílica silanizada, sendo os principais óleos os poliéteres e siliconas. Com a abertura do mercado internacional, há uma maior exigência quanto a questões ambientais, o que leva os produtores de antiespumantes a buscarem alternativas de produtos biodegradáveis, uma vez que o antiespumante usado aqui vai para o campo junto com a vinhaça.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Este trabalho tem como objetivo geral estudar a ação antiespumante de ésteres derivados de óleos vegetais e propor formulações simples de emulsões antiespumantes.

2.2 Objetivos Específicos:

- 1) Caracterizar ésteres derivados de óleos vegetais quanto à sua composição química.
- 2) Comparar as drenagens, espumabilidades e estabilidades de espumas preparadas com diferentes soluções espumantes: SDS, OTS, melão/fermento.
- 3) Verificar o efeito de partículas de sílica hidrofóbicas na ação antiespumante dos ésteres de óleos vegetais.
- 4) Estudar a adsorção de tensoativos sobre as partículas de sílica hidrofóbica.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação de espumas modelos para aplicação de antiespumantes

Três soluções espumantes foram utilizadas para as medidas de espumabilidade, drenagem e estabilidade da espuma formada: a) solução aquosa 5,0 mM de dodecil sulfato de sódio (SDS) (SIGMA com 99,0 % de pureza); b) solução aquosa 5,0 mM de dioctilsulfocinato de sódio (AOT) (SIGMA com 99,0 % de pureza) e c) mistura correspondente a uma simulação do processo de fermentação em usinas para produção de álcool, para isso uma mistura com 25% em massa de melaço, fornecida por uma usina, foi preparada em água destilada e em seguida acidificada com ácido clorídrico até pH 2,0 e aquecida a 35,0 °C; condições ótimas para fermentação. Outra mistura com 30 % em massa de fermento biológico foi preparada em água e foi aquecida até 35,0°C, em seguida uma foi vertida sobre a outra e permaneceu sob agitação por 10 minutos.

3.2 Reação de transesterificação

A reação de transesterificação foi realizada em um balão de 250 mL, provido de agitação magnética e de um banho com água aquecida. O sistema permaneceu a 50 °C e então 100 mL de óleo neutro de soja foram adicionados. Quando o sistema atingiu 45 °C, a solução de 1,5 L de etanol anidro e 15 g do catalisador NaOH foram adicionadas, estabelecendo-se este momento como sendo o tempo zero da reação. O tempo de reação foi 5 minutos, pois neste tempo foi constatada a conversão completa de ésteres pelo escurecimento brusco da mistura, seguida de retorno à coloração inicial da mistura. Após o término da reação, 12 g de glicerina

P.A. foram adicionados para acelerar a formação da fase inferior. Isso resultou na formação de uma fase superior correspondente aos ésteres etílicos e uma fase inferior contendo a glicerina, formada pela reação e adicionada, o excesso de etanol e o hidróxido de sódio que não reagiu ¹⁸.

Depois de separadas as fases, o éster foi lavado três vezes com 30 mL de uma solução de HCl (0,5 %) a 80 °C. Com isso removeu-se o excesso do catalisador e o excesso de álcool não reagido. Como o objetivo é preparar uma emulsão óleo em água, não foi feito o tratamento para retirar os traços de água para todo material obtido, mas sim para uma pequena alíquota que foi utilizada para análises de infravermelho (Prof. Dr. Herenilton Paulino) e GC-MS (FCFRP/USP). Para isso essa alíquota foi colocada sob vácuo em um dessecador contendo pentóxido de fósforo por vinte e quatro horas

3.3 Preparação das emulsões

As emulsões foram obtidas pelo método de emulsificação por inversão de fases (EPI). Empregou-se um mistura dos tensoativos: Brij 72 (*steareth-2*, correspondente a um *éter estearílico etoxilado - 20 EO*, $C_{18}H_{37}(EO)_{20}OH$) e Unitol C-100 (álcool cetílico etoxilado – 10 unidades de óxido de etileno (EO) – Oxiteno, Brasil). O primeiro é insolúvel em água e apresenta EHL de 5,3 e o segundo é solúvel em água, com EHL de 12,9. As porcentagens em massa utilizadas foram respectivamente 77,63% e 22,37%, a quantidade total de tensoativos foi mantida constante em 5,0 % p/p, resultando em um valor de balanço hidrofílico/lipofílico (EHL) de 7,0. A mistura dos tensoativos foi solubilizada na fase oleosa (éster etílico 10 % p/p). As fases aquosa (85 % p/p) e oleosa (15 % p/p) foram aquecidas separadamente em tubos

de ensaios à temperatura de 70 °C e em seguida a primeira foi vertida lentamente sobre a segunda sob agitação constante em um agitador tipo vórtex (Phoenix mod. AP 56, Araraquara-SP) até que a emulsão atingisse a temperatura ambiente. A emulsão obtida permaneceu macroscopicamente estável à temperatura ambiente por semanas e foi rotulada como ANT.

3.4 Medidas de drenagem da espuma – Método de Bartsch

Como soluções espumantes foram utilizadas uma solução de SDS 10,0 mM e a mesma na presença de partículas coloidais, 100 ppm, de sulfato de bário e carbonato de cálcio. As mesmas soluções foram preparadas com a adição de 0,05% em massa da emulsão antiespumante preparada com éster etílico derivado do óleo de soja.

Para formar e medir a drenagem das espumas, foram adicionados 30,0 mL de solução espumante em uma proveta de 100,0 mL e agitou-se manualmente por dez segundos, de forma que praticamente todo líquido ficasse na forma de espuma, o instante em que foi cessada a agitação foi assumido o tempo inicial e começou-se a filmagem do cilindro com auxílio de câmera digital (Sony, Cyber-shot, 5 Mpixels) que só foi desligada após 1 minuto (quando o nível do líquido na proveta permaneceu constante). Este procedimento foi realizado três vezes para cada uma das soluções preparadas, para isso o tempo, a velocidade e o modo de agitação foram padronizados. Foram feitos então gráficos que relacionam o volume drenado com tempo de vida da espuma.

Foi também estudado o efeito da quantidade de antiespumante adicionada à solução espumante, para isso o procedimento para filmagem descrito acima foi repetido para soluções de SDS 10,0 mM juntamente com 0,5, 1,0 e 2,0 % em massa da emulsão antiespumante.

3.5 Medidas de espumabilidade, drenagem e estabilidade da espuma – Método de Bikerman

Para realização do teste de Bikerman, foi utilizada uma coluna cilíndrica de vidro com 720 mm de comprimento e 38,64 mm de diâmetro de base. Uma placa porosa foi fixada na base desta coluna e por baixo desta foi conectada uma mangueira ligada a um compressor de ar (Inalar) de forma a promover o borbulhamento do líquido dentro da coluna. Uma escala com papel milimetrado plastificado foi colada à coluna e utilizada para fazer as leituras de volumes de líquido e espuma na coluna, que também neste método foram obtidos por filmagem das espumas sob teste. Foram adicionadas na coluna 100,0 mL das misturas espumantes, com e sem substâncias antiespumantes e borbulhou-se por intervalos de tempo iguais, sendo vinte segundos para soluções com tensoativos e 50 segundos para mistura de mel e fermento. Para as diferentes misturas foram medidas a velocidade de formação da espuma, a drenagem e a velocidade de quebra da espuma. Os resultados foram expostos em gráficos.

3.6 Medidas de tensão superficial

As medidas de tensão superficiais realizadas neste trabalho foram realizadas pelo método da análise de forma de uma gota pendente, técnica cujo princípio consiste em formar uma gota na extremidade de um capilar (agulha) e registrar o seu perfil quando a mesma se encontra equilibrada por forças gravitacionais e ação da tensão superficial. A imagem da gota é filmada por uma câmera CCD que envia seu perfil para um software. Nesta etapa são realizados cálculos relacionados com a equação de Young Laplace¹⁴, as dimensões da gota e a pressão hidrostática gerada pela altura de líquido na gota. Com isso o equipamento (Tensiômetro/Goniômetro mod. OCA 20-Dataphysics, Alemanha) fornece de maneira direta o valor da tensão superficial do líquido.

3.7 Medidas de tamanho de partículas

Para medir o tamanho médio das partículas de sílica silanizada e das gotículas das emulsões, foi utilizada a técnica de espalhamento de luz dinâmico. A técnica consiste em obter a curva de correlação entre as intensidades de luz que chegam ao detector em função da janela de tempo utilizada. Esta curva permite o cálculo da curva de distribuição dos coeficientes de difusão (D) dos centros espalhadores (partículas) e, por meio da aplicação da equação de Stokes-Einstein, considerando as partículas como esféricas, obtêm-se curvas de distribuição de diâmetros (d) esférico equivalente das partículas, das quais obtêm-se os valores médios de tamanho^{14, 47}. Foi usado o equipamento, ZetaSizer 5000 HSA, Malvern, Inglaterra com um laser de He-Ne de 10 mW, emitindo em 633 nm e a detecção feita em ângulo fixo de 90°.

4. Resultados e Discussões

4.1 Preparação do éster etílico derivado de óleo de soja

O primeiro derivado de óleo vegetal estudado foi o éster etílico obtido pela transesterificação do óleo de soja, conforme o esquema a baixo.

Figura 2.1: Reação de transesterificação de um triglicerídeo, onde R_1 , R_2 e R_3 são as cadeias carbônicas longas podendo conter ou não insaturações.

Um detalhe importante desta reação é a competição com a reação de saponificação, para isso tomou-se muito cuidado para que não houvesse água no meio reacional, fazendo-se uso de tubo secante e reagentes anidros. Como tratamos de uma reação de substituição nucleofílica, em que o grupo -OH do etanol ataca a carbonila, que possui uma densidade de carga positiva devido à alta eletronegatividade do oxigênio, a água, que também é um nucleófilo, também realiza o ataque à carbonila, formando um ácido graxo que, em meio básico, se transforma em um sal que chamamos de sabão. O hidróxido também reage formando sabão, porém foi utilizado em quantidades catalíticas, não sendo o responsável pela formação do sabão, que não foi completamente evitada, fato que pode ser atribuído à presença de ácidos graxos livres no óleo de soja. Como o objetivo do trabalho não é estudar essa reação, que já é extremamente estudada para obtenção de biocombustíveis, admitiu-se bom o rendimento da reação de 80%, uma vez que foi obtida uma quantidade suficiente

para realização dos testes. A análise de GC-MS, Tabela 1, mostrou a presença de uma mistura de ésteres sendo o derivado do ácido linoleico, com duas insaturações, o principal constituinte correspondendo 48% da massa total obtida. Denominou-se esta mistura de ésteres como insaturada.

Para comparações foram obtidos mais dois ésteres, derivados de sebo animal, cedido pelo prof. Dr. Miguel Dabdoub Paz, e outro derivado de óleo de babaçu, cedido pelo Prof. Dr. Antonio Carlos da Silva Ramos, UFMA. O primeiro éster é considerado saturado e o segundo com grau de saturação intermediário entre o derivado de soja e o de sebo, cujas análises de GC-MS estão representadas nas Tabelas 2 e 3, respectivamente.

Tabela 1: Composição do Éster etílico de soja, obtida a partir de análise por CG-MS.

Pico	R.Time	% Área	Fórmula
1	8.911	0.10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{Et}$
2	11.224	13.19	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{Et}$
4	12.981	0.07	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CO}_2\text{Et}$
5	15.000	27.21	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{Et}$
6	15.106	1.79	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{Et}$
7	15.389	47.57	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{CH}:(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{Et}$
8	15.503	0.70	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{Et}$
9	15.633	0.58	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{Et}$
10	15.868	6.19	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{Et}$
11	16.189	0.85	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{Et}$
12	18.648	0.68	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CO}_2\text{Et}$

Tabela 2: Composição do éster etílico de sebo, obtida a partir de análise por CG-MS.

Pico	R.Time	% Área	Fórmula
2	10,39	9,96	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{Et}$
3	10,76	6,02	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CO}_2\text{Et}$
4	13,4	3,20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{Et}$
5	13,78	20,10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{Et}$
8	14,37	10,87	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{CH}:(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{Et}$
10	14,70	23,01	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{Et}$
11	14,70	23,01	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{Et}$
12	15,61	12,3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CO}_2\text{Et}$

Tabela 3: Composição do éster etílico de babaçu, obtida a partir de análise por CG-MS.

Pico	R.Time	% Área	Fórmula
1	5,09	4,54	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{Et}$
2	6,40	5,08	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{Et}$
4	7,59	48,15	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{Et}$
5	8,94	17,45	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{Et}$
7	10,87	9,65	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{Et}$
8	14,04	3,92	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{Et}$
9	14,42	6,90	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{Et}$
10	15,38	0,94	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{Et}$
11	16,27	0,73	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{Et}$
12	21,65	1,02	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CO}_2\text{Et}$

4.2 Preparo das emulsões

A porcentagem aproximada de sólidos em emulsões antiespumantes comerciais sugere que a massa do princípio ativo (éster) mais os tensoativos e outros aditivos, que possivelmente são adicionados para estabilidade da emulsão, correspondam a 15 por cento em massa, logo as emulsões dos ésteres foram preparadas de forma a obter esta porcentagem em massa de sólidos.

Em um sistema simples de emulsão, podem existir dois tipos de emulsão: uma em que a fase aquosa está dispersa na fase orgânica (A/O) e outra onde a fase orgânica está

dispersa na fase aquosa (O/A). Esta última é de interesse do trabalho, uma vez que há necessidade das gotículas de emulsão na interface da espuma para que haja a ação antiespumante. O tipo de emulsão formada depende da quantidade de cada fase presente no sistema e da natureza do agente emulsificante, de forma que a fase na qual o tensoativo é mais solúvel tornar-se-á a fase externa da emulsão⁴⁸

Ficou estipulado o objetivo de se obter emulsões semelhantes às comerciais para fins comparativos, logo foram utilizados 10 % em peso, de éster, e 5 % em peso, de tensoativos, fixando uma massa relativa de fase orgânica de 15 %. Com um parâmetro fixado, variou-se o outro, a composição do emulsificante. Para tanto foram utilizados dois tensoativos: um com caráter mais hidrofílico (Unitol C/100, EHL=12,9) e outro lipofílico (Brij 72, EHL=5,3), onde EHL é uma escala de balanço hidrofílico-lipofílico, cujos extremos são o ácido oléico (EHL=1) e o oleato de sódio (EHL=20).

O valor de EHL de uma mistura de tensoativos é dado pela média ponderada entre a fração em massa de cada tensoativo e seu respectivo EHL. Dentre as misturas testadas, com valores de EHL entre 5 e 9, aquela que resultou em um valor de EHL de 7,0 com proporções em massa de 77,63% e 22,37% para Unitol C/100 e Brij 72, respectivamente, forneceu a emulsão com maior estabilidade, permanecendo estável por várias semanas.

As emulsões foram preparadas pelo método de emulsificação por inversão de fase, na qual a fase aquosa é vertida lentamente sobre a oleosa sob agitação, cuja variação de intensidade proporciona emulsões com diferentes tamanhos de glóbulos, logo foi possível obter emulsões com diferentes tamanhos de gotículas. Após a adição de certo volume (ponto de inversão), a emulsão passa de A/O para O/A e passa a ser estabilizada pela mistura dos tensoativos.

4.3 Medidas da drenagem da espuma –Método de Bartsch

Os primeiros testes realizados para caracterizar as espumas e a ação antiespumante foram pelo método de Bartsch , que é mais simples e não exige aparatos específicos, porém não foi possível obter informações sobre o volume da espuma, pois a agitação manual não permitiu sua visualização devido a espuma formada não se distribuir de forma uniforme na proveta. O primeiro estudo realizado, com o intuito de obter espumas que simulassem a presença de pigmentos juntamente com o sistema tensoativo, foi sobre o efeito de partículas de carbonato de cálcio e sulfato de bário na drenagem da espuma formada pela solução de SDS 10,0 mM.

Figura 2.2: Volume drenado de espuma formada por SDS com adição de partículas em relação ao tempo.

Nota-se na Figura 2.2 que as partículas *por si* não desestabilizam a espuma, sugerindo que as mesmas tenham principalmente natureza hidrofílica. Por outro lado, também não foi notado um aumento significativo na estabilidade da espuma, o que eventualmente pode ocorrer em determinados casos. Sugerem-se outros fatores, além da

característica hidrofílica, que podem afetar a ação da partícula no filme, que são: a geometria da partícula e a quantidade de energia (agitação) necessária para que estas fiquem no filme da espuma. Os dois fatores podem influenciar diretamente no coeficiente de barreira de entrada, ou seja, a forma da partícula e o ângulo que ela entra em contato com a superfície do filme e podem permitir que esta penetre, com maior ou menor facilidade, na superfície do filme da espuma para que possa exercer alguma atividade; Porém nesses casos há necessidade de agitação para que essas partículas sejam levadas para a superfície do filme.

A ação da emulsão antiespumante preparada a partir do derivado do óleo de soja, está demonstrada na Figura 2.3. Nota-se que a drenagem das espumas na presença do antiespumante ocorreu numa proporção maior quando partículas estão presentes. Desta forma, sugere-se que outros tipos de partículas devam ser estudados, inclusive com relação à forma e granulometria.

Figura 2.3: Volume drenado em função do tempo de espumas estabilizadas com SDS, com e sem adição de partículas, na presença de ANT (1%).

Figura 2.4: Comparação dos volumes drenados de espumas estabilizadas com SDS + BaSO₄, com e sem a adição de ANT.

Para melhor visualizar o efeito do antiespumante sobre espumas preparadas na presença de sulfato de bário, a Figura 2.5 compara as curvas obtidas com e sem a adição da emulsão. Observa-se que para tempos longos a drenagem na presença e ausência de antiespumante se dá da mesma forma, porém, nos estágios iniciais (até 7 s) ocorre um aumento da drenagem das espumas na presença do antiespumante, o que indica que possa haver adsorção desta nas gotículas da emulsão. Essa adsorção pode causar uma deformação da gotícula, de modo a favorecer a penetração desta na superfície do filme para que possa ocorrer a ação do antiespumante.

De uma forma geral constata-se que o efeito do antiespumante, para esse tipo de solução com alto poder espumante não é muito significativo, quando comparamos os resultados obtidos usando-se a mesma solução na ausência e na presença de 1% em peso do

antiespumante. Admitiu-se então que os tensoativos utilizados para preparar a emulsão poderiam contribuir para a estabilização da espuma, portanto os próximos testes foram realizados com os ésteres não pré-emulsificados.

Nos casos estudados até então, foi utilizada uma concentração de SDS (10 mM) acima da CMC (8 mM), o que sugere ser, uma solução de alto poder espumante. As micelas formadas pelo excesso de SDS podem solubilizar uma parte das gotículas da emulsão, inativando o antiespumante ou diminuindo seu efeito, como proposto por Garrett¹⁰.

A Figura 2.5 mostra que mesmo com o aumento da quantidade de antiespumante, de 0,5 a 2 %, a ação deste ainda continua ineficiente, porém com um pequeno aumento na sua ação.

Figura 2.5: Volumes drenados, em função do tempo, de espumas preparadas com diferentes soluções espumantes + ANT (0,5; 1,0; 2,0 %).

Baseando-se em alguns estudos ^{9, 10} sobre mecanismos de ação dos antiespumantes e na possibilidade de solubilização do óleo da emulsão pelas micelas, pode-se assumir que não é esperado um efeito muito grande quando se utiliza apenas o óleo como agente antiespumante. Nota-se pelos trabalhos publicados que a ação de óleos só se torna efetiva na presença de partículas hidrofóbicas, onde pode haver um efeito sinérgico.

4.4 Estudos da ação antiespumante de ésteres graxos com diferentes graus de insaturação

A utilização do método de Bikerman possibilitou estudar não só a drenagem da espuma, mas também a espumabilidade e velocidade de quebra da espuma, formada por soluções de SDS 5,0 mM e AOT 2,5 mM, e averiguar o efeito causado nesses fatores pela adição de pequenas quantidades de diferentes ésteres etílicos. Escolheu-se neste momento trabalhar com uma solução de tensoativo abaixo da sua concentração micelar crítica, para minimizar o efeito de solubilização das gotículas do óleo pelas micelas. Como antiespumantes foram utilizados os ésteres derivados de soja, babaçu e sebo, sendo esta a ordem decrescente do teor de insaturação. Os resultados obtidos da drenagem, espumabilidade e estabilidade da espuma estão dispostos na Figura 2.6. Nota-se pelos gráficos de drenagem e espumabilidade que a solução de SDS possui um poder espumante maior que a solução de AOT, o que causou comportamentos diferentes quando foram adicionados os diferentes agentes antiespumantes.

Drenagem

Espumabilidade

Estabilidade

Figura 2.6: Drenagem, espumabilidade e estabilidade da espuma formada por soluções 5,0 mM de:

- ; —◇— SDS (esquerda) e AOT (direita) com adição de: —●— 0,5% de éster de soja;
- ▲— 0,5% éster de babaçu; —▼— 0,5 % de éster de sebo; —◆— 0,025 % de sílica
- +— 0,5 % de éster de soja + Si (95/5); —x— 0,5 % de éster de babaçu + Si (95/5);
- *— 0,5 % de éster de sebo + Si (95/5)

Nos dois primeiros gráficos da figura 2.6, referentes à drenagem da solução de SDS (esquerda) e AOT (direita), nota-se um efeito pouco pronunciado dos ésteres na velocidade de drenagem do líquido da espuma, porém com um destaque para o éster de soja, que em ambos os casos foi o mais eficaz dos ésteres testados como agente desestabilizador da espuma, observando o efeito mais pronunciado na solução com menor poder espumante, a de AOT. Nestes gráficos fica nítida também uma sinergia quando é utilizada uma mistura de sílica e éster em proporções em massa de 5/95 respectivamente, sendo o efeito na solução de AOT mais significativo, caso em que praticamente todo líquido da espuma é drenado em um tempo da ordem de 10 s. Não foi possível, por este experimento, notar diferença significativa no efeito na drenagem da espuma com relação ao grau de insaturação dos ésteres na presença da sílica.

Quanto à espumabilidade dos vários sistemas estudados, notamos um efeito antiespumante dos ésteres graxos somente quando aplicado à solução de AOT, sendo os ésteres mais saturados os mais eficazes para evitar a formação da espuma. No caso de SDS, a mistura espumou como se não houvesse a presença dos ésteres, porém com a presença de sílica hidrofóbica observou-se um efeito muito significativo no combate à formação de espuma.

Uma diferença notável nos gráficos de espumabilidade é a ação da sílica com maior eficácia na prevenção da espuma formada por SDS do que na formada por AOT. Será discutido posteriormente que a cinética de adsorção do tensoativo sobre a superfície da partícula pode influenciar a ação das partículas na espuma.

Nota-se também nos gráficos de espumabilidade da Fig. 2.6 uma sinergia quando se utiliza a mistura de éster / sílica (95/5), porém, mais uma vez não foi possível correlacionar

as diferenças de ação observadas com o grau de saturação dos ésteres utilizados na presença de sílica.

Os últimos dois gráficos na Figura 2.6 ilustram as variações de volume das espumas, determinadas pelo método de Bikerman, com o tempo de vida das mesmas. Nota-se que apesar de as soluções de SDS e AOT possuírem poderes espumantes bem diferentes, as estabilidades das espumas formadas, comparadas em termos dos volumes residuais de espuma, não são muito diferentes. Ainda assim, a sílica hidrofóbica continua agindo melhor na desestabilização da espuma estabilizada com SDS, sugerindo algum outro fator, como o fenômeno de adsorção, como responsável pela diferença, fato que merece estudos complementares para que seja possível compreender melhor o mecanismo de ação antiespumante nesses casos.

Quanto ao efeito dos ésteres, nota-se que os derivados de soja e sebo se alternam quanto à velocidade de quebra das espumas estabilizadas com SDS e com AOT, o que dificulta mais uma vez estabelecer uma relação de eficiência com o grau de insaturação.

Nota-se também por estes gráficos de estabilidade, que a sinergia mais uma vez é bem nítida, sendo que praticamente toda a espuma é quebrada em segundos quando éster e sílica são usados conjuntamente, levando minutos para os demais casos em que os princípios ativos são usados isoladamente. A causa dessa sinergia é atribuída na literatura⁹ à deformação das gotículas de óleo (antiespumante), causada pelas presenças das partículas sólidas dentro e na superfície destas. Essa deformação facilitaria a penetração desse glóbulo no filme, diminuindo então a energia necessária para este processo, diminuindo dessa forma a barreira de entrada.

4.5 Avaliação da reprodução da morfologia das espumas geradas pelo método de Bikerman

Sabe-se que a distribuição de tamanhos das células de espuma tem influência na drenagem e estabilidade das mesmas^{9,10}. Devido a isto existem métodos de preparação de espumas praticamente monodispersas, o que não corresponde ao método de Bikerman empregado nesta tese. Além disso, o tamanho das células pode também depender da própria composição da solução usada para preparar a espuma. Para analisar se as diferenças observadas poderiam estar relacionadas às diferenças de diâmetros das bolhas e avaliar se o método utilizado estava gerando o mesmo tipo de espuma, fotografaram-se as espumas recém preparadas (20 s) e após 20 minutos de sua preparação e situadas no meio da coluna. A Figura 7 mostra alguns desses resultados. Em primeiro lugar, pudemos atestar uma razoável reprodutibilidade do tipo de espuma preparada, o que indica que o método utilizado reproduz bem a morfologia da espuma, fato que, se não comprovado, dificultaria a comparação dos resultados por ser mais uma variável do sistema. Além disso, a comparação entre as espumas preparadas na presença e ausência de sílica mostra uma grande semelhança entre si, sendo a espuma preparada na presença conjunta de éster e sílica apresenta um tamanho médio de bolhas ligeiramente menor. Sendo espumas formadas por diâmetros menores mais estáveis, pois se encontram em um estágio menos avançado de drenagem, concluímos que o parâmetro distribuição de tamanho de bolhas não é um fator determinante nas diferenças observadas, pois nesse caso a espuma mostrou-se menos estável que nos dois outros.

Tempo: 20 s

Tempo: 5 min

(SDS)

(SDS + Silica)

(SDS + éster)

Figura 2.7: fotos no meio de colunas de espuma formada por uma solução de SDS 5,0 mM recém preparada (20 s) e após 20 minutos de sua preparação.

4.6 Aplicação dos ésteres antiespumante em mosto de usina de álcool

Através do método de Bikerman foi possível estudar a ação dos antiespumantes, de forma análoga à do item 4.4, porém utilizando uma mistura espumante que simula as condições encontradas para fermentação de mosto por leveduras em usinas de álcool. As medidas de drenagem, espumabilidade e estabilidade estão representadas pelos gráficos A, B e C na Figura 2.8.

Figura 2.8: Drenagem (A), espumabilidade (B) e estabilidade (C) de uma espuma formada por:

—■— melão de cana e fermento biológico; com adição de: —●— 0,5 % de éster de soja;
 —▲— 0,5% de éster de babaçu, —▼— 0,5 % de éster de sebo; —◆— 0,025 % de Silica
 hidrofóbica; —+— 0,5 % de éster de soja + Si (95/5); —x— 0,5 % de éster de babaçu + Si
 (95/5); —*— 0,5 % de éster de sebo + Si (95/5);

Nota-se nos gráficos da Figura 2.8, efeitos diferentes dos que foram observados nos experimentos com tensoativos aniônicos, como praticamente o desaparecimento da sinergia que ocorria com a sílica e os ésteres utilizados conjuntamente. Fica evidente nessa figura que os ésteres por si só são tão eficientes na prevenção e destruição de espuma quanto nos casos em que são utilizados em conjunto com a sílica, fato não observado nos sistemas relatados na literatura. O efeito da sílica sobre a drenagem e estabilidade foi discreto e condizente com resultados descritos na literatura^{9,10}.

Figura 2.9: Gráficos de drenagem (A), espumabilidade (B) e estabilidade (C) em escalas expandidas de uma espuma formada por:

—■— melão de cana e fermento biológico; com adição de: —●— 0,5 % de éster de soja; —▲— 0,5% de éster de babaçu, —▼— 0,5 % de éster de sebo; —◆— 0,025 % de Silica hidrofóbica; —+— 0,5 % de éster de soja + Si (95/5); —x— 0,5 % de éster de babaçu + Si (95/5); —*— 0,5 % de éster de sebo + Si (95/5);

A figura 2.9 mostra ampliações de trechos dos gráficos da figura 2.8, os quais nos permite visualizar que o efeito dos ésteres sobre a velocidade de drenagem das espumas segue a ordem crescente: soja < babaçu < sebo., quando utilizados sozinhos como antiespumantes, já na presença de sílica não há nenhuma diferença entre o três. Quanto à espumabilidade observa-se um tendência em se obter um volume menor de espuma quando utilizou-se o éster de sebo e maior quando utilizou-se o éster de babaçu, sendo o derivado de soja o responsável por um efeito intermediário. Observa-se também no gráfico de espumabilidade que o éster de sebo combinado com a sílica hidrofóbica tem uma ação antiespumante diferenciada dos demais, levantando uma hipótese de que ésteres saturados podem apresentar melhor efeito antiespumante. Com respeito á quebra da espuma, deve-se ressaltar que fica mais nítida a não existência da sinergia do efeito de ésteres e sílica hidrofóbica, uma vez que os ésteres sozinhos diminuíram mais o volume de espuma que quando usado juntamente com este tipo de partícula.

Um fato que poderia justificar a diferença de eficiência dos ésteres sobre as espumas estabilizadas com esse sistema e com as soluções de tensoativos é a provável presença de outras partículas hidrofóbicas no mosto que teriam a mesma função que a sílica hidrofóbica. O *prof. Boris Stambuck* (da Universidade Federal da Santa Catarina) em conjunto com a Fermentec, empresa do setor sucroalcooleiro, está realizando estudos sobre as hidrofobicidade da membrana de algumas linhagens de levedura que tendem a se aglomerar e formar flocos, um tipo de partícula que poderia influenciar diretamente na estabilidade das espumas. Além disso é possível que essas leveduras floclantes possuam características de formar biofilmes que estabilizam de forma muito significativa a espuma gerada na fermentação, fato que é observado no cotidiano de usinas.

4.7 Estudo da atividade antiespumante de emulsões de ésteres etílicos derivados do óleo de soja com diferentes tamanhos de gotículas, frente a espumas estabilizadas com solução de SDS 5,0 mM.

Neste estudo, prepararam-se várias emulsões do derivado etílico do éster de soja na presença ou não de sílica silanizada, variando a intensidade e o tempo de agitação e fixando todos os outros parâmetros de preparo. Denominou-se emulsão 1 , emulsão 2 ,e emulsão 3 aquelas que foram preparadas sem a presença de sílica silanizada, sendo que a intensidade de agitação foi, respectivamente: *branda* (5 minutos de agitação magnética), *intermediária* (10 minutos em Ultraturrax[®] a 10000 rpm) e *severa* (10 minutos em Ultraturrax[®] a 30000 rpm). Quanto às emulsões 1S, 2S e 3S, foram preparadas na presença de sílica silanizada (5 % em massa), também em ordem crescente de intensidade de agitação, como descrito anteriormente. Esses diferentes graus de agitação possibilitaram obter emulsões com diferentes distribuições de tamanho de partículas ou gotículas, as quais foram determinadas por espalhamento dinâmico de luz, cujos valores médios são 2600 nm, 1900nm e 1200 nm, em ordem crescente de intensidade de agitação, quanto maior a agitação mais energia temos para expandir a área interfacial, diminuindo assim o tamanho das gotículas.

Avaliou-se, pelo método de Bikerman, a drenagem, a espumabilidade e a estabilidade da espuma formada por uma solução de SDS 5,0 mM, com adição de 1 % em massa das diferentes emulsões preparadas. Os resultados estão na Figura 2.10.

Figura 2.10: Drenagem (A), espumabilidade (B) e estabilidade (C) de uma espuma formada por:
 —■— SDS 5,0 mM; com adição de 1% de —●— emulsão 1; —▲— emulsão 2; —▼— emulsão 3;
 —◆— emulsão 1s —+— emulsão 2s e —X— emulsão 3s

Nota-se, pela Figura 2.10 A, que a drenagem da espuma na presença todas as emulsões preparadas é característica de uma ação antiespumante, porém, principalmente pela Figura 2.10 C percebe-se que a emulsão 2 e a emulsão 3 estabilizaram a espuma, uma vez que nesses casos os volumes residuais de espuma após 2 minutos é maior que aquele obtido na ausência de antiespumante. Esse fenômeno indica mais uma vez que não se deve estudar estabilidade de espuma somente pela drenagem desta, mas sim como está sendo tratada neste trabalho.

Nota-se que a emulsão 1 possui uma maior ação antiespumante e tamanho de gotícula consideravelmente maior que as emulsões 1 e 2, mostrando que o tamanho das gotículas da emulsão interfere na desestabilização das espumas.

Não é esperando que as gotículas de óleo estabilizem a espuma como observado no gráfico 2.10 C para as emulsões 2 e 3, logo temos um indicativo que os tensoativos utilizados no preparo das emulsões estejam estabilizando a espuma, fato que é comprovado no item 4.8.

Quanto às emulsões na presença de sílica, mesmo com o mesmo procedimento de agitação, não se conseguiu obter diferenças nos tamanhos médios das gotículas, e, de fato, todas as três apresentaram resultados semelhantes quanto à sua ação antiespumante.

4.8 Comparação entre a ação antiespumante do éster etílico de soja emulsificado, não emulsificado e de emulsões antiespumantes comerciais, frente a espumas estabilizadas por SDS 5,0 mM.

A Figura 2.11 mostra um estudo comparativo entre a ação de formulações comerciais com as de éster etílico derivado de soja emulsificado e não emulsificado. A porcentagem de óleo utilizada em todas as emulsões preparadas neste trabalho foi de 10 % em massa, como a utilizada na maior parte do antiespumantes comerciais. Logo para trabalhar com a mesma quantidade do éster utilizou-se 0,1 % em massa de éster etílico não emulsificado e 1,0 % em massa das emulsões correspondentes.

Figura 2.11: Drenagem (A), espumabilidade (B) e estabilidade (C) de uma espuma formada por: —■— SDS 5,0 mM; com adição de: —●— 1 % de emulsão 1; —▲— 0,1 % de éster derivado de soja; —▼— 0,1 % de éster derivado de soja + Silica silanizada (95/5); —◆— emulsão 1s; —+— antiespu_mante comercial 1 —X— antiespumante comercial 2

Observa-se pela Figura 2.11 que em todos os gráficos a ação antiespumante do éster de soja não emulsificado é maior que a da emulsão 1, indicando mais uma vez que os tensoativos devem estar estabilizando a espuma residual. O mesmo não se observa para os resultados obtidos na presença de sílica silanizada (95/5) e a emulsão 1s sendo que, neste caso, a emulsão apresenta melhor efeito. Esse resultado pode ser decorrente da interferência dos diferentes tamanhos de gotículas das emulsões.

Comparando os antiespumantes estudados neste trabalho com dois antiespumantes comerciais, observa-se que a ação antiespumante do éster de soja apresenta-se comparável àquela dos comerciais. A espumabilidade (Figura 2.11B) é consideravelmente diminuída,

sendo esse resultado melhor que aqueles obtidos na presença dos antiespumantes comerciais, quando se emprega o éster na presença de sílica silanizada, seja este emulsificado ou não. No tocante ao volume de espuma residual (Figura 2.11C) o emprego do éster etílico de soja tem ação equivalente a um dos antiespumantes comerciais (no caso o denominado “2”), é apresenta vantagem em relação ao outro (denominado “2”). Esses resultados sugerem fortemente a importância da continuidade de estudos para aplicação dessas substâncias como antiespumantes biodegradáveis, colocando esforços na utilização de agentes emulsificantes com baixa ação antiespumante.

4.9 Avaliação do efeito da ação antiespumante em relação à quantidade de sílica silanizada utilizada em emulsões de ésteres etílicos derivados de óleo de soja

Para verificar o efeito da quantidade de sílica adicionada aos ésteres etílicos, foram preparadas três emulsões de éster derivado de óleo de soja na presença de diferentes quantidades de sílica silanizada, mantendo a massa total dos dois componentes constante e equivalente a 1% da massa de solução espumante. As razões éster/sílica utilizadas foram: 99/1, 97/3, 95/5, 90/10 e 75/25. Empregando do método de Bikerman, mediu-se a drenagem, a espumabilidade e a estabilidade de espumas estabilizadas com SDS 5,0 mM na presença das diferentes emulsões preparadas. Os resultados estão resumidos na Figura 2.12.

Figura 2.12: Drenagem (A), espumabilidade (B) e estabilidade (C) de uma espuma formada por uma solução de SDS 5,0 mM com adição de 1% em massa de misturas de éster derivado de óleo de soja e sílica silanizada na razão de:

—■— 99/1 ; —●— 97/3; —▲— 95/5; —▼— 90/10 e —◆— 75/25

Os resultados mostram que há uma quantidade de sílica mínima para que haja uma sinergia na ação antiespumante. No caso em foi utilizado 1% em massa de sílica silanizada, a ação antiespumante foi bem menos pronunciada. No caso em que foi utilizada uma quantidade muito grande sílica, 33 % em massa, não se observou nenhuma vantagem significativa em relação ao estudo realizado com 11%. Os efeitos observados para 3% e 5% de sílica já apontam para uma sinergia, uma vez que os teores do éster foram diminuídos nesses casos. O valor de 10% em sílica em relação ao éster apresentaria vantagem em relação ao valor de 5 % de sílica silanizada, quantidade comumente empregada, mas poderia também representar problemas em um processo industrial, onde pode ocorrer pontos de entupimentos como filtros e centrífugas.

4.10 Comparação entre a ação antiespumante do éster etílico de soja, emulsificado e não emulsificado, com formulações comerciais, frente a espumas estabilizadas por mosto de cana de açúcar.

Empregando-se o método de Bikerman, comparou-se o efeito das emulsões 1 e 1s do éster de soja e éster de soja/sílica (95/5) com dois antiespumantes comerciais. Nota-se pela Figura 2.13 que todas as emulsões, inclusive as comerciais, estabilizaram a espuma após certo tempo de drenagem, indicando mais uma vez que os tensoativos presentes nas referidas emulsões podem interferir na estabilidade das espumas. Os dois casos em que não se utilizou emulsificante (0,1 % de éster de soja e 0,1 % de éster de soja/sílica (95/5)), apresentaram melhor ação antiespumante, mais evidente no gráfico (C). Este resultado concorda com o já observado anteriormente para espumas estabilizadas com SDS e confirma a atividade antiespumante do éster estudado.

Expandindo a escala do gráfico de espumabilidade, como no gráfico D da figura 2.13, nota-se que as duas melhores ações antiespumantes correspondem ao emprego de éster de soja e da combinação de éster/sílica 95/5, agindo de forma mais eficiente que os produtos comerciais.

Figura 13: Drenagem (A), espumabilidade (B) e estabilidade (C) e espumabilidade em escala expandida (D) de espumas formadas por mosto e fermento com adição de antiespumantes —■— mistura de mosto e fermento; —●— 1% da emulsão 1; —▲— 1% da emulsão 1s; —▼— 1 % do antiespumante comercial 1; —◆— 1 % do antiespumante comercial 2; —+— 0,1 % de éster de soja, —X— 0,1% de éster/sílica (95/5)

4.11 Estudos de adsorção de SDS nas partículas coloidais de sílica silanizada.

Como a dispersão de sílica hidrofóbica foi preparada em uma solução de SDS abaixo da concentração micelar crítica, podemos estudar a adsorção deste tensoativo nas partículas de sílica por meio de medidas de tensão superficial, uma vez que nessa condição a variação da concentração de SDS na solução proporciona uma variação na tensão superficial, como mostrado na figura 2.14.

Figura 2.14: Curva para determinação da concentração micelar crítica

O valor encontrado para concentração micelar crítica, CMC, foi de 8,3 mM, que está de acordo com o valor encontrado na literatura. Nota-se que a partir dessa concentração não há variação da tensão superficial devido à variação da concentração de SDS, o que inviabiliza estudos de adsorção, por este método, quando a concentração de SDS excede a CMC.

A variação da tensão superficial da uma dispersão de sílica hidrofóbica em uma solução de SDS 5,0 mM em relação ao tempo de contato entre ambos é apresentada na Figura 2.15. O procedimento e as concentrações foram os mesmos utilizados para o estudo da ação antiespumante da sílica pelo método de Bikerman.

Nota-se, na Figura 2.15, que logo após a preparação da dispersão, a tensão superficial da mistura é de 49,90 mN m⁻¹ (o valor para uma solução de SDS 5,0 mM é de 48 mN m⁻¹, ver Figura 2.14). Após duas horas de agitação a mesma mistura apresenta uma tensão superficial de 51,9 mN m⁻¹. Correlacionando estes valores de tensão superficial com a concentração de SDS pela curva da Figura 2.14, podemos estimar uma concentração de SDS igual a 4,4 mM logo após a preparação e 3,9 mM após duas horas de contacto entre a solução de SDS 5,0 mM e as partículas de sílica. Este tempo foi escolhido porque

corresponde ao tempo normalmente decorrido entre a preparação da dispersão e realização das medidas de drenagem da espuma pelo método de Bikerman^{9, 10}. Como a concentração de SDS varia em função do tempo de contato com as partículas temos uma indicação nítida de adsorção. Logo surge mais um fator para a discussão da estabilidade da espuma: o seqüestro de SDS da solução pelo fenômeno de adsorção. A Figura 2.16 mostra a espumabilidade de uma solução de SDS 5,0 mM com e sem a presença de partículas de sílica hidrofóbica comparada à espumabilidade de uma solução de SDS 3,0 mM que corresponderia a concentração SDS menor ainda que aquela disponível em solução na presença de sílica hidrofóbica após 2 horas de contato. A Figura 2.16 mostra que o efeito da variação de concentração de SDS na espumabilidade da solução é desprezível, o que sugere que, apesar da adsorção de SDS sobre as partículas de sílica, não é o seqüestro de SDS da solução a principal causa para a ação antiespumante na presença da sílica hidrofóbica^{9,10}.

Figura 2.15: Variação da tensão superficial de uma solução de SDS 5,0 mM em função do tempo de contacto com partículas coloidais de sílica silanizada.

Na mesma Figura 2.16, comparando agora a espumabilidade de uma dispersão recém preparada e outra com 10 horas após sua preparação, vemos que a última, cujo equilíbrio de adsorção já foi atingido, apresenta um efeito antiespumante muito mais significativo, sugerindo que a adsorção não seja em monocamadas, mas sim em multicamadas de forma que a superfície das partículas possa passar por uma variação em sua hidrofobicidade, mas mantendo-se hidrofóbica após o equilíbrio de adsorção ter sido atingido e, mantendo sua ação antiespumante tomando como base os mecanismos de ação discutidos na literatura ^{9, 10}.

Figura 2.16 : Espumabilidade da solução de : —■— SDS 5,0 mM; —●— SDS 3,0 mM; —▲— SDS 5,0mM +Si (0,025%) antes do equilíbrio de adsorção e —▼— SDS 5,0mM +Si (0,025%) após 10 horas de preparação

Admitindo que a área superficial da sílica hidrofóbica (Cab-O-Sil TS-720) seja 100 m²/g e a densidade 1,8 g/cm³, dados fornecidos pelo fabricante (Cabot), foi possível estimar a quantidade máxima de SDS que seria adsorvida nas partículas coloidais para se formar uma camada de adsorção, considerando que a área por molécula de SDS em uma micela completamente empacotada é de 60 Å. O valor estimado para uma dispersão de 0,025 g de sílica hidrofóbica em 100 mL de solução de SDS 5,0 mM foi de 3,5 10⁻³ mM de SDS adsorvidos, o que significa uma variação de concentração de 0,07 mM. Este resultado

concorda com o anterior em estimar que para que haja uma variação máxima de 0,6 mM na concentração de SDS, a quantidade de tensoativo adsorvido deveria ser 10 vezes maior que a quantidade para ser formar uma monocamada, sugerindo que várias camadas devam ser formadas. Esta nova sílica assim modificada pela adsorção do tensoativo de alguma forma poderia explicar o efeito sinérgico observado.

5. CONCLUSÕES

Os ésteres estudados apresentam efeitos mais significativos como agentes antiespumantes em relação a espumas que simulam o processo de fermentação em usinas de cana-de-açúcar que, contêm proteínas e uma mistura mais complexa, que aquelas preparadas com tensoativos aniônicos.

Não foram notadas diferenças significativas nas propriedades avaliadas para as espumas na presença dos ésteres com graus de insaturação distintos, o que indica que essa característica não interfere na drenagem e espumabilidade de espumas formadas por tensoativos aniônicos: SDS ou AOT. Entretanto, no caso particular das espumas estabilizadas com mosto a ação dos ésteres sobre a drenagem das espumas segue a ordem: soja < babaçu < sebo, sendo, portanto, o mais saturado aquele a apresentar o maior efeito.

Nota-se uma sinergia em todos os efeitos avaliados para as espumas formadas pelos dois tensoativos iônicos estudados, quando se agrega ao éster uma pequena quantidade de sílica silanizada. Esta por sua vez mostrou-se pouco eficaz no aumento da drenagem ou na prevenção de formação de espumas quando sozinha.

A adição de partículas de sulfato de bário e carbonato de cálcio, hidrofílicas, não causou a desestabilização das espumas, confirmando que as partículas devam ser hidrofóbicas (como a sílica silanizada, que não é molhada pela água) para que exerçam uma ação desestabilizadora sobre a espuma.

A ação antiespumante foi prejudicada quando foram feitas emulsões com os ésteres, testados anteriormente de forma direta, indicando que os tensoativos utilizados podem estar estabilizando a espuma e prejudicando a ação antiespumante. Destaca-se então a pesquisa de tensoativos com baixo poder espumante para formular essas emulsões.

O estudo com diferentes frações em massa de sílica silanizada em relação à quantidade de éster utilizada mostra que há uma faixa ideal para essa variável, sendo que a relação 95 % éster e 5% da sílica, apresentou bons resultados.

Observou-se também que o efeito sinérgico do éster e sílica silanizada supera, em alguns casos, a ação antiespumantes de dois produtos comerciais, indicando que a continuidade de estudos para aplicação de ésteres derivados de óleos vegetais como antiespumantes pode gerar novos produtos para emprego em processo industriais.

Mostrou-se também que o efeito de adsorção deve ser levado em consideração no estudo da ação de antiespumantes, uma vez que os resultados mostram que esta realmente ocorre e causa diferenças significativas nos efeitos sobre as espuma quando se estuda o mesmo sistema SDS / Sílica em tempos de preparação diferentes. Podemos prever também que essa adsorção cause modificações consideráveis nas superfícies das partículas hidrofóbicas, podendo inclusive mudar sua molhabilidade na presença de tensoativos iônicos, o que não foi medido nas condições utilizadas. Por outro lado, é bem provável que tenha ocorrido adsorção na forma de multicamadas de moléculas do tensoativo.

A aplicação dos ésteres em uma simulação de problema real, a formação de espuma em dornas de fermentação em usinas de álcool, deixa evidente que para cada tipo de espuma têm-se ações diferentes dos antiespumantes. Neste caso os ésteres sozinhos agiram de forma muito eficaz, da mesma forma que quando usados com a sílica, fato não observado na presença de tensoativos iônicos.

6. PERSPECTIVAS

Tendo em vista a constatação das propriedades espumantes dos agentes emulsificantes utilizados nas formulações de emulsões dos ésteres, indica-se que essa pesquisa deva prosseguir uma no sentido de investigar emulsificantes mais apropriados.

A constatação da adsorção do tensoativo aniônico sobre a superfície de sílica hidrofóbica na forma de multicamadas chama a atenção para a investigação sobre a adsorção de outros tensoativos e um estudo para verificar se poderia ser essa uma das causas da sinergia observada.

Constata-se que a ação antiespumante dos ésteres etílicos difere em relação ao tipo de espuma, o que sugere uma busca de um sistema modelo mais simples, ou mais passíveis de caracterização, que possam simular a espuma encontrada em dornas de fermentação, para que a diferença de mecanismo de ação em relação a espumas estabilizadas com tensoativos aniônicos simples possa ser estudada.

7. BIBLIOGRAFIA

- 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. *Advanced Colloid Interface Science*, **1992**, 16, 913.
- 4) Pugh, R. J. *Advanced Colloid Interface Science*, **1996**, 40, 37.
- 5) Exerowa D., Kruglyakov P.M. in: *Foam and Foam Films: Theory and Experiment Applications*, Elsevier, Amsterdam, **1998**.
- 6) Adamson, A.W.; *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, **1983**.
- 7) Jonsson, Bo., Lindman, B., Holmberg, K., Kronberg, B., *Surfactant and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons, N.Y., **1999**.
- 8) Evans, D.F., Wennerstrom, H. "The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology and Technology meet", John Wiley & Sons, **1998**.
- 9) Nikolai D. Denkov, *Mechanisms of Foam Destruction by Oil-Based Antifoams; Langmuir* **2004**, 20, 9463-9505.
- 10) Garrett P.R. Garrett, in: P.R. Garrett (Ed.), *Defoaming: Theory and Industrial Applications*, eds.; Marcel Dekker, New York, **1993**; volume 45, Chapter 1.
- 11) Wasan, D. T.; Christiano, S. P. Foams and Antifoams: A thin film approach. In *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*; Birdi, K. S., Ed.; CRC Press: New York, **1997**; Chapter 6.

- 12) Basheva, E. S.; Stoyanov, S.; Denkov, N. D.; Kasuga, K.; Satoh, N.; Tsujii, K. *Foam boosting by amphiphilic molecules in the presence of silicone oil*,. Langmuir **2001**, 17, 969.
- 13) Boys, C.V., Soap films, *Soap Bubbles: Their Colors and Forces Which Mold Them*, Dover Publications, **1958**.
- 14) Shaw, D. J., Emulssões e espumas. In : *Introdução Química de colóides e superfícies*. Edgard Blucher Ltda Ed., **1975**, pp, 158.
- 15) Denkov, N. D.; Cooper, P.; Martin, J.Y., *Mechanisms of action of mixed solid-liquid antifoams. I. Dynamics of foam film rupture*. Langmuir **1999**, 15, 8514.
- 16) Danov K. D., Ivanov I. B., Ananthapadmanabhan K. P., A. Lips, *Disjoining Pressure of Thin Films Stabilized by Nonionic Surfactants*, Advances in Colloid & Interface Science, **2006**, 185-215.
- 17) Paunov, V. N., Kralchevsky, P. A.; *Contribution of Ionic Correlations to Excess Free Energy and Disjoining Pressure of Thin Liquid Films. I. Electric Double Layer Inside the Film*, Colloids and Surfaces **1992**, 64, 265-274.
- 18) Valkovska D. S., Danov K. D., *Influence of Ionic Surfactants on the Drainage Velocity of Thin Liquid Films*. Journal Colloid Interface Science. **2001**, 241, 400-412.
- 19) Danov K. D., Valkovska D. S. Ivanov I. B., *Effect of Surfactants on the Film Drainage*. Journal of Colloid Interface Science. **1999**, 211, 291-303.
- 20) Stoyanov S., Dushkin C., Langevin D., Weaire D., Verbist G., *Effect of the Rheology on Foam Drainage*. Langmuir, **1998**, 14, 4663-4665.

- 21) Ivanov, I. B.; Kralchevsky, P. A. *Mechanics and thermodynamics of curved thin films. In Thin Liquid Films: Fundamentals and Applications.*; Marcel Dekker: New York; Chapter 2.
- 22) Denkov, N. D.; Cooper, P.; Martin, J.Y.; *Mechanisms of action of mixed solid-liquid antifoams. I. Dynamics of foam film rupture.* Langmuir **1999**, *15*, 8514.
- 23) Denkov, N. D.; Marinova, K.; Tcholakova, S.; Deruelle, M.; *Mechanism of foam destruction by emulsions of PDMS-silica mixtures.* In *Proceedings 3rd World Congress on Emulsions*, 24-27 September, **2002**, Lyon, France; paper 1-D-199.
- 24) Basheva, E. S.; Ganchev, D.; Denkov, N. D.; Kasuga, K.; Satoh, N.; Tsujii, K.; *Role of betaine as foam booster in the presence of silicone oil drops.* Langmuir **2000**, *16*, 1000
- 25) Basheva, E. S.; Stoyanov, S.; Denkov, N. D.; Kasuga, K.; Satoh, N.; Tsujii, K. *Foam boosting by amphiphilic molecules in the presence of silicone oil.* Langmuir **2001**, *17*, 969.
- 26) Marinova, K. G.; Denkov, N. D. *Foam destruction by mixed solidliquid antifoams in solutions of alkyl glucoside: Electrostatic interactions and dynamic effects.* Langmuir, **2001**, *17*, 2426.
- 27) Scheludko, A.; Exerowa, D.; *Device for interferometric determination of the thickness of microscopic foam films.* Commun. Dep. Chem. (Bulg. Acad. Sci.), **1959**, *7*, 123.
- 28) Scheludko, A. *Thin liquid films.* Adv. Colloid Interface Science. **1967**, *1*, 391.
- 29) Radoev, B. P.; Scheludko, A. D.; Manev, E. D.; *Critical thickness of thin liquid films: Theory and experiment.* J. Colloid Interface Science. **1983**, *95*, 254.

- 30) Procter, Ian; Koczko, Kalman; Quinn, David George; Sane, Daniel Yves. *Silicone antifoam composition*. U.S. Pat. Appl. Publ. (2007).
- 31) SiliconRoss, S.; Nishioka, G.; Experimental researches on siliconeantifoams. In *Emulsion, Latexes, and Dispersions*; Becher, P., Yudenfreund, M. N., Eds.; Marcel Dekker: New York, **1978**.
- 32) Pouchelon, A.; Araud, C.; Silicone defoamers: *The performance, but how do they act*. Journal of Dispersion Science. Technology. **1993**, *14*, 447.
- 33) Bergold, W.; Melzer, J.; US pat 4,664,884, **1987**.
- 34) Abel, H.; Guth, C.; Berendt; H. U.; US pat 4,880,564, **1989**.
- 35) Solomons, T.W.G., *Química Orgânica*. Volumes 2, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, **1996**.
- 36) Ferrari R. A., Oliveira V. S. e Oliveira A. O., *Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia*. Química. Nova, **2005**, *28*(1), 19-23.
- 37) Mohamad I.; Al-Widyan, Ali O. Al-Shyoukh; *Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel*. Bioresource Technology **2002**, *85*, 253–256.
- 38) Koczko, K.; Lobo, L.; Wasan, D. T. J.; *Effect of oils on foam stability: Aqueous foams stabilized by emulsions*. Journal Colloid Interface Science. **1992**, *150*, 492.
- 39) Koczko, K.; Koczko, J. K.; Wasan, D.; *Mechanisms for antifoaming action in aqueous systems by hydrophobic particles and insoluble liquids*. Journal Colloid Interface Science. **1994**, *166*, 225.

- 40) Zhang H., Clarence A. Miller, Peter R. Garrett and Kirk H. Raney. *Mechanism for defoaming by oils and calcium soap in aqueous systems*, Journal Colloid Interface Science. **2003**, 263, 633–644.
- 41) Aveyard R., Binks B.P., Fletcher P.D.I., Peck T.G.; *Advanced Colloid Interface Science*. **1994**, 48, 93.
- 42) Garrett P.R., *Journal Colloid Interface Science*. **1980**, 76, 587.
- 43) Wasan D.T., Nikolov A.D., Huang D.D.W., Edwards D.A., in: D.H.Smith Ed., *Surfactant Based Mobility Control*, in: ACS Symp. Ser., Vol. 373, Am. Chem. Society, Washington, DC, 1988.
- 44) Hadjiiski A., Tcholakova S., Denkov N.D., Durbut P., Broze G., Mehreteab A, *Langmuir* **2001** ,17, 7011.
- 45) Hadjiiski, A.; Tcholakova, S.; Ivanov, I. B.; Gurkov, T. D.; Leonard, E. F.; *Gentle film trapping technique with application to drop entry measurements*. *Langmuir* **2002**, 18, 127.
- 46) Hadjiiski, A.; Dimova, R.; Denkov, N. D.; Ivanov, I. B.; Borwankar, R.; *Film trapping technique: Precise method for three-phase contact angle determination*. *Langmuir*. **1996**, 12, 6665.
- 47) Allen, T.; *Particle Size Measurement* - 4th edition, Chapman and Hall, **1991**.
- 48) Becher, P.; Macroemulsions, In: *Surfactant Science Series: Nonionic Surfactants – Physical Chemistry*, Ed. By Martin J. Schidck, Marcel Dekker, **1987**, Inc. New York