

DOMINGAS DO ROSÁRIO VERÍSSIMO JACINTO TAVARES DE OLIVEIRA

*SUJAMENTO POR PARTÍCULAS
EM SUSPENSÃO AQUOSA
INTERACÇÕES SUPERFICIAIS*

Dissertação submetida para a
obtenção do grau de doutor em
Ciências de Engenharia

Ao Zé

Guica

e

Bé

AGRADECIMENTOS

A autora exprime o seu mais profundo agradecimento aos Professores *Doutores Luís de Melo e João de Deus Pinheiro*: ao primeiro, seu supervisor, pelos ensinamentos e disponibilidade que sempre manifestou ao longo da realização do trabalho experimental e na elaboração desta dissertação; ao segundo, chefe do grupo de investigação em "fouling", por lhe ter proporcionado a inserção no respectivo grupo e pelo estímulo que lhe transmitiu.

Ao Professor *Doutor Luís Soares*, responsável pela sua entrada no campo da investigação, é devido um agradecimento muito especial.

Ao *Dr. Henk Busscher* agradece as facilidades concedidas na utilização do equipamento experimental do laboratório de Materia Técnica da Universidade de Groningen e a discussão dos resultados experimentais aí obtidos.

À *Dr^a Luísa Leitão* exprime a sua gratidão pelo auxílio, disponibilidade e facilidades concedidas na utilização dos laboratórios do Departamento de Química da Universidade de Coimbra.

Ao *Dr. Bott* agradece os contactos com a Universidade de Birmingham, fundamentais na aquisição de bibliografia.

À *Dr^a Amália Braga* fica grata pelas facilidades concedidas na utilização dos laboratórios de Geologia da Universidade do Minho.

Ao pessoal técnico da Universidade do Minho, nomeadamente o *Engenheiro Manuel Romero, Sr. Nelson Almeida, Sr. Abel Oliveira, Sr. Idalino Torres* e de forma muito especial ao *Sr. Manuel dos Santos*, agradece a total colaboração que sempre lhe dispensaram.

Fundamental para a execução deste trabalho foi o apoio dado pela Universidade do Minho através da concessão da equiparação a bolsa e os financiamentos da Junta Nacional de Investigação Científica e do Instituto Nacional de Investigação Científica

que subsidiaram as deslocações ao estrangeiro no âmbito de bolsas de estudo no país. A esta última entidade agradece, ainda, os subsídios concedidos para as despesas envolvidas no trabalho experimental e na execução gráfica desta dissertação.

Pretende ainda agradecer à *Paula Anjo* a paciência e cuidado postos no trabalho de dactilografia, ao *Sr. Franqueira* o esmero na execução dos desenhos e gráficos e ao *Sr. Falcão* toda a colaboração prestada no âmbito dos serviços de Secretaria.

Finalmente, aos colegas, pelo seu apoio e estímulo, o seu mais sincero bem hajam.

Setembro 1990

ÍNDICE

RESUMO

SIMBOLOGIA

	Pág.
CAPÍTULO 1	
INTRODUÇÃO	1
1.1 SUJAMENTO - O PROBLEMA E OS CUSTOS	1
1.2 ETAPAS DO SUJAMENTO POR PARTÍCULAS	2
1.2.1 Transporte	3
1.2.2 Adesão	5
1.2.3 Remoção	5
1.2.3.1 Resistência Mecânica e Morfologia dos Depósitos	6
1.2.3.2 Forças de Remoção	6
1.3 MODELO BÁSICO DO SUJAMENTO	9
1.4 OBJECTIVOS DO TRABALHO	12
CAPÍTULO 2	
FENÓMENOS DE SUPERFÍCIE	14
2.1 ADESÃO E DEPOSIÇÃO	14
2.2 TEORIA DLVO	15
2.3 INTERACÇÕES DE <i>van der Waals</i>	18
2.3.1 Energia potencial devida às interacções de <i>van der Waals</i>	19
2.3.2 Constantes de <i>Hamaker</i>	20

2.4	INTERACÇÕES DA DUPLA CAMADA ELÉCTRICA	24
	2.4.1 A dupla camada eléctrica	24
	2.4.2 Potencial da dupla camada	26
	2.4.3 Potencial zeta	30
	2.4.4 Energia potencial devida à interacção de duplas camadas	32
2.5	INTERACÇÕES REPULSIVAS DE CURTA ACÇÃO	37
	2.5.1 Distância mínima de aproximação	38
	2.5.2 Energia livre de adesão e tensão interfacial	40
	2.5.3 Métodos de cálculo da tensão superficial de sólidos	42
 CAPÍTULO 3 		
	EQUIPAMENTOS, MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	47
3.1	TIPOS DE ENSAIOS	47
3.2	ENSAIOS NO PERMUTADOR DE CALOR	48
	3.2.1 Instalação experimental	48
	3.2.2 Permutador anular	50
	3.2.3 Execução experimental	53
3.3	ENSAIOS SOBRE EFEITOS DE SUPERFÍCIE	56
	3.3.1 Instalação experimental	56
	3.3.2 Execução experimental	58
3.4	ENSAIOS DE REMOÇÃO	59
	3.4.1 Célula de cilindros concêntricos	59
	3.4.2 Execução experimental	60
3.5	MEDIÇÃO DE ÂNGULOS DE CONTACTO	62
	3.5.1 Instalação experimental	62
	3.5.2 Execução experimental	64
3.6	DETERMINAÇÃO DOS POTENCIAIS ZETA	65

CAPÍTULO 4

	EFEITOS DO PH E DA FORÇA IÓNICA NO SUJAMENTO POR SUSPENSÕES CONTENDO UM SÓ TIPO DE PARTÍCULAS (CAULINO OU MAGNETITE) RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1	INTRODUÇÃO	67
4.2	POTENCIAIS ZETA	67
4.3	ÂNGULOS DE CONTACTO E ENERGIAS LIVRES	70
4.4	EFEITO DO pH E DA FORÇA IÓNICA NA DEPOSIÇÃO DE PARTÍCULAS DE CAULINO EM SUSPENSÕES AQUOSAS	74
	4.4.1 Resultados experimentais	74
	4.4.2 Desenvolvimento de equações para o cálculo das repulsões de <i>Born</i>	76
	4.4.3 Metodologia proposta para a determinação da " <i>Distância Mínima de Aproximação</i> "	79
	4.4.4 Valores dos parâmetros para cálculo das energias potenciais de interacção	80
	4.4.5 Energias potenciais de interacção	85
	4.4.6 Acção das forças hidrodinâmicas	101
	4.4.7 Factores adicionais	105
4.5	INTERACÇÃO CAULINO-CAULINO. COESÃO DOS DEPÓSITOS	106
4.6	EFEITO DO pH E DA FORÇA IÓNICA NA DEPOSIÇÃO DE PARTÍCULAS DE MAGNETITE EM SUSPENSÃO AQUOSA	110
	4.6.1 Resultados experimentais	110
	4.6.2 Valores dos parâmetros para cálculo das energias potenciais de interacção	112
	4.6.3 Energias potenciais de interacção	114
	4.6.4 Coesão dos depósitos	120
4.7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	122

CAPÍTULO 5

	SUJAMENTO POR SUSPENSÕES MISTAS DE CAULINO E MAGNETITE - RESULTADOS E DISCUSSÃO	123
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ENSAIOS NO PERMUTADOR ANULAR	123
5.2	MÉTODOS DE CÁLCULO NO PERMUTADOR	124
5.2.1	Resistência térmica dos depósitos	124
5.2.2	Coefficiente global de transferência de calor	126
5.2.3	Coefficiente local de transferência de calor por convecção	129
5.2.4	Factor de atrito	130
5.3	ENSAIOS EM BRANCO NO PERMUTADOR - RESULTADOS	130
5.3.1	Coefficientes locais de transferência de calor	130
5.4	ENSAIOS COM SUSPENSÕES MISTAS DE CAULINO E MAGNETITE NO PERMUTADOR - RESULTADOS E DISCUSSÃO	132
5.4.1	Efeito da velocidade da suspensão. Mecanismos controladores	132
5.4.2	Interacção caulino - magnetite. Coesão dos depósitos	138

CAPÍTULO 6

	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO	141
6.1	CONCLUSÕES	141
6.2	SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO	143
	BIBLIOGRAFIA	145

APÊNDICES

A	-	DUPLA CAMADA ELÉCTRICA - APROXIMAÇÃO DE <i>DEBYE-HÜCKEL</i> DEDUÇÃO DA EXPRESSÃO NO SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES
B	-	BREVE CARACTERIZAÇÃO DO CAULINO E DA MAGNETITE
C	-	DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NO PERMUTADOR ANULAR COM SUSPENSÕES MISTAS DE CAULINO E MAGNETITE
D	-	PROGRAMAS DE COMPUTADOR

RESUMO

A primeira parte deste trabalho pretende dar uma visão global do fenómeno de sujamento ("fouling"), pelo que se faz uma análise muito genérica do mesmo, referindo-se os diferentes tipos, as implicações a nível económico e os mecanismos que conduzem à sua formação.

Em seguida, centra-se o estudo sobre o fenómeno de adesão, com particular destaque para a teoria DLVO, analisando-se cada um dos parâmetros nela envolvidos.

A terceira parte consiste na descrição das instalações experimentais e dos métodos e técnicas utilizados.

Segue-se a apresentação e discussão dos resultados obtidos nos ensaios destinados a estudar o efeito do pH e da força iónica na deposição de partículas de caulino e de magnetite em suspensão aquosa sobre superfícies de cobre. Estes ensaios foram realizados numa gama de pH entre 7-11, tendo-se efectuado, para cada valor de pH e para cada uma das espécies de partículas, dois tipos distintos de ensaios: num caso o controlo do meio foi feito com NaOH, no outro com Na₂CO₃. Verificou-se que a quantidade de depósito diminuía com o aumento de pH, mas para iguais valores de pH era superior quando o controlo se processava com Na₂CO₃. A interpretação destes resultados foi feita recorrendo à associação da teoria DLVO com a acção das forças de repulsão de Born e admitindo a influência das forças hidrodinâmicas como agentes de remoção. Assim, foi necessário deduzir as expressões que permitem o cálculo das repulsões de Born, tendo em conta as geometrias dos corpos que interactivam. Traçaram-se curvas de energia potencial total de interacção, pelo que foi necessário determinar valores de potencial zeta e de energias livres de adesão para os sistemas em causa. No cálculo da energia de interacção devida à dupla camada eléctrica consideraram-se várias hipóteses para a variação do potencial eléctrico ao longo da camada difusa. A melhor justificação para as observações experimentais é conseguida admitindo que a interacção entre partículas e superfície se processa a potencial constante.

Finalmente, apresentam-se os resultados obtidos no permutador anular, onde se estudou o efeito da velocidade na deposição de suspensões mistas de caulino e de magnetite, como indicador dos mecanismos de deposição. Comparou-se, também, as espessuras dos depósitos para duas concentrações distintas, o que deixou patente que, a variação da concentração das duas espécies de partículas, dentro das gamas utilizadas, não introduz grande alteração na espessura dos depósitos. Traçaram-se "curvas de sujamento" (R_f vs t), através das quais foi possível verificar o crescimento assintótico dos depósitos, pelo que foi necessário realizar ensaios em "branco" com vista à determinação dos coeficientes globais e convectivos de transferência de calor com a superfície limpa.

Referem-se, ainda, os resultados obtidos na célula de remoção, com amostras retiradas dos tubos usados nos ensaios de deposição, quer com um único tipo de partículas quer com a mistura caulino-magnetite. Estes ensaios confirmaram, a existência, no depósito, de camadas com diferente coesão, tendo-se sugerido uma possível interpretação deste fenómeno com base nas curvas de energia potencial de interacção e na acção das forças de hidratação.

SIMBOLOGIA

- A - constante de *Hamaker*, J
- A - área exterior do tubo interno (cobre) do permutador (Eq. 58 e Eq. 5.11 a 5.12), m^2
- a - parâmetro dos modelos de *Taborek e Pinheiro* (Eq. 1.15)
- A_e - área exterior do permutador, m^2
- A_i - área interna do tubo exterior do permutador, m^2
- A_{ii} - constante de *Hamaker* para a interacção entre dois corpos da substância i imersos no vácuo, J
- A_{ij} - constante de *Hamaker* para a interacção entre dois corpos da substância i e um corpo da substância j imersos no vácuo, J
- A_{mli} - área média logarítmica entre o termopar mais próximo da água quente e a superfície exterior do tubo interno (cobre) do permutador, m^2
- A_{mle} - área média logarítmica relativa à espessura do tubo exterior do permutador, m^2
- A_p - área da secção da partícula perpendicular à direcção do fluxo, m^2
- A_{131} - constante de *Hamaker* para a interacção entre dois corpos da substância 1 imersos na substância 3, J
- A_{132} - constante de *Hamaker* para a interacção entre um corpo da substância 1 e um corpo da substância 2 imersos num meio 3, J
- B - constante atractiva na equação de *Lennard-Jones* (Eq. 4.1)
- b - parâmetros dos modelos de *Taborek e Pinheiro* (Eq. 4.1)
- b - largura da base da gota séssil (Eq. 3.5), m
- C - constante repulsiva na equação de *Lennard-Jones* (Eq. 4.1)
- C - concentração molar dos iões numa condição diferente do p.z.c, moles/ m^3
- \bar{C} - parâmetro do modelo de *Danheke* definido na Equação 2.43
- C_D - coeficiente de atrito
- c_p - calor específico, J/kg K
- C_p - concentração das partículas no seio do fluido, kg/ m^3
- C_{zp} - concentração molar dos iões no ponto de carga nula, moles/ m^3

- \mathcal{D} - difusividade molecular, m
 D_e - diâmetro equivalente, m
 D_{ep} - diâmetro equivalente da partícula, m
 D_o - diâmetro exterior do permutador, m
 d_p - diâmetro da partícula, m
 E - energia de activação, J/mole
 e - carga eléctrica do electrão, C
 F - força total de interacção, N
 F - constante de *Faraday* (Eq. 2.30)
 f - factor de atrito
 f - distância definida na Figura 4.5, m
 F_D - força de atrito, N
 F_H - força hidrodinâmica exercida sobre as partículas submersas na sub-camada viscosa, N
 F_L - força de elevação, N
 f_o - factor de atrito com a superfície limpa
 f' - factor de fricção no modelo de *Danheke* (Eq. 2.42)
 F_{12} - força de interacção entre duas moléculas dos blocos 1 e 2 (Fig. 4.5), N
 G - energia livre de *Gibbs*, J
 ΔG - variação da energia livre de *Gibbs*, J
 g - aceleração da gravidade, m/s²
 ΔG^{ad} - variação da energia livre de adesão, J/m²
 ΔG^d - componente de dispersão da energia livre de adesão, J/m²
 ΔG^P - componente polar da energia livre de adesão, J/m²
 ΔG^R - variação da energia livre de repulsão entre 2 corpos que interactuam, J/m²
 ΔG^t - variação da energia total de interacção entre 2 corpos que interactuam, J/m²
 G^f - número de *Grashof*

- H - distância entre os corpos que interactuam, m
- h - altura da gota séssil, m
- h - coeficiente convectivo de transferência de calor na interface superfície de deposição - fluido frio, W/m^2K
- h_e - coeficiente convectivo de transferência de calor na interface ar ambiente - superfície exterior do permutador, W/m^2K
- h_j - coeficiente convectivo de transferência de calor na interface água de arrefecimento - tubo exterior do permutador, W/m^2K
- h_o - coeficiente convectivo de transferência de calor na interface superfície sólida - fluido com a superfície limpa, W/m^2K
- h' - diferença de nível nos ramos do manómetro diferencial, m
- H' - distância entre os centros das esferas ($= R_1 + R_2 + H$) (Eq. 2.39), m
- \hbar - constante de *Planck* = 6.626×10^{-34} , Js
- I - força iónica (Eq. 2.26), iões/ m^3
- I - energia de ionização, J/molécula
- J - fluxo de massa, kg/m^2s
- j - distância definida na Figura 4.5, m
- k - condutividade térmica do fluido, W/mK
- κ - constante da isotérmica de *Langmuir*
- k_a - constante da velocidade de adesão, m/s
- K_B - constante de *Boltzmann* = 1.358×10^{-23} J/K
- K_f - condutividade térmica do depósito, W/mK
- K_p - condutividade térmica entre os termopares inseridos na parede de perspex, W/mK
- K_r - constante (Eq. 1.13)
- K_t - coeficiente de proporcionalidade (Eq. 1.14)
- K_1 - constante (Eq. 1.13)
- K_2 - coeficiente de proporcionalidade (Eq. 1.14)
- K_3 - constante (Eq. 1.17)

- K_4 - constante (Eq. 1.18)
 L - comprimento, m
 m - massa da partícula, kg
 N - número de partículas depositadas
 n - constante na Equação 5.19
 N_A - número de Avogadro
 n_i - concentração de átomos (Eq. 2.11) átomos/m³
 n_i - concentração de íons perto da superfície (Eq. A.3), íons/m³
 n_{i0} - concentração de íons afastada da superfície - concentração global, íons/m³
 n_0 - concentração de íons em solução, íons/m³
 N_u - número de *Nusselt*
 n_1 - densidade molecular do corpo 1 (Eq. 4.3 a 4.5), moléculas/m³
 n_2 - densidade molecular do corpo e (Eq. 4.3 a 4.5), molécula/m³
 p - pressão, N/m²
 ΔP - diferença de pressão manométrica, N/m²
 Pr - número de *Prandtl*
 p' - taxa de remoção de partículas no modelo de *Danheke* (Eq. 2.42)
 Q - fluxo de calor no interior do permutador, W
 Q_e - fluxo de calor recebido do exterior, W
 R - raio da esfera, m
 r - distância entre os centros das moléculas (Fig. 4.5), m
 R - constante dos gases perfeitos, J/Kmol K
 Re - número de *Reynolds*
 Re_p - número de *Reynolds* da partícula
 R_f - resistência térmica do depósito, m² K/w
 R_f^∞ - limite máximo assintótico da resistência térmica do depósito m² K/w

- r_i - raio do cilindro interior da célula de remoção, m
 r_o - raio do cilindro exterior da célula de remoção, m
 R_w - resistência térmica na parede entre a água quente e a água de arrefecimento, $m^2 K/w$
 R_1 - raio da esfera 1, m
 R_2 - raio da esfera 2, m
 s - entropia J/K
 T - temperatura absoluta, K
 t - tempo, s
 T_a - temperatura da água fria, K
 T_e - temperatura do ar ambiente, K
 T_{pe} - temperatura da parede exterior do permutador, K
 t_p^+ - tempo de relaxação adimensional da partícula
 T_s - temperatura superficial do depósito, K
 T_1 - temperatura dada pelo termopar junto à parede de cobre, K
 T_2 - temperatura dada pelo termopar mais próximo da água quente, K
 U - coeficiente global de transferência de calor, W/m^2K
 U - energia interna, J
 u - velocidade local do fluido, m/s
 u^* - velocidade de atrito do fluido, m/s
 \bar{u} - velocidade média do fluido, m/s
 u_E - mobilidade electroforética, m^2 /Vs
 U_o - coeficiente global de transferência de calor com a superfície limpa, $W/m^2 K$
 V - volume, m^3
 V_{DL} - energia potencial de interacção devida à dupla camada eléctrica, J
 V_{DL}^Ψ - energia potencial de interacção a potencial constante devida à dupla camada eléctrica, J

- V_{DL}^{σ} - energia potencial de interação a carga constante devida à dupla camada eléctrica, J
- V_{DL}^{mix} - energia potencial de interação da dupla camada, quando uma superfície se mantém a potencial constante e a outra a carga constante, J
- $V(H)$ - energia total de interação no modelo de *Danheke* (Eq. 2.42)
- V_H - energia potencial de interação entre duas placas planas paralelas, J
- V_p - volume da partícula, m^3
- V_{SR} - energia potencial de interação associada às forças de repulsão de *Born*, J
- V_t - energia potencial de interação, J
- V_W - energia potencial de interação às forças de *van der Waals*, J
- V_{12} - energia de interação entre moléculas dos corpos 1 e 2, J
- ω - velocidade de rotação do cilindro exterior da célula de remoção, rad/s
- x - distância entre placas (Eq. 2.24), m
- y - distância da partícula à parede de deposição (Eq. 4.19), m
- γ - parâmetro da teoria de *Gouy-Chapman* definido na Eq. 2.28
- Y_{av} - parâmetro da equação de *Gregory*, definido na Eq. 2.35
- Y_f - espessura do depósito de sujamento, m
- Y_i - parâmetro definido na Eq. 2.36
- Y_p - distância entre os termopares inseridos na parede de perspex, m
- Y_p' - espessura da parede do tubo exterior do permutador, m
- z - valência do ião

Símbolos Gregos

- α - polarizabilidade da molécula (Eq. 2.10), m^3
- α - área de interface (Eq. 2.50), m^2
- α - constante (Eq. 5.19)
- β - parâmetro dos modelos de sujamento, (Eq. 1.11), s^{-1}

- β_{11} - constante da equação de *London* para a interacção entre dois corpos da substância 1 imersos no vácuo
- β_{12} - constante da equação de *London* para a interacção entre um corpo da substância 1 e um da substância 2 imersos no vácuo
- γ - energia livre de interface (Eq. 2.51), J/m^2
- γ^{AB} - componente polar da tensão superficial na teoria de *van Oss et al.* (Eq. 2.59), J/m^2
- γ^{LW} - componente apolar da tensão superficial na teoria de *van Oss et al.* (Eq. 2.59), J/m^2
- γ_{lv} - energia livre da interface líquido - vapor, J/m^2
- γ_{pl} - tensão interfacial partícula - líquido, J/m^2
- γ_{sl} - tensão interfacial superfície - líquido, J/m^2
- γ_{sp} - tensão interfacial superfície - partícula, J/m^2
- γ_{sv} - energia livre da interface sólido - vapor, J/m^2
- γ_l^d - componente apolar da tensão superficial da fase líquida, J/m^2
- γ_l^p - componente polar da tensão superficial da fase líquida, J/m^2
- γ_s^d - componente apolar da tensão superficial da fase sólida, J/m^2
- γ_s^p - componente polar da tensão superficial da fase sólida, J/m^2
- γ^+ - componente da componente polar (γ^{AB}) da tensão superficial devida à capacidade de aceitação de electrões (Eq. 2.60), J/m^2
- γ^- - componente da componente polar (γ^{AB}) da tensão superficial devida à capacidade de doação de electrões (Eq. 2.60), J/m^2
- γ' - parâmetro do modelo de *Danheke* definido pela Equação 2.44
- δ - espessura de uma placa plana (Eq. 2.5), m
- δ - distância entre placas (Eq. 2.24), m
- δ - espessura da camada de *Stern* (Eq. 2.29), m
- ϵ - permissividade eléctrica, C^2/Nm^2

- ϵ_{δ} - permitividade eléctrica na camada de *Stern*, C^2/Nm^2
- $\epsilon_i(i\xi)$ - constante dieléctrica complexa da substância *i* ao longo do eixo imaginário de frequência ($i\xi$), C^2/Nm^2
- ϵ' - difusividade turbulenta do fluido, m^2/s
- ζ - potencial zeta, V
- θ - ângulo de contacto, grau
- κ - parâmetro de *Debye-Hückel*, m^{-1}
- λ - comprimento de onda, m
- μ - viscosidade dinâmica do fluido, Ns/m^2
- μ_i - potencial químico da substância *i*, J/mol
- ν - viscosidade cinemática do fluido, m^2/s
- ν_0 - frequência característica do átomo, s^{-1}
- ν_{132} - frequência característica média para a interacção entre uma substância 1 e uma substância 2 imersas num meio 3, s^{-1}
- π_e - pressão de espalhamento, J/m^2
- ρ - massa volúmica do fluido, kg/m^3
- ρ_e - densidade de carga eléctrica, C/m^3
- ρ_p - massa volúmica da partícula, kg/m^3
- σ - distância mínima de aproximação entre os corpos que interactuam, m
- σ_e - densidade de carga eléctrica superficial, C/m^2
- σ_{∞} - densidade de carga eléctrica superficial quando a superfície se encontra saturada, C/m^2
- τ - tensão de corte exercida pelo fluido, N/m^2
- τ_s - tensão de corte sobre a superfície, N/m^2
- ϕ - parâmetro de interacção de *Good* (Eq. 2.19)
- ϕ_d - fluxo térmico de deposição, $m^2 K/ws$

- ϕ_T - fluxo térmico de remoção, $m^2 K/ws$
- ψ - potencial eléctrico, V
- $\Delta\psi$ - diferença de potencial eléctrico entre placas, V
- ψ_c - factor de coesão do depósito (Eq. 1.13)
- ψ_δ - potencial eléctrico do plano de *Stern*, V
- ψ_0 - potencial eléctrico de superfície, V
- ψ_{0i} - potencial eléctrico da superfície do corpo i, V
- ω^2 - segunda derivada da energia total de interacção no ponto máximo

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

- 1.1 SUJAMENTO - O PROBLEMA E OS CUSTOS**

- 1.2 ETAPAS DO SUJAMENTO POR PARTÍCULAS**
 - 1.2.1** Transporte
 - 1.2.2** Adesão
 - 1.2.3** Remoção
 - 1.2.3.1** Resistência Mecânica e Morfologia dos Depósitos
 - 1.2.3.2** Forças de Remoção

- 1.3 MODELO BÁSICO DO SUJAMENTO**

- 1.4 OBJECTIVOS DO TRABALHO**

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 SUJAMENTO - O PROBLEMA E OS CUSTOS

O termo "*sujamento*" tem sido usado para designar a formação de depósitos sólidos sobre superfícies que contactam com fluidos, veiculando assim, o carácter frequentemente indesejável desse fenómeno.

A existência de vários agentes sujantes e diferentes mecanismos de formação dos depósitos permitem considerar tipos distintos de sujamento. Usualmente referem-se [9]: o sujamento por partículas, em que obviamente são estas as responsáveis pela formação dos depósitos; o sujamento biológico, provocado pela deposição de organismos vivos, geralmente microorganismos, ou de substâncias por eles produzidas; o sujamento por cristalização devido à precipitação de sais inorgânicos ou à solidificação de compostos orgânicos em solução; o sujamento por corrosão, resultante dos óxidos metálicos acumulados no local da corrosão e, o sujamento por reacção química ocasionado pela deposição de substâncias resultantes de reacções ocorridas no seio do fluido.

A ocorrência concomitante de mais do que um tipo de sujamento é comum, constituindo mais um factor a acrescer à dificuldade de análise do fenómeno.

O sujamento, não sendo exclusivo dos processos de permuta de calor, tem nestes uma grande acuidade; inclusivamente, tem sido considerado o problema de mais difícil solução no âmbito da transferência de calor [99]. A formação de depósitos em unidades de transferência de calor produz uma diminuição da eficiência térmica, pela introdução de uma resistência adicional, e um aumento das perdas de carga devido à redução dos diâmetros e ao aumento da rugosidade das paredes, resultando num acréscimo dos custos

e na diminuição do rendimento dos processos.

Na tentativa de minorar o problema é comum recorrer-se aos "factores de sujamento" aquando da fase de projecto do equipamento de transferência de calor, de forma a introduzir a resistência adicional resultante da formação dos depósitos, o que se traduz num sobredimensionamento e conseqüentemente num aumento dos custos. Mesmo assim, ocorrem por vezes situações críticas em que é necessário efectuar paragens extemporâneas de certos equipamentos para proceder a operações de limpeza, induzindo custos acrescidos derivados da manutenção e das perdas de produção.

Em Portugal, devido à escassez de dados estatísticos não é possível calcular o custo global do sujamento, no entanto, as estimativas apontam para valores na ordem dos 6 - 7 milhões de contos [68, 83].

1.2 ETAPAS DO SUJAMENTO POR PARTÍCULAS

Na ausência de reacções químicas ou biológicas consideram-se fundamentalmente, três etapas sequenciais na formação de depósitos, sendo os mecanismos nelas intervenientes de naturezas distintas:

- . Transporte
- . Adesão
- . Remoção

Os estudos do sujamento por partículas têm-se centrado sobre os efeitos hidrodinâmicos e de transferência de massa [68, 28], com maior detalhe no que diz respeito aos mecanismos de transporte.

A adesão tem sido interpretada apenas através da introdução de um coeficiente empírico nos modelos de deposição, sem ter sido tentada a análise dos parâmetros que afectam esse coeficiente e, muito menos, a sua previsão quantitativa.

1.2.1 Transporte

Quando um fluido se escoia junto a uma superfície sólida forma-se, na proximidade desta, uma região, onde a velocidade do fluido varia com a distância à parede, designada "*camada-limite*". Desta forma, o transporte de partículas em suspensão para as superfícies onde se depositam engloba o transporte desde o seio do fluido até à camada limite e sequencialmente através desta até à superfície.

Em regime turbulento - situação mais comum - o fluxo de massa, J , para partículas de pequenas dimensões, é expresso pela seguinte equação, baseada na primeira lei de *Fick* []:

$$J = - (\mathcal{D} + \varepsilon') \frac{dc}{dy} \quad (1.1)$$

em que

\mathcal{D} - difusividade ou coeficiente de difusão molecular

ε' - difusividade turbulenta

$\frac{dc}{dy}$ - gradiente radial da concentração da substância em difusão

Existem várias correlações empíricas para a determinação da difusividade turbulenta [63]; em todas se verifica que a difusividade turbulenta varia na razão directa com a distância à parede.

A difusividade molecular, para pequenas partículas é dada pela equação de *Stokes - Einstein* [8]:

$$\mathcal{D} = \frac{K_B T}{3\pi\mu d_p} \quad (1.2)$$

com

K_B - constante de *Boltzmann*

T - temperatura absoluta

μ - viscosidade dinâmica do fluido

d_p - diâmetro das partículas

Esta equação traduz a importância decrescente da difusividade molecular no transporte de partículas quando aumentam as dimensões destas.

Em regime turbulento a camada limite é tradicionalmente subdividida em três zonas distintas: a camada turbulenta, mais afastada da parede em que a transferência de massa e de quantidade de movimento é essencialmente devida à turbulência do fluido; a camada tampão, intermédia, onde o transporte ocorre devido às acções combinadas da turbulência do fluido e dos mecanismos moleculares e, a camada viscosa onde só se fazem sentir os mecanismos de natureza molecular [62].

Frequentemente recorre-se ao conceito de tempo de relaxação t_p - tempo necessário para uma partícula anular a sua velocidade unicamente por acção das forças de atrito viscoso do fluido - para distinguir entre os regimes de transporte no interior da camada viscosa. A correspondente variável adimensional t_p^+ é definida por:

$$t_p^+ = \frac{u^{*2} \rho_p d_p^2}{18 \mu \nu} \quad (1.3)$$

onde

u^* - velocidade de atrito ($\bar{u} \sqrt{f/2}$)

ρ_p - massa volúmica das partículas

Com base nos resultados experimentais obtidos na deposição de aerossóis [116] foram estabelecidos intervalos de tempo de relaxação adimensional a que se associam os diferentes regimes de transporte. Assim, para $t_p^+ \leq 0.1$ o transporte é feito por difusão; para $0.1 \leq t_p^+ \leq 10$ e em resultado das maiores dimensões das partículas o movimento é devido aos efeitos de inércia e, para $t_p^+ \geq 10$ considera-se regime de impacto, uma vez que as partículas se deslocam com uma velocidade da ordem de grandeza da velocidade de atrito (u^*).

Nos últimos 15 - 20 anos a teoria clássica da camada limite foi posta em causa por ter sido detectada a ocorrência, com uma certa periodicidade, de fenómenos de turbulência que penetram na sub-camada viscosa [38, 57]. Desta forma, sucedem-se na sub-camada viscosa ejeções e reentradas turbulentas de fluido, podendo estas últimas ser determinantes no transporte das partículas para a superfície.

Em escoamento horizontal e para partículas relativamente densas pode ser necessário considerar um quarto regime de transporte devido ao efeito das forças de gravidade, que levam à sedimentação das partículas [30], fenómeno que assume maior importância em escoamento laminar.

1.2.2 Adesão

A deposição de partículas, propriamente dita, e a adesão das mesmas às superfícies são fenómenos que dependem fundamentalmente das propriedades físico-químicas dos sólidos em presença e do fluido onde se encontram imersas.

Alguns dos aspectos inerentes aos fenómenos de adesão serão referidos com maior detalhe no **capítulo 2**.

1.2.3 Remoção

As forças hidrodinâmicas, exercidas pelo fluido em circulação, são as principais responsáveis pela remoção de partículas depositadas. Contudo, a intensidade com que se processa a remoção depende essencialmente da coesão interna dos depósitos e da adesão da camada inicial dos mesmos à superfície onde se formaram.

1.2.3.1 Resistência Mecânica e Morfologia dos Depósitos

A resistência mecânica e a morfologia dos depósitos têm sido objecto de estudo por parte de vários investigadores [55, 99, 81, 70].

Kern e Seaton [55] consideraram que à medida que aumenta a espessura dos depósitos se torna maior o número de regiões de fragilidade o que facilita a acção das forças de remoção. A existência de mais de uma camada na constituição dos depósitos tem sido referida [81, 99], admitindo-se que a camada mais exterior apresenta menor coesão interna, o que se traduz numa maior facilidade de remoção.

Pinheiro [81] admite que a camada de maior fragilidade, isto é, a mais próxima da interface depósito-fluido, tenderá a ocupar uma fracção menor do depósito à medida que aumenta a velocidade do fluido.

Existem resultados experimentais [99, 40] que revelam uma aumento da coesão dos depósitos quando formados a velocidades de fluido elevadas. *Melo [70]* confirmou experimentalmente a existência de camadas com resistências mecânicas distintas num mesmo depósito, tendo verificado que a camada exterior poderia ser removida a baixas velocidades do fluido, enquanto a camada junto à superfície sólida era praticamente irremovível, mesmo para velocidades elevadas do fluido, o que comprova uma forte adesão à superfície.

1.2.3.2 Forças de Remoção

As forças hidrodinâmicas que são consideradas responsáveis pela remoção de partículas depositadas podem classificar-se em dois tipos distintos: as forças de atrito e as forças de elevação. Para além destas forças, as ejeções turbulentas que ocorrem na sub-camada viscosa [19] podem ter um efeito determinante no processo de remoção. Saliente-se que o efeito das ejeções turbulentas se traduz no gerar de forças de atrito e de

elevação, a que se confere um carácter de forças adicionais, possivelmente por até à data não ter sido possível quantificá-las na íntegra.

As forças de atrito estão relacionadas com a tensão de corte desenvolvida pelo fluido em movimento, a qual atinge o seu valor máximo junto às superfícies que delimitam a secção de escoamento. A relação entre a tensão de corte τ , a velocidade média do fluido \bar{u} e o factor de atrito f é dada pela equação

$$\tau = \frac{f \rho \bar{u}^2}{2} \quad (1.4)$$

donde se conclui que as forças de atrito assumem maior importância com o aumento da velocidade do fluido.

Hall [41] e mais recentemente *Yung [117]* fazem uma síntese das diversas equações existentes para calcular forças de atrito sobre sólidos depositados. Para o escoamento viscoso em torno de uma esfera em contacto com uma parede plana, a força de atrito F_D é dada pela equação de *O'Neill [117]*

$$F_D = 8 \rho v^2 \left[\frac{u^* d_p}{\nu} \right]^2 \quad (1.5)$$

em que $\frac{u^* d_p}{\nu}$ é o número de *Reynolds* da partícula baseado na velocidade de atrito u^* .

É também referida a equação desenvolvida por *Pokusayev et al. [117]*, que tem em conta a variação da velocidade ao longo da altura da partícula, ou seja, considera a força exercida sobre a partícula dependente da distribuição vertical de velocidades, a qual para regime turbulento é expressa por

$$F_D = \left[\frac{\tau^8 \cdot d_p^{16}}{\rho v^2} \right]^{1/7} \quad (1.6)$$

As forças de elevação são geradas por diferenças de pressão em torno das partículas. isto é, os pontos de contacto das partículas com a superfície de deposição são pontos de velocidade nula, sendo a velocidade mesmo sobre a partícula superior à velocidade média do fluido a essa distância da parede. Essa diferença de velocidade

origina uma pressão mais elevada sobre a partícula e uma pressão mais baixa sobre ela, sendo esta diferença de pressões que tende a elevar as partículas.

A equação de *Saffman* [117] permite calcular a força de elevação F_L , que actua sobre uma monocamada de partículas depositadas, submersas na sub-camada viscosa;

$$F_L = 0.81 \rho v^2 \left[\frac{u^* d_p}{\nu} \right]^3 \quad (1.7)$$

Hall [41] mediu a força de elevação sobre partículas esféricas com tamanhos entre 1 mm e 5 mm, numa camada limite turbulenta perfeitamente desenvolvida, tendo chegado à seguinte relação empírica.

$$F_L = 5.46 \rho v^2 \left[\frac{d_p u^*}{\nu} \right]^{2.26} \quad (1.8)$$

Comparando as equações (1.5), (1.7) e (1.8) depreende-se que para partículas de pequenas dimensões, completamente submersas na sub-camada viscosa, o que corresponde a $u^* d_p/\nu < 5$, a força de atrito é sempre superior à força média de elevação; isto sugere que a força de atrito deverá ser a força dominante no processo de remoção.

Com base em ensaios onde foi visualizada a remoção de partículas e a ocorrência de ejeções turbulentas de fluido, *Yung* [117] propôs um mecanismo para a remoção de partículas individuais, onde podem ser consideradas duas etapas distintas. Numa primeira fase, quando uma determinada tensão de corte crítica é excedida, as partículas soltam-se e começam por rolar ou deslizar sobre a superfície. A tensão de corte crítica pode ser devida à tensão de corte do fluxo estabilizado ou à componente horizontal do varrimento que os fenómenos turbulentos da subcamada viscosa executam ao longo da superfície. Na segunda fase, as partículas que iniciaram os movimentos anteriormente referidos serão levantadas e reinseridas no seio do fluido, por acção das forças de elevação. Nestas forças de elevação englobam-se também, as acções das ejeções turbulentas do fluido.

Este mecanismo está em desacordo com a teoria de *Cleaver e Yates* [18], na qual

se admite que num primeiro instante a partícula experimenta um impulso elevatório muito intenso devido à ejeção turbulenta, de tal forma que a força de atrito pode ser desprezada.

1.3 MODELO BÁSICO DO SUJAMENTO

Existem vários modelos para descrever a variação no tempo da resistência imposta pelo sujamento à transferência de calor. Uma síntese desses modelos é feita por *Melo* [68]; no entanto todos eles se fundamentam no modelo básico proposto por *Kern* e *Seaton* [55].

Segundo *Kern* e *Seaton*, os depósitos formam-se como resultado da competição entre os processos de deposição e de remoção, o que em termos de resistência térmica do sujamento, R_f , pode ser expresso por:

$$\frac{dR_f}{dt} = \phi_d - \phi_r \tag{1.9}$$

com

ϕ_d - fluxo de deposição, em unidades de resistência térmica por unidade de tempo

ϕ_r - fluxo de remoção, em unidades de resistência térmica por unidade de tempo

sendo ϕ_d considerado constante no tempo, enquanto ϕ_r é função da espessura do depósito e conseqüentemente de R_f . A dependência de ϕ_r em relação à espessura do depósito é entendida em termos de um aumento da mesma provocar a existência de um maior número de "zonas de fragilidade", traduzindo-se numa maior probabilidade de ocorrência de remoção, pelo que

$$\phi_r = \beta R_f \tag{1.10}$$

em que β depende fundamentalmente das condições hidrodinâmicas do sistema em causa, para um dado tipo de depósito.

Combinando as equações (1.9) e (1.10) e integrando em ordem ao tempo, resulta

$$R_f = R_f^\infty (1 - \exp(-\beta t)) \quad (1.11)$$

onde

$$R_f^\infty = \frac{\varnothing_d}{\beta} \quad (1.12)$$

é o valor assintótico da resistência térmica do depósito.

Kern e *Seaton* consideram β proporcional à tensão de corte, uma vez que é esta a maior responsável pela remoção.

Alguns investigadores [99, 29] admitindo que não há identidade nos depósitos, do ponto de vista de coesão interna, dependendo esta, nomeadamente, da velocidade de escoamento do fluido, propõem a seguinte relação:

$$\varnothing_r = K_1 \frac{\tau}{\psi_c} R_f \quad (1.13)$$

em que τ é a tensão de corte na superfície do depósito, ψ_c é o factor de coesão do depósito e K_1 é uma constante que depende do sistema em consideração. Supõe-se, ainda, que:

$$\psi_c = K_2 (\bar{u})^a \quad (1.14)$$

em que K_2 é um coeficiente de proporcionalidade e a é função da natureza do depósito.

Por combinação das equações (1.4), (1.13) e (1.14) obtém-se

$$\varnothing_r = K_r f(\bar{u})^{2-a} \cdot R_f \quad (1.15)$$

em que K_r resulta da fusão dos coeficientes K_1 e K_2 .

No que respeita a \varnothing_d , refere-se o modelo generalizado de *Pinheiro* [80], onde

$$\varnothing_d = \frac{C_p}{\frac{1}{K_t} + \frac{1}{K_a}} \quad (1.16)$$

em que C_p é a concentração do agente sujante (partículas ou percursores) no seio da massa fluida e K_t e K_a são, respectivamente, os coeficientes de transporte e do fenómeno

superficial. Salienda-se que este modelo sintetiza as formulações de *Watkinson e Epstein [111]* para o sujamento por partículas, as de *Taborek et al [99]* para o sujamento por precipitação e as de *Crittenden e Kolaczowski [21]* para o sujamento por reacção química, admitindo que o processo de deposição engloba o transporte do agente sujante para a superfície de deposição seguido de um processo superficial que pode ser a adesão, a precipitação ou a reacção química.

Para um grande número de situações os coeficientes K_t e K_a são definidos por [99, 111, 4]:

$$K_t = K_3 \bar{u} \sqrt{f} \quad (1.17)$$

$$K_a = \frac{K_4 \exp(-E/RT_s)}{\bar{u}^b} \quad (1.18)$$

com

K_3, K_4 - constantes de proporcionalidade

f - factor de atrito

u - velocidade média do fluido

E - energia de activação associada ao fenómeno de superfície

R - constante dos gases perfeitos

T_s - temperatura superficial do depósito

b - parâmetro empírico que determina a importância do "tempo de residência" no fenómeno de superfície.

Em determinados sistemas é possível identificar-se um passo controlador do processo de deposição. Se $K_t \ll K_a$, o transporte para a superfície será o passo controlador e

$$\phi_d = K_t \cdot C_p \quad (1.19)$$

Ao contrário, se $K_t \gg K_a$, será o processo superficial a controlar, e

$$\phi_d = K_a \cdot C_p \quad (1.20)$$

Quanto à dependência do fenómeno de sujamento da velocidade do fluido depreende-se, do que fica exposto, que não é fácil efectuar previsões, uma vez que depende dos valores que **a** e **b** possam vir a assumir, os quais variam de caso para caso.

1.4 OBJECTIVOS DO TRABALHO

Apesar de em situações reais coexistirem frequentemente diversos agentes que contribuem para a formação de depósitos, a investigação no domínio do sujamento de superfícies de calor tem incidido fundamentalmente no estudo dos mecanismos de deposição/remoção de agentes individuais, e.g. só um tipo de partículas, ou de bactérias, ou de iões dissolvidos, etc. As interacções entre diferentes tipos de agentes de sujamento não são facilmente previsíveis e podem, pela sua importância, controlar todo o processo da formação de depósitos.

A literatura referente a estudos de sujamento misto é escassa. Existem alguns trabalhos, poucos, sobre sujamento provocado por suspensões mistas de caulino e bactérias [64, 82]. Quanto à interacção entre agentes sujantes de natureza inorgânica o trabalho mais conhecido é o de *Taborek et al.* [99].

Surgiu assim, a ideia de se estudarem situações em que estivessem presentes mais do que um agente de sujamento, numa tentativa de maior aproximação às condições reais.

Por outro lado, os mecanismos de adesão, onde as interacções superficiais têm um papel determinante, têm sido abordados de uma forma muito elementar nos estudos de sujamento, faltando aqui integrar os conhecimentos de química-física das superfícies.

Optou-se então, por estudar:

- i. o efeito de pH e da força iónica na deposição de partículas de caulino e de magnetite.
- ii. o efeito da velocidade do fluido sobre o sujamento causado por suspensões aquosas mistas de caulino e magnetite;

A escolha do caulino e da magnetite foi determinada, por se conseguirem suspender com relativa facilidade, por serem praticamente insolúveis na água e por ser comum a existência de partículas de materiais argilosos e óxidos de ferro nas águas usadas industrialmente, na alimentação a caldeiras e em circuitos de arrefecimento.

O interesse pelo efeito da velocidade tem a ver com a facilidade com que este parâmetro pode ser controlado a nível experimental e a possibilidade de através dele se identificarem os mecanismos controladores do processo global de sujamento.

De entre a multiplicidade de factores de natureza fisico-química que podem influenciar a formação de depósitos seleccionaram-se para estudo os efeitos do pH e da força iónica, quer pela facilidade de controlo durante a execução experimental, quer pela importância desses factores, nomeadamente o pH, nos métodos de tratamento de água.

Uma vez que a deposição simultânea de partículas distintas é também grandemente condicionada pelos mecanismos de interacção superficial, a maior ênfase, no presente trabalho, é dada aos estudos de adesão.

Inclui-se, no **capítulo 2**, uma revisão da literatura neste domínio.

CAPÍTULO 2

FENÓMENOS DE SUPERFÍCIE

2.1 ADESÃO E DEPOSIÇÃO

2.2 TEORIA DLVO

2.3 INTERACÇÕES DE *van der Waals*

2.3.1 Energia potencial devida às interacções de *van der Waals*

2.3.2 Constantes de *Hamaker*

2.4 INTERACÇÕES DA DUPLA CAMADA ELÉCTRICA

2.4.1 A dupla camada eléctrica

2.4.2 Potencial da dupla camada

2.4.3 Potencial zeta

2.4.4 Energia potencial devida à interacção de duplas camadas

2.5 INTERACÇÕES REPULSIVAS DE CURTA ACÇÃO

2.5.1 Distância mínima de aproximação

2.5.2 Energia livre de adesão e tensão interfacial

2.5.3 Métodos de cálculo da tensão superficial de sólidos

CAPÍTULO 2

FENÓMENOS DE SUPERFÍCIE

2.1 ADESÃO E DEPOSIÇÃO

Embora alguns autores usem o termo adesão com um carácter genérico, outros distinguem entre adesão e deposição [56], considerando que a adesão ocorre posteriormente à deposição.

Isto é, tendo ocorrido a deposição, determinada por forças que actuam a distâncias relativamente longas, entram em acção forças de curto alcance, as quais de um modo geral produzem alterações no sistema, mesmo que lentamente, de tal forma que a força de adesão varia com o tempo. Por exemplo, uma partícula em suspensão pode depositar-se sobre uma superfície e ficar agarrada a ela por acção da tensão superficial da película de líquido interfacial. Contudo, quando a película de líquido se evapora o facto de a partícula poder ficar ou não aderente e, no caso de ficar, qual a força que é necessária para a remover, são questões que têm a ver com a "adesão".

Devido ao facto de partículas e superfícies não serem perfeitamente lisas, a nível microscópico, o contacto entre elas não se faz por um único ponto, o que frequentemente origina diferentes valores para a força de adesão de uma dada população uniforme de partículas. Além disso, a pressão que é exercida nos pontos de contacto pode ser suficientemente elevada para provocar deformações nos corpos que interactuam.

Há pois, um grande número de factores que confinam o fenómeno de adesão à escala microscópica e o tornam mais complicado do que o de deposição.

2.2 TEORIA DLVO

Marshall [66], um dos pioneiros dos estudos de deposição, ao estudar a deposição de suspensões de partículas de negro de fumo sobre placas revestidas de vidro, verificou que existia uma grande semelhança entre esse fenómeno e a estabilidade coloidal, pois ambos os fenómenos eram sensíveis à força iónica do meio. Ficou assim, estabelecido o paralelismo com a teoria da estabilidade coloidal, desenvolvida por *Derjaguin, Landau* [26], e *Verwey e Overbeek* [105], conhecida como teoria DLVO.

De acordo com esta teoria, a energia potencial total de interacção entre dois corpos é resultante das acções combinadas das forças atractivas de *van der Waals* e das forças da dupla camada eléctrica ("double-layer"), tendo estas últimas, frequentemente, um carácter repulsivo.

Esta teoria preconiza que os dois corpos que interactuam atingirão o máximo de estabilidade num mínimo de energia de profundidade infinita.

Contudo, já em 1937, *Hamaker* [42], ao tentar interpretar o fenómeno de reptização, sugeriu a possibilidade de existência de forças repulsivas de curta acção, as quais seriam responsáveis por criar um mínimo de energia de valor finito, tornando possível o fenómeno contrário à floculação.

Se forem tidas em conta estas forças repulsivas de curto raio de acção ("short range"), a energia potencial total de interacção V_T será expressa por

$$V_T = V_W + V_{DL} + V_{SR} \quad (2.1)$$

em que V_W é a energia devida às forças de *van der Waals*, V_{DL} é a energia resultante das interacções da dupla camada eléctrica e V_{SR} refere-se à energia associada às forças repulsivas de curta acção (repulsões de *Born*).

Estas interacções são expressas de forma mais conveniente em termos de energia; no entanto, são facilmente transponíveis para forças, uma vez que a relação

entre energia (V) e força (F) é dada por

$$F = \frac{\partial V}{\partial H} \tag{2.2}$$

sendo H a distância entre os corpos que interactuam.

Convencionalmente, as interacções repulsivas são consideradas positivas, sendo as atractivas afectadas de sinal negativo. Esta convenção permite falar da "altura da barreira" de energia e da "profundidade" do mínimo de energia.

Assim, no caso mais comum, em que só as forças de *van der Waals* têm carácter atractivo, um perfil possível para a energia total de interacção em função da distância (H) é o representado na Figura 2.1.

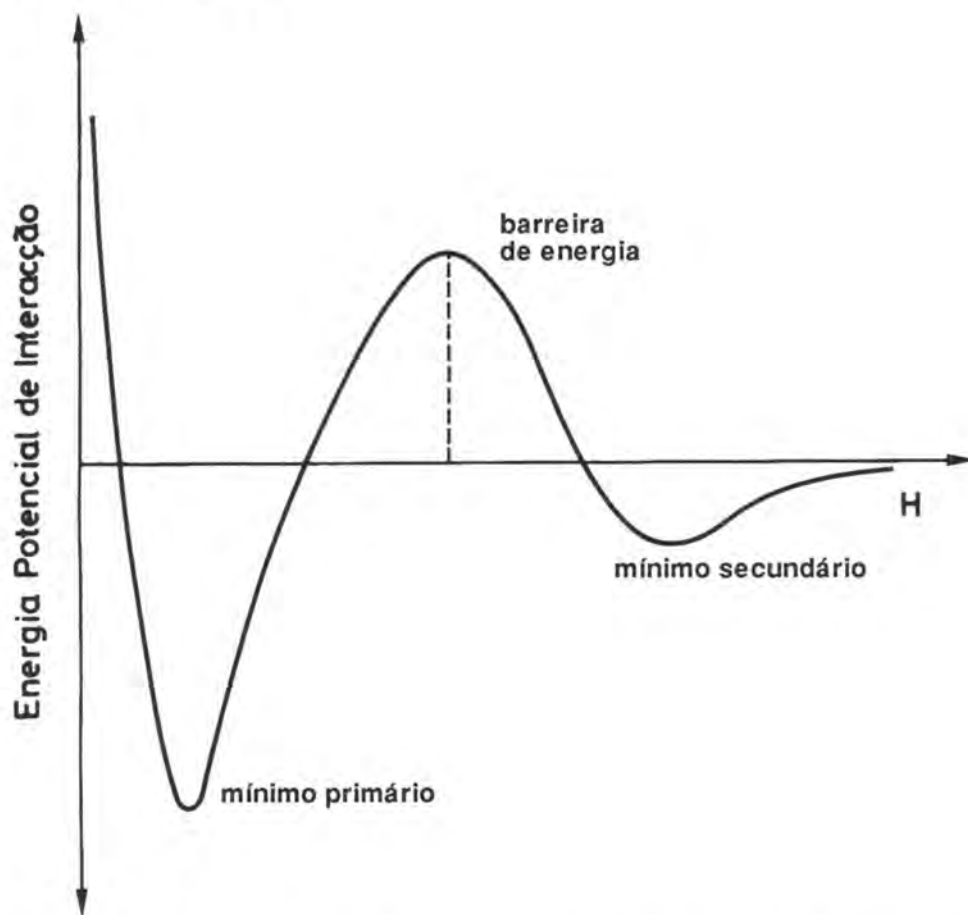


Figura 2.1 - Energia potencial total de interacção em função da distância entre duas partículas com cargas do mesmo sinal.

Neste caso, a curva de energia potencial apresenta dois mínimos, separados por

um máximo, correspondendo este a uma barreira de energia. Como é óbvio, as partículas depositadas no mínimo secundário podem ser removidas mais facilmente do que as estabilizadas no mínimo primário.

A alteração de qualquer um dos parâmetros de que dependem as diferentes energias de interacção modifica a forma desta curva, podendo mesmo acontecer que deixe de existir a barreira de energia ou o mínimo secundário. Por exemplo, um aumento de força iónica do meio provoca uma diminuição da barreira de energia, tornando também, menos pronunciado o mínimo secundário. A ilustração do efeito dos vários parâmetros sobre a forma da curva de energia potencial foi objecto de um trabalho de *Ruckenstein e Kalthod* [89].

Para um grande número de sistemas, a teoria DLVO tem um carácter semi-quantitativo, uma vez que não contempla a acção de outras forças que podem assumir um papel relevante. De entre elas destacam-se as pontes de hidrogénio, particularmente significativas em meio aquoso, e as possíveis forças repulsivas resultantes da hidratação das superfícies sólidas [50]. Estas forças de hidratação ocorrem quando as superfícies imersas interactuam fortemente com a água, de tal forma que a camada de água adjacente se liga a elas, ou pelo menos sofre uma alteração estrutural. Presume-se que esta camada passa a ter uma energia livre menor e, quando duas superfícies se aproximam, origina-se uma força de repulsão que corresponde ao trabalho necessário para transferir as moléculas de água dessa camada para o seio do líquido [80].

Existem ainda outros factores, nomeadamente a rugosidade das superfícies, o efeito "ligante" de alguns cátions e a influência que podem exercer os surfactantes iónicos e as películas de líquido aderentes às superfícies, cuja acção pode ser importante e que não são também consideradas [108].

Esta falha na teoria DLVO acontece devido à impossibilidade actual de quantificar os efeitos destas forças e factores adicionais, aos quais se faz recurso, de

forma qualitativa, quando é necessário explicar desvios relativamente às previsões teóricas.

2.3 INTERACÇÕES DE *van der WAALS*

Sob a designação genérica de forças de *van der Waals* incluem-se as forças que se estabelecem entre moléculas apolares, englobando as forças de dispersão (*London*), as de orientação (*Keesom*) e de indução (*Debye*) que ocorrem, respectivamente, nas seguintes situações [44]:

1. dipolo induzido - dipolo induzido
2. dipolo permanente - dipolo permanente
3. dipolo permanente - dipolo induzido

A energia potencial resultante das interacções de *van der Waals* entre duas moléculas isoladas varia na razão inversa da distância entre elas. O expoente que afecta a distância varia consoante o tipo de interacção em causa. *Hiemenz* [44] apresenta um resumo das interacções mais comuns entre moléculas e/ou iões e respectivas equações.

Em química coloidal são objecto de interesse as interacções ditas macroscópicas, isto é, entre partículas ou entre partículas e superfícies. Sendo as partículas constituídas por um grande número de moléculas, a interacção total pode ser obtida somando as interacções entre pares de moléculas [106].

Hamaker [42] demonstrou que as interacções de *van der Waals* compreendem duas partes distintas, uma puramente geométrica e outra constante, sendo esta vulgarmente representada por A e designada constante de *Hamaker*, dependendo somente da natureza dos materiais que interactuam.

2.3.1 Energia potencial devida às interações de *van der Waals*

As expressões correspondentes à energia potencial associada às forças de *van der Waals*, para as geometrias mais comuns, são as seguintes [106, 44]:

1. Interação entre duas placas planas paralelas semi-infinitas à distância H

$$V_{W_{\text{placa/placa}}} = - \frac{A}{12\pi H^2} \quad (2.3)$$

no caso de as placas apresentarem uma espessura finita (δ) virá

$$V_{W_{\text{placa/placa}}} = - \frac{A}{12\pi} \left[\frac{1}{H^2} + \frac{1}{(H + 2\delta)^2} - \frac{2}{(H + \delta)^2} \right] \quad (2.4)$$

2. Interação entre duas esferas de raios R_1 e R_2 à distância H

$$V_{W_{\text{esfera/esfera}}} = - \frac{A}{6} \left[\frac{2R_1R_2}{H^2 + 2R_1H + 2R_2H} + \frac{2R_1R_2}{H^2 + 2R_1H + 2R_2H + 4R_1R_2} + \ln \left(\frac{H^2 + 2R_1H + 2R_2H}{H^2 + 2R_1H + 2R_2H + 4R_1R_2} \right) \right] \quad (2.5)$$

quando R_1 e $R_2 \gg H$ a equação anterior reduz-se a

$$V_{W_{\text{esfera/esfera}}} = - \frac{AR_1R_2}{6H(R_1 + R_2)}$$

3. Interação entre uma esfera de raio R e uma superfície plana à distância H

$$V_{W_{\text{esfera/placa}}} = - \frac{A}{6} \left\{ \frac{2R(H + R)}{H(H + 2R)} - \ln \left[\frac{(H + 2R)}{H} \right] \right\} \quad (2.7)$$

que para $R \gg H$ toma a forma

$$V_{W_{\text{esfera/placa}}} = - \frac{AR}{6H} \quad (2.8)$$

Vold [109] deduziu expressões para a energia atractiva de *van der Waals* entre partículas que apresentam geometrias diferentes das aqui consideradas.

As equações apresentadas anteriormente são válidas para interações ditas não retardadas, ou seja quando $H \ll \lambda$, em que λ é o comprimento de onda característico na

teoria da energia de dispersão [47]. O retardamento surge porque o campo eléctrico que é responsável pelas atracções de London se propaga à velocidade da luz entre as moléculas e, se duas moléculas estiverem bastante afastadas, pode ocorrer uma diferença de fase entre as vibrações de ambas. Este efeito assume maior importância quando a distância de separação se torna comparável ao comprimento de onda (λ) do campo de propagação.

Um tratamento adequado deste fenómeno torna-se demasiado complicado, pois envolve a equação de *Schrödinger* na sua forma de dependência temporal.

No entanto, alguns autores [47, 44] abordam este assunto, apresentando mesmo expressões aproximadas contendo correcções ao efeito de retardamento.

Segundo *Hull e Kitchener* [47] os valores obtidos para a energia de interacção são significativamente menores quando o retardamento é tido em consideração.

Apesar de gerar alguma discussão, este não é o ponto mais controverso no cálculo das interacções de *van der Waals*, pois é suplantado pela controvérsia existente em torno da determinação das constantes de *Hamaker*.

2.3.2 Constantes de *Hamaker*

Existem duas metodologias distintas para calcular as constantes de *Hamaker*. Num caso, parte-se das propriedades das moléculas consideradas individualmente e admite-se que essas propriedades são aditivas - método microscópico; no outro, parte-se directamente das propriedades do material entendido como um todo - método macroscópico.

Em qualquer dos métodos existe um grande número de equações que fazem recurso a diferentes propriedades, o que origina, frequentemente, um enorme leque de valores para a constante de uma mesma substância.

Não será feita uma referência mais detalhada aos diferentes métodos de cálculo,

pois existe um excelente resumo feito por *Visser* [107], onde são também comparados os valores obtidos por alguns desses métodos.

Segundo *Hamaker*, a constante A_{11} para a interacção de dois corpos da substância 1, a curta distância no vácuo, é dada por [106]

$$A_{11} = \pi^2 n_1^2 \beta_{11} \quad (2.9)$$

em que n_1 é o número de átomos por unidade de volume e β_{11} é a constante da equação de *London* expressa por

$$\beta_{11} = \frac{3}{4} \hbar \nu_0 \alpha^2 = \frac{3}{4} I \alpha^2 \quad (2.10)$$

- sendo
- \hbar - constante de *Planck*
 - ν_0 - frequência característica do átomo
 - α - polarizabilidade da substância
 - I - energia de ionização $\simeq \hbar \nu_0$

Para a interacção de dois corpos diferentes 1 e 2, a constante A_{12} virá

$$A_{12} = \pi^2 n_1 n_2 \beta_{12} \quad (2.11)$$

Pelo princípio de *Berthelot* a constante de interacção entre duas partículas diferentes iguala a média geométrica das constantes de interacção das partículas individuais, pelo que se obtém

$$A_{12} = \sqrt{A_{11} A_{22}} \quad (2.12)$$

Segundo *Visser* [106], as constantes de *Hamaker* A_{131} e A_{132} para a interacção de duas substâncias da espécie 1 e uma substância da espécie 1 e outra da espécie 2, respectivamente, imersas num meio 3, são obtidas a partir das constantes individuais das substâncias e suas combinações através das seguintes equações:

$$A_{131} = A_{11} + A_{33} - 2A_{13} \quad (2.13)$$

e

$$A_{132} = A_{12} + A_{33} - A_{13} - A_{23} \quad (2.14)$$

ou de forma aproximada

$$A_{131} \approx (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})^2 \quad (2.15)$$

e

$$A_{132} \approx (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}}) (\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (2.16)$$

em que, como anteriormente,

$$A_{ij} = \sqrt{A_{ii} A_{jj}} \quad (2.17)$$

Faz-se notar que os termos do lado direito das equações anteriores deveriam ser multiplicados por um factor C, tendo em conta que as forças de dispersão são transmitidas através de um meio com uma permissividade eléctrica diferente da das moléculas. Esta constante C tem um valor que se situa normalmente entre 1.6 - 1.8, sendo muitas vezes desprezada nos cálculos.

Contudo, *Neumann et al.* [77] consideram que, por vezes, o erro cometido ao desprezar C pode ser apreciável e propõem que seja introduzido o parâmetro de interacção de *Good* [36] como factor de correcção, pelo que

$$A_{ij} = \phi \sqrt{A_{ii} A_{jj}} \quad (2.18)$$

em que

$$\phi = \frac{\gamma_{iv} + \gamma_{jv} - \gamma_{ij}}{2\sqrt{\gamma_{iv} \gamma_{jv}}} \quad (2.19)$$

sendo $\gamma_{ij} = \Delta G_{ij}^{ad} + \gamma_{iv} + \gamma_{jv}$ (2.20)

- com ΔG^{ad} - energia livre de adesão
 γ_{iv} - tensão superficial do vapor da substância i
 γ_{jv} - tensão superficial do vapor da substância j

Admite-se, assim, que os resultados obtidos a partir das equações (2.13) e (2.14),

quando corrigidas, possam vir a ser mais próximos dos resultados obtidos pela teoria macroscópica de *Lifshitz*.

Lifshitz, tendo em conta que não é válido considerar a aditividade das forças de dispersão, conforme estabelecido por *Hamaker*, desenvolveu uma teoria baseada nas propriedades ópticas dos materiais, englobando toda a gama do espectro electromagnético.

Segundo esta teoria, A_{132} é dada por [106]

$$A_{132} = \frac{3}{4\pi} \hbar v_{132} \quad (2.21)$$

onde \hbar - constante de *Planck*

v_{132} - frequência média obtida a partir das propriedades ópticas das substâncias 1, 2 e 3.

v_{132} pode ser obtida a partir de

$$v_{132} = \int_0^\infty \frac{\epsilon_1(i\xi) - \epsilon_3(i\xi)}{\epsilon_1(i\xi) + \epsilon_3(i\xi)} \cdot \frac{\epsilon_2(i\xi) - \epsilon_3(i\xi)}{\epsilon_2(i\xi) + \epsilon_3(i\xi)} \cdot d(i\xi) \quad (2.22)$$

em que $\epsilon_i(i\xi)$ é a constante dielétrica complexa da substância i ao longo do eixo imaginário de frequência $i\xi$. É uma função real monotonamente decrescente desde ϵ_0 (constante dielétrica estática) quando $\xi = 0$ até 1 quando $\xi = \infty$.

O método de *Lifshitz* é aceite como o mais correcto, pois as condições impostas na sua formulação são mínimas. No entanto, surgem limitações de ordem prática para se conseguir o espectro completo de uma dada substância e, apesar de se considerar que a maior contribuição para a constante de *Hamaker* é dada pela absorção na região dos ultra-violetas [106], continua a não ser fácil a obtenção de espectros de absorção no ultra-violeta longínquo, para um grande número de materiais. Há, contudo, alguns trabalhos [59, 79] onde já são referidos valores das constantes de *Lifshitz* para um número de substâncias que, esperançosamente, se está a tornar cada vez maior.

2.4 INTERACÇÕES DA DUPLA CAMADA ELÉCTRICA

2.4.1 A Dupla Camada Eléctrica

A separação de carga eléctrica que ocorre na interface entre duas fases é designada por dupla camada eléctrica porque, numa visão simplista, se pode considerar constituída por duas regiões com cargas eléctricas de sinais contrários.

Os mecanismos mais importantes que originam a separação espontânea de carga eléctrica entre duas fases em contacto devem-se a [89, 100, 48]:

- i - diferenças na afinidade electrónica das duas fases;
- ii - diferenças na afinidade iónica das duas fases;
- iii - ionização de grupos superficiais;
- iv - retenção física de cargas não móveis no interior de uma das fases.

O primeiro caso ocorre quando há junção de dois metais, ou de um metal e um semi-condutor e não é importante nas interfaces sólido-líquido ou líquido-líquido.

A diferença de afinidade iónica entre fases (ii) pode determinar a adsorção preferencial de certos iões por uma das fases. Quando esses iões exercem o controlo da carga e do potencial de superfície da fase dispersa denominam-se "*iões determinantes de potencial*". As espécies iónicas que podem afectar a extensão da dupla camada, mas que não têm uma interacção específica com a superfície são conhecidos como "*iões indiferentes*". Entre estes dois extremos, existem iões que podem situar-se na região interior da dupla camada e que têm uma interacção específica, por exemplo de natureza química, com a superfície e são referidos como "*iões especificamente adsorvidos*". Quando acontece serem os iões OH^- ou H^+ os determinantes de potencial, o desenvolvimento de carga superficial é fortemente influenciado pelo pH da solução.

A ionização de grupos superficiais (iii) é comum em superfícies de óxidos,

aminas e ácidos carboxílicos, sendo por isso frequente em superfícies biológicas. Este mecanismo pode ser também, função do pH do meio, o que é vulgar no caso dos óxidos. As superfícies destes possuem um grande número de grupos hidroxilo com carácter anfotérico, os quais podem reagir com iões H^+ ou OH^- , consoante o pH a que se encontrem, de acordo com



A situação mais comum de retenção física de uma carga no seio de uma fase (iv) ocorre quando há substituições isomórficas no interior de redes cristalinas. Este fenómeno verifica-se com frequência em certos materiais argilosos constituídos por alumino-silicatos, onde se gera uma carga negativa no interior da rede cristalina, que na maior parte dos casos é devida à substituição dos iões de alumínio, da camada octaédrica, por outros de valência inferior.

Nestes sistemas, a densidade de carga superficial não pode ser anulada, embora possa sofrer alterações provocadas por modificações do pH do meio de forma a facilitar a adsorção de hidrogénios ou grupos hidroxilo nas zonas em que a sílica se encontra exposta.

Assim, quando uma partícula se encontra imersa numa solução iónica, desenvolve uma carga eléctrica superficial a qual é responsável por uma acumulação de iões de carga oposta (contra-iões) junto à superfície da partícula. Os restantes iões, situados fora da zona interfacial, ficam sujeitos à acção simultânea das forças electrostáticas da superfície e aos movimentos brownianos. No entanto, estes movimentos desordenados, de origem térmica, afectam todos os iões independentemente do seu sinal de carga, o que contribui para a formação de uma camada difusa, a qual juntamente com a superfície sólida carregada e a camada de líquido adjacente se designam por dupla camada eléctrica, (Figura 2.2).

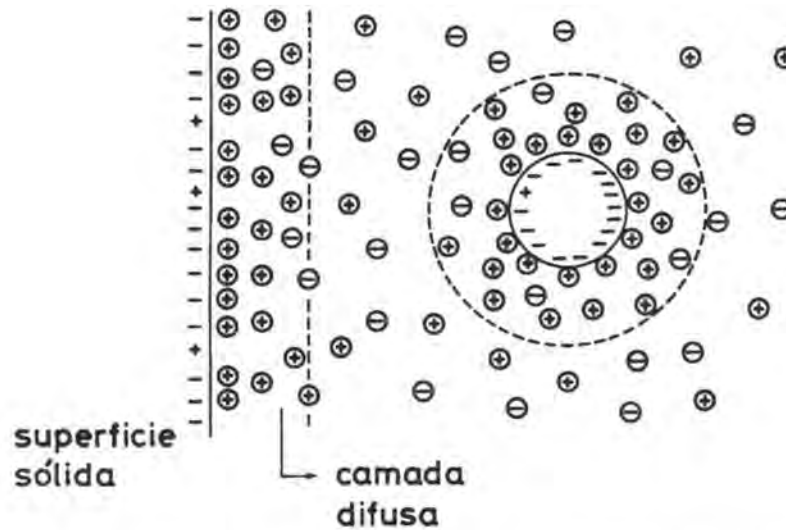


Figura 2.2 - A dupla camada eléctrica associada a uma superfície plana e a uma partícula esférica.

2.4.2 Potencial da dupla camada

O potencial electrostático que se estabelece devido à diferente concentração de cargas, no interior da dupla camada eléctrica, denomina-se "*potencial da dupla camada eléctrica*".

Existem vários modelos para a variação do potencial da dupla camada, o qual decai ao longo da camada difusa desde o valor do potencial da superfície até zero [44, 48].

Um dos primeiros modelos conhecidos, com frequência atribuído a *Helmholtz* [48], numa visão muito simplista, considera a dupla camada eléctrica constituída por duas zonas planas paralelas onde se acumulam as cargas eléctricas, de forma semelhante a um condensador de armaduras planas. De acordo com este modelo, a variação do potencial ao longo da distância x que separa as placas é dada por

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{\Delta\psi}{\delta} = \frac{\sigma_e}{\epsilon} \quad (2.24)$$

em que $\Delta\psi$ é a queda de potencial entre placas separadas por uma distância δ , σ_e é a

densidade de carga superficial e ϵ é a permitividade eléctrica do meio que separa as placas.

De entre as formulações, que têm em conta a existência da camada difusa, a mais simples é a aproximação de *Debye-Hückel*, que traduz da seguinte forma a variação do potencial ao longo da distância x

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (2.25)$$

em que ψ_0 é o potencial da superfície e κ é o parâmetro de *Debye-Hückel*, também designada "*inverso da espessura da dupla camada*". O parâmetro κ é função da força iónica do meio e, no Sistema Internacional, é expresso por (ver Apêndice A)

$$\kappa = \left(\frac{2000 e^2 N_A I}{\epsilon K_B T} \right)^{1/2} \quad (2.26)$$

onde e é a carga do electrão, N_A é o número de Avogadro, I é a força iónica do meio, K_B é a constante de *Boltzmann* e T é a temperatura absoluta.

Deve salientar-se que em grande parte da literatura referente à dupla camada eléctrica o sistema de unidades utilizado é o c.g.s. Mas, seja esse sistema ou o S.I., raramente aparece uma referência explícita indicando de qual se trata. As expressões de um para o outro sistema diferem de um factor de 4π ; o que torna dúbida a situação é o facto de esse factor ser comum a ambos os sistemas, aparecendo no S.I., dito racionalizado, somente nas expressões que traduzem grandezas com simetria esférica [96]. As deduções apresentadas no Apêndice A esclarecem esta situação.

A aproximação de *Debye-Hückel* associa as equações de *Poisson* e de *Boltzmann* e, por isso, só é aplicável quando os valores do potencial são baixos (Apêndice A). Segundo *Hiemenz* [44], os erros introduzidos pela inconsistência inerente à equação de *Poisson-Boltzmann* não são muito significativos, para a maioria das dispersões coloidais, mesmo que os potenciais sejam relativamente elevados.

A extensão a potenciais elevados é feita pela teoria de *Gouy-Chapman*, que

permite resultados mais correctos quando ocorrem elevadas densidades de carga, de acordo com a qual a variação de potencial é dada por

$$\gamma = \gamma_0 \exp(-\kappa x) \quad (2.27)$$

em que

$$\gamma = \frac{\exp(z e \psi / 2 K_B T) - 1}{\exp(z e \psi / 2 K_B T) + 1} \quad (2.28)$$

aplicável a um electrólito simétrico, sendo z o valor absoluto da valência dos iões. No entanto, mesmo esta teoria falha, quando a concentração iónica aumenta, pois baseia-se no princípio de que os iões são cargas pontuais e como tal não ocupam volume, o que só poderá ser aceitável a baixas concentrações.

Uma forma de obviar este problema é dada pela teoria de *Stern*, a qual considera a dupla camada eléctrica dividida por uma fronteira imaginária, designada por "*plano de Stern*", que separa os iões adsorvidos à superfície (camada de *Stern*) dos que constituem a camada difusa (Figura 2.3). Isto, porque o tamanho finito dos iões não permite que o centro de um ião se aproxime da superfície a uma distância inferior à do seu raio de hidratação, sem que haja adsorção específica [95]. Segundo esta teoria, a variação de potencial na camada de *Stern* é traduzida por [44]

$$\frac{\psi_0 - \psi_\delta}{\delta} = \frac{\sigma_{\delta 0} \kappa n_0}{\epsilon_\delta (1 - \kappa n_0)} \quad (2.29)$$

Em que ψ_0 é o potencial da superfície real, ψ_δ é o potencial do plano de *Stern*, δ a espessura da camada de *Stern*, $\sigma_{\delta 0}$ é a densidade de carga superficial quando a superfície se encontra saturada, ϵ_δ é a permitividade no interior da camada de *Stern*, n_0 é a concentração dos iões adsorvidos na solução e κ é a constante da isotérmica de *Langmuir*.

Combinando a variação de potencial no interior da camada de *Stern* com a aproximação de *Debye-Hückel* aplicada à camada difusa, onde os potenciais já são mais baixos, seria possível um tratamento mais exacto.

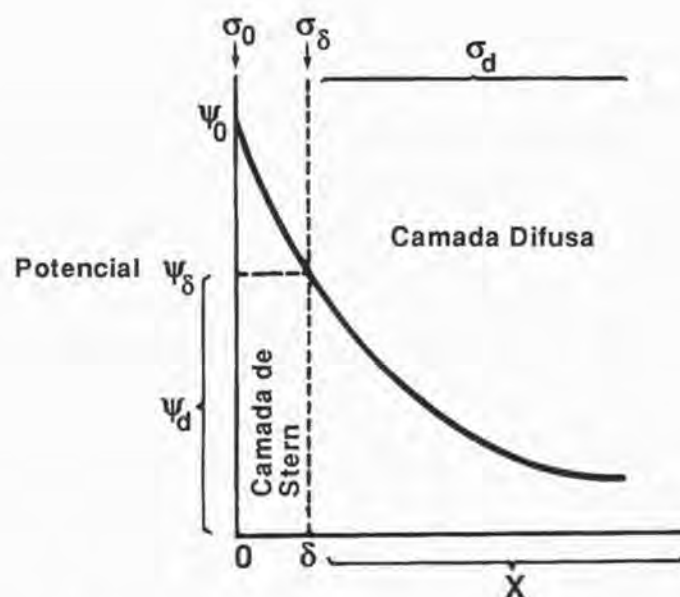


Figura 2.3 - Variação do potencial electrostático com a distância a uma superfície plana em presença de uma camada de Stern.

Todavia, a aplicação quantitativa do modelo de Stern não é muito viável, porque introduz parâmetros cuja determinação experimental é difícil, senão mesmo impossível [44].

Existem outras correntes teóricas [48, 97] que consideram a dupla camada dividida por duas superfícies imaginárias: a mais próxima da superfície real denomina-se "*plano interior de Helmholtz*" (IHP) e passa pelo centro dos iões adsorvidos especificamente e dos iões que por desolvatação parcial são adsorvidos electrostaticamente; a mais externa "*plano exterior de Helmholtz*" (OHP) contém os centros da primeira camada de contra-íões hidratados que são adsorvidos electrostaticamente, coincidindo com o plano de Stern.

Todas as considerações apresentadas se referem à dupla camada formada em torno de placas planas. O tratamento de superfícies com outras formas geométricas torna-se mais complicado, pois requer a solução exacta da equação de *Poisson-Boltzmann*, visto que deixa de ser válida a aproximação conseguida com a sua linearização (Apêndice A).

Hunter [48] apresenta a solução exacta da equação de *Poisson-Boltzmann* para a dupla camada em torno de uma partícula esférica e um tratamento elaborado que permite resultados bastante exactos para partículas de forma cilíndrica. O grande óbice destes métodos resulta na complexidade e morosidade do cálculo que faz recurso a soluções numéricas.

2.4.3 Potencial Zeta

Uma grande parte da formulação teórica da química coloidal assenta no conhecimento da variação do potencial electrostático em torno de partículas. Contudo, esse conhecimento tem muitas limitações práticas, sendo por vezes impossível [48].

Um conceito importante, que visa facilitar a determinação do valor do potencial, é o de "*superfície de corte*", que se considera adjacente à superfície da partícula e dentro da qual o fluido se mantém estacionário. A superfície de corte forma um envólucro em torno da partícula e todo o conjunto constitui uma unidade. Se, por exemplo, a partícula se mover por um processo electroforético, toda a unidade, isto é, partícula e película de líquido envolvente mantendo o seu conteúdo de carga se deslocará.

O comportamento electroforético de uma partícula depende pois, do potencial na superfície de corte. Este potencial é denominado potencial electrocinético ou potencial zeta (ζ).

A localização exacta da superfície de corte é mais uma das incógnitas da dupla camada eléctrica. Porém, é comum admitir-se que essa superfície se situa a uma distância ligeiramente superior ao plano de *Stern*, sendo por isso o potencial zeta (ζ) um pouco inferior ao potencial de *Stern* (ψ_δ) [95]. Esta consideração tem como razão o facto de, para além dos iões da camada de *Stern*, poder haver moléculas de solvente ligadas à superfície carregada, extendendo a unidade para lá do plano de *Stern*.

Na prática é usual não distinguir os dois potenciais, visto que existe evidência experimental de que o erro introduzido não é grande [95].

Quando uma espécie adquire carga, por adsorção de iões determinantes de potencial, existe uma dada concentração desses iões, para a qual a carga superficial se anula. Esta condição denomina-se "*ponto de carga nula*" (p.z.c.) e é determinada medindo a carga da superfície em função da concentração dos iões determinantes de potencial.

Existe um outro ponto, que pode ou não coincidir com o p.z.c., que é conseguido ajustando a concentração dos iões determinantes de potencial de forma a anular o potencial zeta, designando-se por "*ponto isoelétrico*" (i.e.p.) [48].

Os iões especificamente adsorvidos também podem inverter o sinal do potencial zeta. No entanto, fazem-no de uma forma menos abrupta, enquanto que os iões indiferentes reduzem o potencial ζ assintoticamente até zero [48].

Se a inversão do potencial zeta for causada pela adsorção específica de iões, o ponto $\zeta=0$ designa-se nesse caso "*ponto de inversão de potencial zeta*" (p.z.r.) e ocorre deslocado relativamente ao i.e.p.

Se o ponto de carga nula for conhecido é possível determinar o valor do potencial de superfície (ψ_0) através da equação de *Nernst* [44].

$$\psi_0 = \frac{K_B T}{e} \ln \frac{C}{C_{zp}} = \frac{2.303 R T}{F} \log \frac{C}{C_{zp}} \quad (2.30)$$

em que

- C_{zp} - concentração molar dos iões nas condições do ponto de carga nula
- C - concentração molar dos iões numa condição diferente do p.z.c.
- F - constante de *Faraday*
- R - constante dos gases perfeitos
- T - temperatura absoluta
- K_B - constante de *Boltzmann*
- e - carga do electrão

Na impossibilidade de conhecer o ponto de carga nula, o que é frequente,

atribui-se ao potencial de superfície o valor do potencial zeta [44, 106], residindo aqui uma parte significativa da importância prática deste último.

Hunter [48] faz uma descrição detalhada dos vários métodos experimentais usados na determinação do potencial zeta e mostra-se confiante de que, num futuro não muito longínquo, venha a ser possível medir o potencial total da dupla camada, devido aos melhoramentos que têm sido conseguidos na medição de propriedades de semi-condutores.

2.4.4 Energia potencial devida à interacção de duplas camadas

Considerando duas placas, imersas num dado meio, situadas a uma distância relativamente grande uma da outra, o potencial de cada uma das duplas camadas decairá a partir da superfície até atingir o valor zero num ponto intermédio entre as placas. À medida que a distância entre placas diminui, passa a existir sobreposição dos potenciais na região intermédia. Se a interacção for entre duas partículas da mesma natureza, a interpenetração das duas duplas camadas, com o mesmo sinal, dará origem a uma energia potencial de repulsão. Como é óbvio, a energia potencial gerada será atractiva quando os corpos que interactuam tiverem cargas de sinais contrários.

No entanto, a situação mais comum é a de repulsão, uma vez que a maioria das superfícies tem tendência a adquirir carga negativa. Exemplos de superfícies que se podem apresentar carregadas positivamente são os hidróxidos de ferro e de alguns outros metais [100].

No caso de superfícies que admitam um "*ponto de carga nula*" considera-se que nessas condições se atinge o máximo de adesão, pois não existe repulsão devida às duplas camadas eléctricas, havendo unicamente a acção atractiva das forças de *van der Waals*.

Hogg, Healy e Fuerstenau [45] considerando que as análises teóricas que existiam sobre a interacção de duplas camadas eram dificilmente aplicáveis a situações

práticas, uma vez que se tornavam morosas e complicadas por requererem métodos de integração gráfica ou numérica, propuseram um nova abordagem do problema. Baseando-se na aproximação de *Debye-Hückel*, como tal na linearização da equação de *Poisson-Boltzmann*, deduziram a seguinte equação para a interacção das duplas camadas de duas placas planas paralelas, que mantêm constantes os potenciais de superfície

$$V_{DL_{placa/placa}}^{\Psi} = -\epsilon k \left\{ \left[\exp(-\kappa H) (\psi_{o1}^2 + \psi_{o2}^2) - (2\psi_{o1}\psi_{o2}) \right] \frac{1}{\exp(\kappa H) - \exp(-\kappa H)} \right\} \quad (2.31)$$

Deve salientar-se que esta não é a forma original da equação de *Hogg Healy e Fuerstenau* (HHF), a versão original da equação surge no sistema c.g.s., enquanto que aqui se apresenta no S.I. (dedução no Apêndice A).

Usando a aproximação de *Derjaguin* (ver ponto 4.4.2) os autores formularam uma outra equação para a interacção entre uma partícula esférica e uma placa plana,

$$V_{DL_{esfera/placa}}^{\Psi} = \epsilon \pi R \left\{ (\psi_{o1} + \psi_{o2})^2 \ln [1 + \exp(-\kappa H)] + (\psi_{o1} - \psi_{o2})^2 \ln [1 - \exp(-\kappa H)] \right\} \quad (2.32)$$

Devido à simplicidade de cálculo inerente às equações de *Hogg Healy e Fuerstenau* o seu uso generalizou-se, tanto mais que, apesar da linearização da equação de *Poisson-Boltzmann* só ser válida para potenciais inferiores a 25 mV, estas equações dão resultados suficientemente exactos até valores de potencial de cerca de 60 mV, quando os electrólitos são simétricos e univalentes [87].

Barouch et al. [3] formularam uma equação (BMRF) para a interacção entre duas esferas, usando a equação de *Poisson-Boltzmann* na sua forma bidimensional.

Posteriormente, *Barouch e Matijevic* [2] tornaram a análise extensível à interacção entre uma esfera e uma superfície plana.

Em qualquer dos casos as equações resultantes são demasiado complexas, pois exigem a solução de integrais elípticos e funções transcendentais, admitindo os próprios autores que elas têm um aspecto desencorajador [2].

Kuo e Matijevic [61] usaram as equações BRMF e HHF para explicar a adesão e remoção de partículas esféricas de hematite a esferas de aço em função de pH e da força iónica do meio, tendo concluído que a equação BRMF permite uma melhor interpretação do fenómeno. Contudo, alguns dos argumentos aduzidos parecem um pouco dúbios.

A condição de potencial constante só é válida se a carga superficial for gerada por iões determinantes de potencial e se durante a interacção das superfícies se mantiver um equilíbrio de adsorção entre estas e a solução. Se a carga superficial for gerada por defeitos estruturais das redes cristalinas (e.g. substituições isomórficas), a interacção das superfícies ocorre sob condição de carga constante.

Wiese e Healy [114] deduziram a seguinte equação, para a interacção entre uma partícula esférica e uma superfície plana, quando a carga superficial se mantém constante

$$V_{DL\text{esfera/placa}}^{\sigma} = - \epsilon \pi R \left\{ (\psi_{o1} + \psi_{o2})^2 \ln [1 - \exp(-\kappa H)] + (\psi_{o1} - \psi_{o2})^2 \ln [1 + \exp(-\kappa H)] \right\} \quad (2.33)$$

Alguns autores [87, 38] consideram incorrecto o uso desta equação, porque durante uma interacção de carga constante, à medida que as superfícies se aproximam, os potenciais tornam-se excessivamente elevados, o que invalida a linearização em que se baseia a equação de *Wiese e Healy*.

Gregory [38], para obviar as limitações impostas pela linearização da equação de *Poisson-Boltzmann*, usando um método que designou por "compressão", formulou uma equação para a interacção a carga constante entre duas placas planas. Aplicando a esta equação a aproximação de *Derjaguin* resulta:

$$V_{DL\text{esfera/placa}}^{\sigma} = \frac{0.5 \epsilon R K_B T}{e^2} \int_{H/R}^{\kappa H} \left\{ 2 Y_{av} \ln \left[\frac{B + Y_{av} \coth \left(\frac{\kappa H}{2} \right)}{1 + Y_{av}} \right] - \ln \left[Y_{av}^2 + \cosh (\kappa H) + B \sinh (\kappa H) \right] + \kappa H \right\} d(\kappa H) \quad (2.34)$$

com $Y_{av} = (Y_1 + Y_2) / 2$ (2.35)

$$Y_i = ze\psi_{oi} / K_B T \quad (2.36)$$

e

$$B = \left[1 + Y_{av}^2 \operatorname{csch}^2 \left(\frac{\kappa H}{2} \right) \right]^{1/2} \quad (2.37)$$

Esta equação tem também as suas limitações, para além de requerer integração numérica, só permite resultados bastante exactos se as duas superfícies tiverem carga semelhante e potenciais inferiores a 50 mV [87].

A situação em que uma das superfícies se mantém a potencial constante e a outra a carga constante foi considerada por *Kar et al.* [53], que usando as aproximações de *Debye-Hückel* e *Derjaguin*, chegaram à seguinte expressão:

$$V_{DL}^{mix} = \epsilon\pi R \left\{ 2\psi_{o1}\psi_{o2} \left[\frac{\pi}{2} - \tan^{-1} \sinh(\kappa H) \right] - (\psi_{o2}^2 - \psi_{o1}^2) \ln [1 + \exp(-2\kappa H)] \right\} \quad (2.38)$$

As situações intermédias, em que nem a carga nem o potencial se mantêm constantes, ocorrem quando as superfícies adquirem carga devido à ionização ou dissociação de grupos superficiais [87]. Para estes casos *Gregory* [38] considera que a melhor aproximação é dada pela equação obtida por *Bell, Levine e McCartney*, que por não se basear no método de *Derjaguin* não fica sujeita à condição de só ser válida para $P \ll R$. A respectiva equação, para a interacção entre duas esferas, desde que as camadas difusas sejam pouco espessas ($\kappa H > 10$), é a seguinte:

$$V_{DL-esfera/esfera} = \frac{128\pi n K_B T}{\kappa^2} \tanh \left(\frac{ze\psi_{o1}}{4K_B T} \right) \tanh \left(\frac{ze\psi_{o2}}{4K_B T} \right) \frac{R_1 R_2}{H'} \exp(-\kappa H) \quad (2.39)$$

em que H' é a distância entre os centros das esferas ($= R_1 + R_2 + H$).

Existem correntes teóricas que admitem não ser possível a ocorrência de interacções em que haja constância de potencial. Para que esta condição se verifique é

necessário que exista equilíbrio electroquímico e *Frens e Overbeek [34]* consideram impossível o estabelecimento desse equilíbrio na interface partícula-solução durante uma colisão *Browniana*. Argumentando que uma colisão *Browniana* demora cerca de 10^{-7} s, mas que são necessários alguns segundos para que uma corrente de descarga restabeleça o equilíbrio nas duplas camadas que foram perturbadas, concluíram que, durante a colisão, o que se mantém constante é a carga e não o potencial da dupla camada.

A introdução do factor tempo no processo de interacção confere ao fenómeno um aspecto dinâmico e conduz ao conceito de relaxação da dupla camada eléctrica, o que corresponde ao seu reajustamento.

De acordo com *Lyklema [65]*, as situações de potencial constante ou carga constante passam a considerar-se como extremos, sendo a situação real determinada pelas taxas de relaxação das várias partes da dupla camada (e.g. camada difusa e/ou camada de *Stern*).

Weaver e Feke [112] admitem que as interacções a potencial constante só serão possíveis quando não exista redistribuição de cargas na camada de *Stern*.

Anteriormente *Jones e Levine*, citados por *Visser [106]*, tinham considerado que nenhuma das condições, potencial constante ou carga constante é apropriada quando $\kappa H < 0.5$.

Não obstante as diferentes correntes teóricas, a maioria dos autores recorre à equação de *Hogg Healy e Fuerstenau* por uma questão de simplicidade de cálculo. Recorde-se que a esta equação está subjacente a condição de potencial constante.

2.5 INTERACÇÕES REPULSIVAS DE CURTA ACÇÃO

Como já foi referido anteriormente, a hipótese de existência de forças repulsivas de curta acção data de 1937, tendo sido sugerida por *Hamaker* na tentativa de explicar os fenómenos de reptização e desorção de partículas, pois a existência dessas forças permite a formação de um mínimo primário de energia com valor finito.

Talvez, porque a maior parte dos estudos tem incidido sobre os fenómenos inversos dos atrás citados, isto é, a floculação e a adsorção de partículas, para os quais é praticamente indiferente a profundidade do mínimo de energia, poucas referências são encontradas na literatura sobre este assunto.

A associação mais conhecida das forças repulsivas de curta acção à teoria DLVO foi feita por *Ruckenstein e Prieve* [90], tendo estes autores deduzido uma expressão para a correspondente energia de interacção entre uma partícula esférica e uma placa plana, a qual é dada por

$$V_{SR} = \frac{A\sigma^6}{7560} \left[\frac{8R + H}{(2R + H)^7} + \frac{6R - H}{H^7} \right] \quad (2.40)$$

em que A é a constante de *Hamaker*, R é o raio da partícula, σ é a distância mínima de aproximação, H é a distância entre a partícula e a superfície e V_{SR} é a energia potencial devida às forças de curta acção, consideradas como sendo forças de repulsão de *Born*, isto é, devidas à sobreposição de orbitais atómicas.

Kallay et al. [52] ao estudarem a desorção de partículas de hematite depositadas sobre esferas de aço consideraram que, devido à grande inclinação da curva correspondente às forças de curta acção, relativamente à curva das forças de *van der Waals*, se poderia admitir como válida a seguinte aproximação:

$$\begin{aligned} V_{SR} &= 0 & \text{at} & H > \sigma \\ V_{SR} &= \infty & \text{at} & H < \sigma \end{aligned} \quad (2.41)$$

Frens e Overbeek [34] consideram impossível que as orbitais atómicas superficiais de duas partículas coaguladas se interpenetrem para dar origem a uma repulsão de *Born*, embora tenham considerado altamente improvável que as colisões *Brownianas* possam aproximar duas partículas a uma distância inferior ao dobro da distância entre a partícula e o plano exterior de *Helmholtz* da dupla camada eléctrica.

Há um grande número de trabalhos publicados referindo a existência de um outro tipo de forças repulsivas de curta acção, particularmente frequentes no caso de materiais argilosos, mas consideradas como sendo de natureza diferente, pois admite-se que ocorrem devido a fenómenos de hidratação [51, 15, 80].

Pelo interesse em quantificar a profundidade do mínimo primário de energia e, seguindo uma metodologia semelhante à usada por *Good e Elbing [36]* ao deduzirem a energia livre de adesão entre dois blocos semi-infinitos, far-se-á no **capítulo 4** a dedução das expressões que permitem o cálculo da energia de repulsão a curta distância, no caso das geometrias já anteriormente mencionadas e não estudadas por *Ruckenstein e Prieve*.

2.5.1 Distância Mínima de Aproximação

A determinação da distância mínima a que dois corpos se podem aproximar, isto é, a sua distância de equilíbrio é ainda objecto de muita discussão.

Em trabalho datado de 1967, *Fowkes [32]* considera que a distância entre os centros dos átomos que interactuam é de 4.0 \AA para materiais inorgânicos, 4.3 \AA para a água e 4.6 \AA para materiais orgânicos.

Mais recentemente, *van Oss e Good [101]*, por dedução teórica e tendo em conta as repulsões de *Born*, propuseram para a distância de equilíbrio no vácuo valores na ordem de $1.6 - 1.7 \text{ \AA}$. Posteriormente [102], referem um valor de 1.35 \AA que passam a utilizar nos cálculos.

Pensa-se que este valor só pode ser interpretado como sendo a distância mínima que é universalmente possível, pois deve variar de sistema para sistema.

Existem diferentes situações, em que a distância mínima de aproximação apresenta valores mais elevados. Basta considerar as distâncias existentes na estrutura lamelar de alguns materiais argilosos. Por exemplo, na caulinite cada lâmina é formada por dois estratos, um de configuração tetraédrica e outro octaédrico, que distam entre si cerca de 7 Å [24]. As bases desses estratos são formadas por oxigénios apicais juntamente com alguns iões OH⁻, o que permite que duas lâminas se liguem por pontes de hidrogénio, pois os oxigénios da base de uma lâmina emparelham com os hidroxiliões da lâmina adjacente [14]. Os comprimentos das pontes de hidrogénio, no caso da caulinite, oscilam entre 2.89 e 3.02 Å [35].

Quando os materiais que interactuam se encontram imersos num líquido, a distância mínima de aproximação pode sofrer um aumento considerável, devido à adsorção de moléculas do líquido, por parte das superfícies sólidas [75, 60].

Kuo e Matijevic [61] usaram o modelo de Danheke [22] para calcular a distância mínima de aproximação entre partículas de hidróxidos de ferro e crómio a superfícies de aço. Neste modelo, a taxa de remoção (p') relaciona-se com a distância mínima de separação (σ) através de

$$p' = \frac{\bar{c}}{4\gamma'} \left\{ \frac{(1 + 4m\omega^2/f'^2)^{1/2} - 1}{(1 + 4m\omega^2/f'^2)^{1/2} + 1} \right\}^{1/2} \cdot \exp \left[- \frac{V(H_1)}{\kappa_B T} \right] \quad (2.42)$$

em que

$$\bar{c} = (8 \kappa_B T / \pi m)^{1/2} \quad (2.43)$$

sendo m - massa da partícula

f' - factor de fricção

e

$$\gamma' = \int_{\sigma}^{H_1} \exp[-V(H)/\kappa_B T] dH \quad (2.44)$$

ω^2 é a segunda derivada de $-V(H)$ no seu ponto máximo, sendo $V(H)$ a energia total de interação.

Este modelo só é válido se a função $V(H)$ puder ser aproximada por uma função harmónica em torno do seu máximo e se $V(H_1) \geq 10 K_B T$.

Para além destas limitações, os valores de σ só podem ser determinados conhecido o valor de p' , que se obtém a partir de

$$p' = - \frac{dN}{dt} \times \frac{1}{N} \quad (2.45)$$

em que N é o número de partículas depositadas no intervalo de tempo t .

O que significa que quando o interesse em conhecer σ reside, por exemplo, na possibilidade de prever taxas de deposição, como é frequente no caso do sujamento de superfícies de transferência de calor, o modelo de *Danheke* deixa de apresentar grande viabilidade do ponto de vista prático.

No **capítulo 4**, propõe-se uma nova metodologia para cálculo de σ .

2.5.2 Energia Livre de Adesão e Tensão Interfacial

A energia livre de *Gibbs* (G) definida, via termodinâmica, pela relação

$$G = U + pV - Ts \quad (2.46)$$

em que

- U - energia interna
- p - pressão
- V - volume
- T - temperatura
- s - entropia

é usada frequentemente como critério de equilíbrio em processos onde pressão e temperatura permanecem constantes. Sob estas condições, e não havendo trabalho de deslocamento, um sistema atingirá o equilíbrio se

$$\Delta G \leq 0 \quad (2.47)$$

Baseado neste princípio, *Absolom et al. [1]*, consideram que a adesão de microorganismos (partículas) em suspensão a superfícies sólidas, desprezando interações eléctricas, é possível quando

$$\Delta G^{\text{ad}} = \gamma_{\text{sp}} - \gamma_{\text{sl}} - \gamma_{\text{pl}} < 0 \quad (2.48)$$

sendo ΔG^{ad} - variação interfacial da energia livre de adesão
 γ_{sp} - tensão interfacial superfície - partícula
 γ_{sl} - tensão interfacial superfície - líquido
 γ_{pl} - tensão interfacial partícula - líquido

não sendo a adesão energeticamente favorável quando

$$\Delta G^{\text{ad}} > 0 \quad (2.49)$$

A tensão interfacial (γ) é a força contráctil que existe na interface de duas fases em equilíbrio.

Representando pelo expoente "o" a interface entre duas fases distintas em equilíbrio, e aplicando conjuntamente os 1º e 2º princípios da termodinâmica, obtém-se:

$$dU^{\text{o}} = Tds^{\text{o}} - pdV^{\text{o}} + \gamma d\alpha + \sum \mu_i dn_i^{\text{o}} \quad (2.50)$$

em que α - área da interface
 μ_i - potencial químico do componente i
 n_i - número de moles de i

Usando a definição de energia livre de *Gibbs* (equação (2.46)) e substituindo em (2.50), pode-se definir γ como

$$\gamma = \left[\frac{\partial G^{\text{o}}}{\partial \alpha} \right]_{T,p,n_i} \quad (2.51)$$

de onde se conclui que a tensão superficial pode ser considerada como uma energia livre de interface [44].

2.5.3 Métodos de cálculo da tensão superficial de sólidos

Existem vários métodos para determinar a tensão superficial na interface líquido-vapor ou líquido-ar [95]. No entanto, a determinação de energias livres de superfícies sólidas constitui ainda um problema sujeito a discussão.

As técnicas mais comuns para obtenção das tensões superficiais de sólidos podem considerar-se divididas em duas categorias, as que se baseiam na determinação de isotérmicas de adsorção e as que recorrem à medição de ângulos de contacto. Estas últimas são, talvez, as que se encontram mais generalizadas.

Busscher [10] comparou os diversos métodos baseados na medição de ângulos de contacto e concluiu que um dos mais vantajosos, do ponto de vista prático, é o da gota sêssil.

O ângulo de contacto (Θ) formado por uma gota de líquido sobre uma superfície sólida (Figura 2.4) está directamente relacionado com a molhabilidade da superfície por esse líquido.

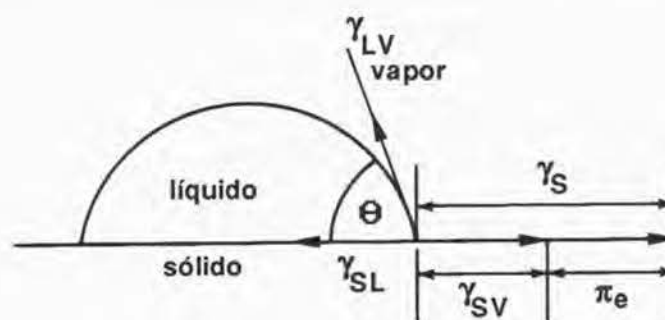


Figura 2.4 - Ângulo de contacto e componentes da tensão superficial.

A relação entre o ângulo de contacto e as energias livres de interface é dada pela equação de *Young* [33]

$$\cos \Theta \cdot \gamma_{LV} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (2.52)$$

com γ_{lv} - energia livre da interface líquido-vapor
 γ_{sv} - energia livre da interface sólido-vapor
 γ_{sl} - energia livre da interface sólido-líquido

Esta é a equação de partida para os métodos de cálculo baseados nos ângulos de contacto formados por gotas sésseis, quer sejam usados líquidos puros ou misturas.

Esses métodos são essencialmente os seguintes:

- i - equação de estado [110]
- ii - componentes de dispersão e polar, desprezando a "pressão de espalhamento" [31, 78]
- iii - componentes de dispersão e polar tendo em conta a pressão de espalhamento [23, 13]
- iv - componentes apolar (interacções de *Lifshitz - van der Waals*) e polar (interacções do tipo ácido-base de *Lewis*) [103, 104]

A formulação de cada um destes métodos pode resumir-se da seguinte forma:

Método I

Neumann et al [76] deduziram a seguinte equação:

$$\gamma_{sl} = \frac{(\gamma_{sv}^{1/2} - \gamma_{lv}^{1/2})^2}{1 - 0.015 (\gamma_{sv} \cdot \gamma_{lv})^{1/2}} \quad (2.53)$$

vulgarmente designada como equação de estado que, combinada com a equação de *Young*, permite calcular γ_{sv} e γ_{sl} , para um sólido de baixa energia, a partir do ângulo de contacto formado por um único líquido, para o qual γ_{lv} seja conhecido. Para evitar a morosidade do cálculo publicaram uma tabela [76], que possibilita a determinação de γ_{sv} e γ_{sl} para ângulos de contacto de 10° a 110°, usando líquidos com tensões superficiais compreendidas entre 30 e 73 mJ m⁻².

Método ii e iii

A sua base é muito semelhante e, como já foi referido, só diferem no facto de se ter ou não em conta a pressão de espalhamento π_e , definida como sendo a diferença entre a energia livre do sólido no ar (γ_s) e na presença de moléculas de vapor do líquido usado na medição do ângulo de contacto (γ_{sv}). Isto é, há adsorção de moléculas de vapor por parte da superfície sólida, o que se traduz numa diminuição da energia livre da interface. Assim,

$$\gamma_s \geq \gamma_{sv} \quad (2.54)$$

ou seja

$$\gamma_s - \gamma_{sv} = \pi_e \quad (2.55)$$

A redução de $\gamma - (\pi_e)$ - pode ser entendida como uma "pressão" desde que numa interpretação simplista do fenómeno de adsorção se considere que as moléculas adsorvidas na interface se repelem ou se ligam umas às outras libertando alguma energia livre [44].

Em ambos os métodos se considera que a tensão superficial γ_i , tem duas componentes, uma devida às interações polares γ_i^d e outra resultante das forças de dispersão γ_i^p , pelo que a energia livre na interface 1 - 2 é dada pela "equação da média geométrica"

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d)^{1/2} - 2(\gamma_1^p \cdot \gamma_2^p)^{1/2} \quad (2.56)$$

No caso de um sistema com as interfaces sólido-líquido-gás, esta equação, combinada com a equação de *Young*, e tendo em conta a definição de π_e , permite obter a seguinte relação

$$\cos \Theta = -1 + \frac{2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d}}{\gamma_{lv}} + \frac{2\sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p}}{\gamma_{lv}} - \frac{\pi_e}{\gamma_{lv}} \quad (2.57)$$

com $\gamma_{lv} = \gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p$ (2.58)

Como é óbvio, no método ii a equação (a) não contém o termo em π_e .

Usando líquidos para os quais sejam conhecidos os valores de γ_l^d e γ_l^p e determinando os correspondentes valores de Θ , é possível obter por regressão linear, de acordo com a equação (2.57), os valores de:

método ii - γ_s^p e γ_s^d

método iii - γ_s^p e π_e , desde que o valor de γ_s^d seja conhecido.

Método iv

van Oss et al. [103] consideram que a tensão superficial tem duas componentes aditivas, uma apolar (LW) e outra polar (AB). A componente apolar (LW) é devida às forças de dispersão de (*London*), de orientação (*Keesom*) e de indução (*Debye*) englobadas na designação genérica de interações de *Lifshitz - van der Waals*. A componente polar (AB) resulta das interações do tipo ácido-base de *Lewis* (aceitador de electrões-dador de electrões), que são de um modo geral forças que actuam a curta distância e cujo exemplo mais comum são as pontes de hidrogénio. γ^{AB} surge, assim, como resultante de duas contribuições, uma devida ao aceitador de electrões γ^+ e outra devida ao dador de electrões γ^- .

Como na maior parte dos casos a capacidade de doação de electrões é muito diferente da de aceitação, estas duas contribuições não são aditivas o que pode ser traduzido da seguinte forma

$\gamma^t = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}$ (2.59)

sendo

$$\gamma^{AB} = 2(\gamma^+ \cdot \gamma^-)^{1/2} \quad (2.60)$$

Existem substâncias em que só um dos parâmetros, γ^+ ou γ^- , tem valor apreciável e que são por isso designadas monopólos. Nestes casos, e, devido à ausência da componente de sinal contrário, γ^{AB} é nula. Contudo, podem interaccionar com a componente de sinal contrário de uma substância bipolar, pelo que, combinando as 2 equações anteriores com a equação de *Young* se obtém para a interface sólido-líquido

$$(1 + \cos\Theta) \gamma_1^t = 2 \left(\sqrt{\gamma_s^{LW} \cdot \gamma_s^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \cdot \gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_s^- \cdot \gamma_1^+} \right) \quad (2.61)$$

Como é óbvio, cada corrente defende o seu método, sustentando uma polémica que é ainda actual. Os que não consideram válida a aplicação do método baseado na equação de estado apresentam como principal razão o facto de a tensão superficial assim calculada depender do líquido usado na medição dos ângulos de contacto [103, 11, 16, 12, 5]. Isto porque líquidos diferentes formam ângulos de contacto distintos sobre a mesma superfície, conduzindo a valores da tensão superficial muito dispares.

Os defensores da equação de estado põem em dúvida a existência das componentes de dispersão e polar da tensão superficial, considerando que mesmo que existam não podem ser determinadas a partir de ângulos de contacto [98].

CAPÍTULO 3

EQUIPAMENTOS, MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 TIPOS DE ENSAIOS

3.2 ENSAIOS NO PERMUTADOR DE CALOR

3.2.1 Instalação experimental

3.2.2 Permutador anular

3.2.3 Execução experimental

3.3 ENSAIOS SOBRE EFEITOS DE SUPERFÍCIE

3.3.1 Instalação experimental

3.3.2 Execução experimental

3.4 ENSAIOS DE REMOÇÃO

3.4.1 Célula de cilindros concêntricos

3.4.2 Execução experimental

3.5 MEDIÇÃO DE ÂNGULOS DE CONTACTO

3.5.1 Instalação experimental

3.5.2 Execução experimental

3.6 DETERMINAÇÃO DOS POTENCIAIS ZETA

CAPÍTULO 3

EQUIPAMENTOS, MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 TIPOS DE ENSAIOS

Visando os objectivos que presidiram a este estudo realizaram-se alguns tipos distintos de ensaios, que, para facilitar a sua referência, serão designados por:

ensaios no permutador de calor - destinados a estudar o efeito da velocidade do fluido sobre a espessura e a resistência térmica de depósitos mistos de caulino e de magnetite;

ensaios sobre efeitos de superfície - onde foi analisada a influência do pH, da força iónica do meio e, em certa medida, a natureza do electrólito na deposição de partículas de caulino e de magnetite sobre superfícies de cobre;

ensaios de remoção - realizados com a finalidade de conhecer melhor a resistência mecânica dos depósitos formados nos dois tipos de ensaios anteriormente referidos.

Numa fase posterior do trabalho, para uma melhor compreensão dos resultados obtidos nos diversos ensaios, determinaram-se experimentalmente:

ângulos de contacto - conducentes ao cálculo de variação da energia livre de adesão;

potenciais zeta - cujos valores são necessários para calcular a energia potencial da dupla camada eléctrica e para inferir da atracção ou repulsão electrostática entre os corpos em presença.

3.2 ENSAIOS NO PERMUTADOR DE CALOR

3.2.1 Instalação Experimental

Os ensaios com permuta de calor foram efectuados numa instalação já existente [68], a qual sofreu algumas modificações de forma a poder comportar o permutador de calor de secção anular projectado especificamente para este fim.

A Figura 3.1 representa de forma esquemática esta montagem, a qual consta de:

- . um tanque de arrefecimento em material plástico, com 250 litros de capacidade, onde o fluido é arrefecido e agitado. O sistema de agitação, construído nas Oficinas Gerais da Universidade do Minho, é formado por um eixo em aço inox onde estão dispostos dois propulsores em hélice, um a 15 cm do fundo do tanque e o outro 40 cm acima deste. O eixo é accionado por um motor de rotação, de 3/4 Cv, através de um sistema de pollas que permite variar a velocidade de rotação. A refrigeração é assegurada por uma máquina frigorífica de 1,5 Cv de potência, ligada a uma serpentina de cobre que se encontra imersa no tanque. Com o intuito de reduzir as trocas de calor com o exterior, o tanque foi revestido com uma camisa de alumínio, no interior da qual foi injectado poliuretano. A tampa do tanque é de material plástico e está dotada de algumas portas que permitem o acesso ao interior. O esgoto é feito por um tubo com válvula que sai da parte inferior do tanque;
- . um tanque de aquecimento feito em aço inox, com 90 litros de volume e isolado com cortiça de 2.5 cm de espessura. A temperatura no tanque é de 60°C sendo mantida constante por intermédio de uma cabeça termostaticada mgw Lauda MT com uma potência de 1500 W, a qual procede também à agitação;

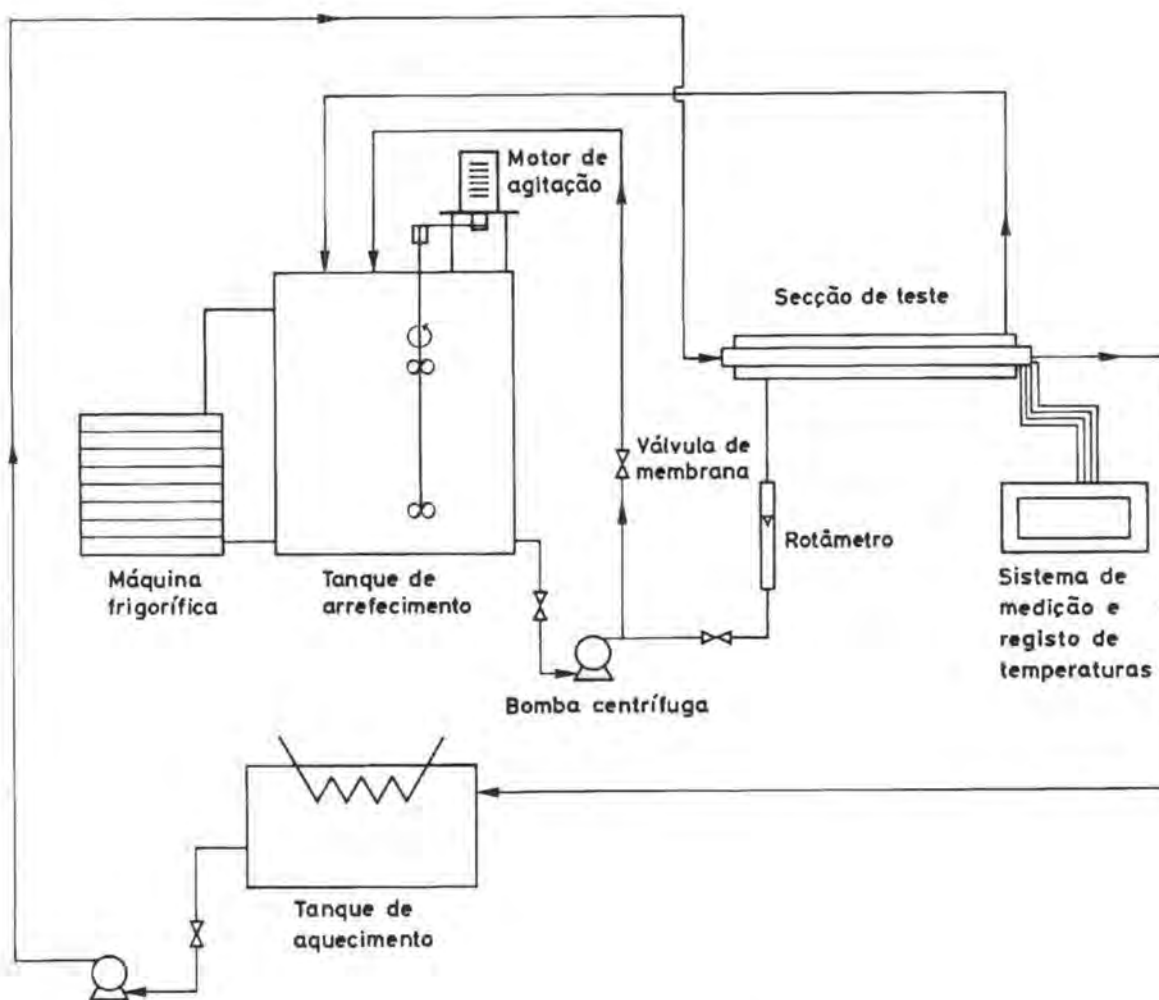


Figura 3.1 - Representação esquemática da montagem que inclui o permutador de calor.

- duas bombas centrífugas, uma para o circuito de arrefecimento, que nas condições da montagem permite caudais até 2500 l/h e, outra para o circuito de aquecimento debitando um caudal de 900 l/h.

No circuito de arrefecimento o fluido circula em tubagens de PVC rígido com 1 polegada de diâmetro interno. O fluido de aquecimento é água, que circula em mangueiras de plástico com reforço metálico. Os fluidos quente e frio circulam ambos em circuito fechado;

- um rotâmetro, posicionado a montante da secção de ensaio, destinado a medir o caudal do fluido frio. O controlo do caudal é feito por uma válvula de membrana, permitindo regulação fina, situada num by-pass que faz o retorno ao tanque, possibilitando assim, que haja estabilidade do caudal ao longo de cada ensaio;
- um termómetro digital Fluke, para medição e registo de temperaturas, permitindo a ligação de termopares do tipo J (Ferro-Constantan), com precisão de 0.1°C e compensação automática de temperatura, dotado de uma impressora programável com escolha do intervalo de tempo entre registos e de um "scanner" que varre automaticamente os canais de temperatura que estejam operacionais;
- um conversor de corrente contínua de 12V em corrente alterna de 220V, ligado a uma bateria de 12V, construído no laboratório de electrónica da U.M., funcionando como gerador auxiliar, ao qual se encontram ligadas as bombas centrífugas e o termómetro digital e que entra automaticamente em funcionamento quando se verificam cortes de energia da rede. Este sistema revelou-se muito útil, visto que os cortes na rede são bastante frequentes e a variação brusca de caudal no reinício de funcionamento das bombas provocava o arrasto dos depósitos até então formados;
- a célula de teste propriamente dita, constituída por um permutador anular.

3.2.2 Permutador Anular

A Figura 3.2 é um esquema geral do permutador de secção anular construído nas Oficinas Gerais da U.M. As posições onde foram medidas temperaturas estão referenciadas pelas letras **A**, **B** e **C**.

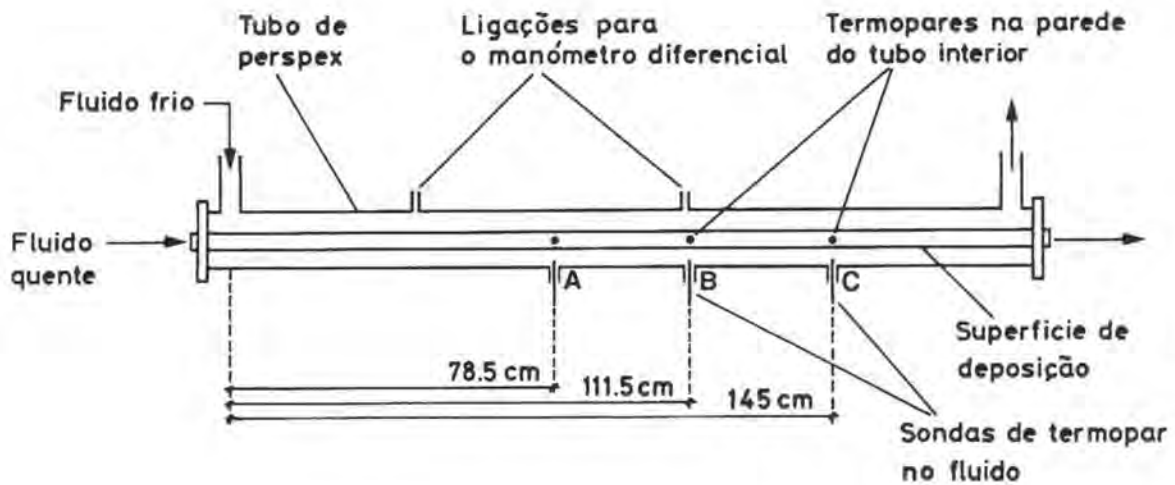


Figura 3.2 - Esquema do permutador anular - vista de topo.

A secção anular é formada por dois tubos concêntricos. O exterior é de perspex transparente, de 2 m de comprimento, com um diâmetro interno de 36 mm e uma espessura de parede de 3 mm. Ao longo do tubo existem "portas" para a introdução de sondas de termopar e para a ligação ao manómetro diferencial.

O tubo interior foi sempre de cobre, com um diâmetro exterior de 25 mm, o que cria uma secção anular com um diâmetro hidráulico equivalente de 11 mm, na qual circula o fluido frio (nos ensaios de sujamento, este fluido é a água com as partículas em suspensão). As vedações entre o tubo de perspex e o tubo de cobre são feitas por bucins de latão.

O fluido quente circula num outro tubo de perspex com 22 mm de diâmetro exterior, com uma espessura de parede de 5.5 mm, o qual é introduzido no interior do tubo de cobre. As junções dos fios de termopar são introduzidas na parede deste tubo de perspex, duas em cada uma das posições **A**, **B** e **C**. A distância radial entre as duas junções é de 2.5 mm uma da outra.

A posição relativa dos três tubos e a colocação dos termopares está representada esquematicamente na Figura 3.3.

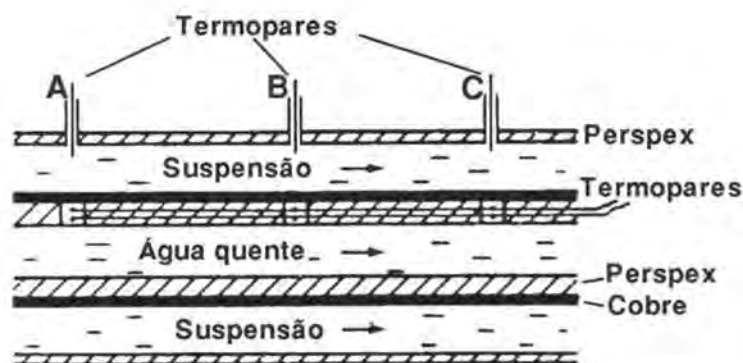


Figura 3.3 - Esquema do permutador de calor - secção longitudinal.

As junções dos fios de termopar foram obtidas por soldadura, em atmosfera de argon, dos fios de ferro e de constantan.

Ao introduzir o tubo de perspex, onde circula o fluido quente, no interior do tubo de cobre, são colocadas pequenas molas de aço em depressões feitas na parede do tubo de perspex, situadas diametralmente opostas às posições em que são lidas as temperaturas, de forma a permitir um contacto perfeito entre a parede exterior do tubo de perspex e a parede interior do tubo de cobre, para que não haja resistência adicional introduzida pela camada de ar, que de outro modo ali existiria.

Na parte central do permutador, antes da posição A e antes da posição C, à distância de 1 m, encontram-se as tomadas de pressão ligadas ao manómetro diferencial de dois líquidos: água e tetracloreto de carbono corado com iodo. A queda de pressão é dada por:

$$\Delta P = h'g (\rho_2 - \rho_1)$$

com

ΔP - queda de pressão

h' - diferença de nível

g - aceleração da gravidade ($9,8 \text{ m/s}^2$)

ρ_1 - massa volúmica da água (1000 Kg/m^3)

ρ_2 - massa volúmica do tetracloreto de carbono (1590 kg/m^3)

Desta forma, uma diferença de nível de 1 mm corresponde a $15,6 \text{ N/m}^2$, o que permite uma precisão razoável no acompanhamento da evolução da queda de pressão ao longo de cada ensaio.

3.2.3 Execução Experimental

No permutador anular realizaram-se dois tipos de ensaio: ensaios em branco - fazendo circular só água - e ensaios de sujamento, com suspensões aquosas mistas de caulino e magnetite. O primeiro tipo de ensaios teve como finalidade o estudo do comportamento hidrodinâmico do permutador e a determinação dos coeficientes de transferência de calor com a superfície de deposição limpa.

O procedimento adoptado na execução dos ensaios de sujamento é o seguinte:

- . após introdução do tubo de perspex, (onde estão montados os termopares) no interior do tubo de cobre, o conjunto é introduzido no tubo de perspex que constitui a parte exterior do permutador, procedendo-se à vedação das ligações aos circuitos de aquecimento e de arrefecimento;
- . enchem-se os tanques com água e faz-se circular a água do tanque de arrefecimento, à temperatura ambiente, tendo previamente ajustado o pH dessa água a cerca de 5.5 (com ácido acético) e posto o sistema de agitação a funcionar. Após duas horas de circulação toda essa água é drenada, renova-se a água no tanque, ajusta-se o pH a cerca de 8.5 (com carbonato de sódio) e deixa-se circular durante mais duas horas, findas as quais se volta a renovar a água no tanque, ajustando agora o pH a 7.5 (com Na_2CO_3). Abre-se o circuito da água quente, ligam-se a máquina frigorífica e a cabeça termostaticada e deixam-se os fluidos em circulação durante 24 horas para

assegurar a estabilização das temperaturas nos tanques e do regime de transferência de calor no permutador. Este procedimento destina-se a colocar a superfície inicial de deposição em condições semelhantes em todos os ensaios. Antes de ligar os circuitos de aquecimento e de arrefecimento, ajustam-se as posições das sondas de termopar, destinadas à medição da temperatura do líquido de arrefecimento, de modo a que a temperatura indicada seja a mesma em todas elas;

- pesam-se as quantidades pretendidas das substâncias depositantes e introduzem-se no tanque de arrefecimento;
- lê-se a queda de pressão inicial e verifica-se se é necessário proceder ao ajuste de pH;
- quase em simultâneo, liga-se o sistema Fluke, iniciando-se o registo das temperaturas dadas pelos diversos termopares: 3 no fluido, 6 na parede e 1 que mede a temperatura ambiente. O registo é feito com uma periodicidade de 4 horas;
- ao longo de cada ensaio, com durações entre 15 a 35 dias, a queda de pressão é lida duas vezes por dia, a concentração dos agentes sujantes é determinada e reajustada, bem como o valor do pH.

Devido à existência de dois agentes sujantes, a determinação da concentração relativa de cada um não é fácil, pelo que o método usado só permite resultados aproximados. Este consiste em introduzir uma espátula magnetizada (com peso previamente determinado) num volume conhecido da suspensão de caulino e magnetite a qual se destina a retirar a magnetite, cuja quantidade é determinada por pesagem depois de seca. A massa de caulino é determinada após evaporação da água contida no volume de amostra;

- os valores de temperatura registados e os valores da queda de pressão permitem calcular as resistências térmicas do depósito ao longo do tempo. A evolução destes permite determinar quando se pode dar por terminado o ensaio;

- após desligar as bombas de circulação, drena-se o fluido frio muito lentamente através de pequenos canais de esgoto existentes na parte inferior do tubo de perspex de modo a evitar o arrastamento do depósito;
- o tubo de cobre é removido do interior do permutador e assente pelas extremidades em suportes de madeira, deixando-se secar ao ar ambiente;
- depois de seco, mede-se a espessura do depósito em vários pontos do tubo, mas sempre nas posições A, B, e C. A medição de espessuras é feita com um micrómetro acoplado a um circuito eléctrico apropriado, de acordo com o método descrito por *Melo [69]*. Em cada ponto efectuam-se pelo menos cinco medições, estimando-se em cerca de 5 μm o erro provável de medida. Como os depósitos formados são maus condutores eléctricos, o ponto em que a agulha do micrómetro toca a superfície do depósito é detectado visualmente por intermédio de uma lupa e fazendo incidir uma fonte de luz focada com uma lente sobre o depósito, de tal forma que sobre este seja projectada a sombra da agulha do micrómetro. O contacto com o depósito ocorre quando a extremidade da agulha tocar a respectiva sombra. A *Figura 3.4* é uma fotografia da montagem utilizada para estas medições;
- por fim retira-se do interior do tubo de cobre o tubo de perspex onde estão inseridos os termopares e cortam-se amostras para os ensaios de remoção e para observação ao microscópio electrónico de varrimento (MEV).

Nos ensaios em branco, o procedimento seguido foi semelhante ao descrito nos quatro primeiros pontos anteriores, com excepção do segundo ponto, pois foi usada água limpa, fazendo-a circular a diversos caudais. Para cada caudal, mediu-se a queda de pressão e recolheram-se 6 registos de temperatura para cada uma das posições de medição.

3.3 ENSAIOS SOBRE EFEITOS DE SUPERFÍCIE

3.3.1 Instalação Experimental

A Figura 3.5 representa de forma esquemática a instalação projectada para a realização dos ensaios em que foram estudados alguns fenómenos de superfície, a qual inclui:

- um tanque de material plástico, com uma capacidade de 120 l destinado a conter a suspensão, à temperatura ambiente, a qual é agitada por meio de um sistema Heidolph RTR1 que permite regulação da velocidade de rotação. A tampa do tanque é de material plástico e está dotada de entradas para a haste de agitação e sondas de pH e de condutividade eléctrica. Do fundo do tanque sai para o exterior um tubo de esgoto com válvula;
- uma bomba centrífuga para proceder à circulação da suspensão, que foi mantida a debitar um caudal de 900 l/h. A tubagem da instalação é de PVC rígido com um diâmetro de 1/2 polegada;
- um rotâmetro situado a montante da secção de ensaio, para medição de caudal de fluido. O controlo do caudal é feito por uma válvula de esfera e por uma válvula de membrana colocada num by-pass de retorno ao tanque;
- um medidor e controlador de pH da marca Hanna HI 8711E, ligado a uma electroválvula que por sua vez está ligada a um reservatório que contém a solução usada para controlo do pH do meio;
- um condutivímetro marca YSI Model 35 para determinação da condutividade eléctrica da solução;

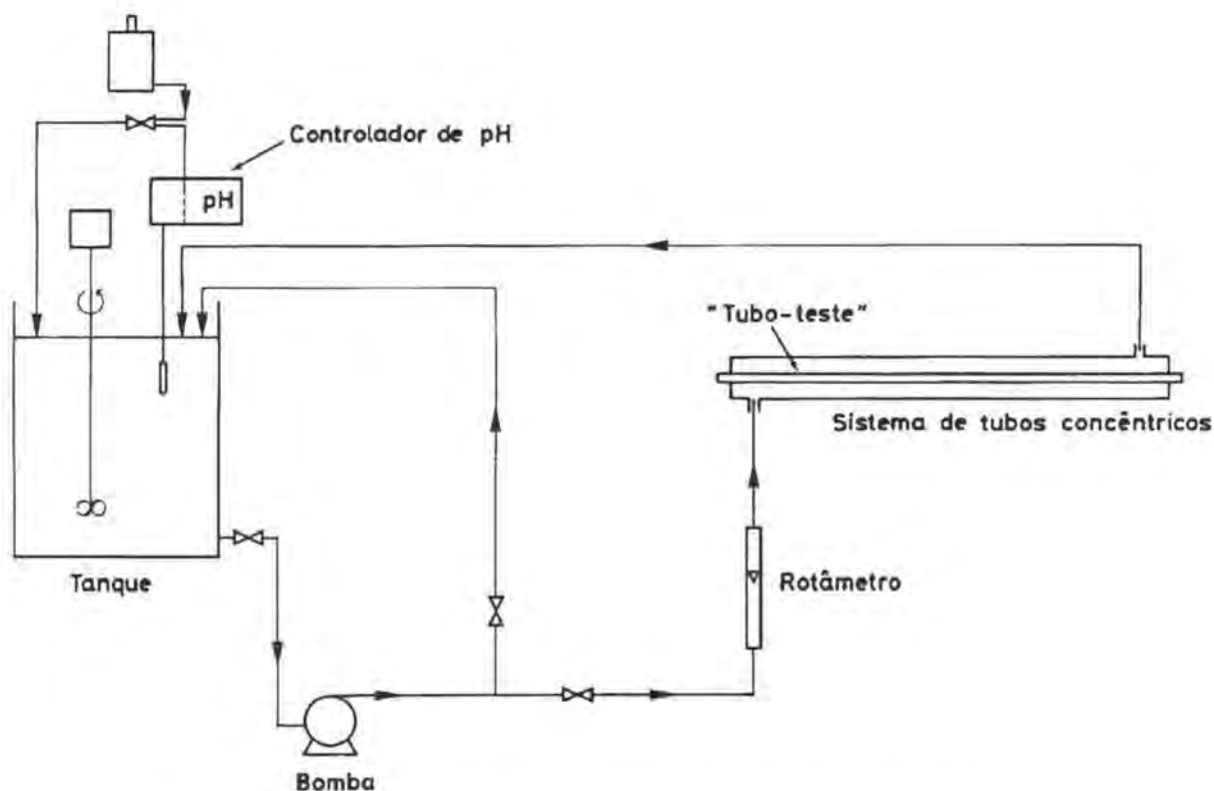


Figura 3.5 - Representação esquemática da montagem para estudo de efeitos de superfície.

- a secção de teste, que consiste num tubo de perspex de 2 m de comprimento com um diâmetro interno de 32 mm, no qual é inserido um tubo de cobre com 16 mm de diâmetro, criando um espaço anular com um diâmetro hidráulico equivalente de 16 mm.

A bomba centrífuga desta instalação liga-se também, ao conversor de corrente referido em 3.2.1. A Figura 3.6 é uma fotografia desta instalação experimental e da instalação que contém o permutador de calor. Não é fácil destrinçar as instalações, pois por uma necessidade de rentabilização de espaço as secções de teste foram montadas uma sobre a outra.

3.3.2 Execução Experimental

A execução experimental destes ensaios pode resumir-se no seguinte:

- enche-se o tanque, introduz-se o tubo de cobre no interior do tubo de perspex e procede-se à vedação das extremidades;
- liga-se o sistema de agitação e faz-se circular água limpa acidificada ($\text{pH} \simeq 5.5$) durante duas horas, após as quais se renova a água no tanque ajustando-se o pH ao valor a que vai decorrer o ensaio e deixa-se circular durante uma hora;
- pesa-se a quantidade de substância cuja deposição se pretende estudar (neste caso caulino ou magnetite) e introduz-se no tanque;
- ao longo dos ensaios, que na sua maior parte tiveram uma duração de 20 dias, controla-se a concentração das partículas em suspensão.

Para tal retira-se um volume conhecido da suspensão e o seu resíduo seco é determinado por pesagem após evaporação;

- quando se dá por terminado o ensaio, pára-se a bomba, drena-se muito lentamente a suspensão contida na secção de teste, retira-se o tubo de cobre, apoia-se pelas extremidades sobre suportes de madeira e deixa-se secar ao ar ambiente;
- depois de seco determina-se a espessura do depósito (ver 3.2.3) fazendo-se 5 medições em cada ponto, em várias posições ao longo do tubo. De seguida cortam-se amostras para observação no MEV e para os ensaios de remoção.

As soluções utilizadas para controlo do pH têm concentração conhecida e é anotado o volume gasto no ajuste inicial e o volume total usado até final do ensaio.

3.4 ENSAIOS DE REMOÇÃO

3.4.1 Célula de cilindros concêntricos

Os ensaios de remoção foram efectuados numa célula formada por dois cilindros concêntricos. Na Figura 3.7 apresenta-se um esquema desta célula e a Figura 3.8 mostra uma fotografia do aparelho ligado a uma fonte de alimentação que permite regular a velocidade do motor de rotação.

O cilindro exterior, rotativo, é um tubo de perspex com 8 cm de altura, colado a uma base de perspex roscada no eixo de uma caixa de rolamentos. Esta é accionada por um motor de corrente contínua através de uma polia e correia de transmissão. A tampa do cilindro, também de perspex, é removível e efectua a vedação por meio de rosca e O-ring, tendo ao centro um orifício por onde é introduzido o varão onde encaixa o cilindro interior.

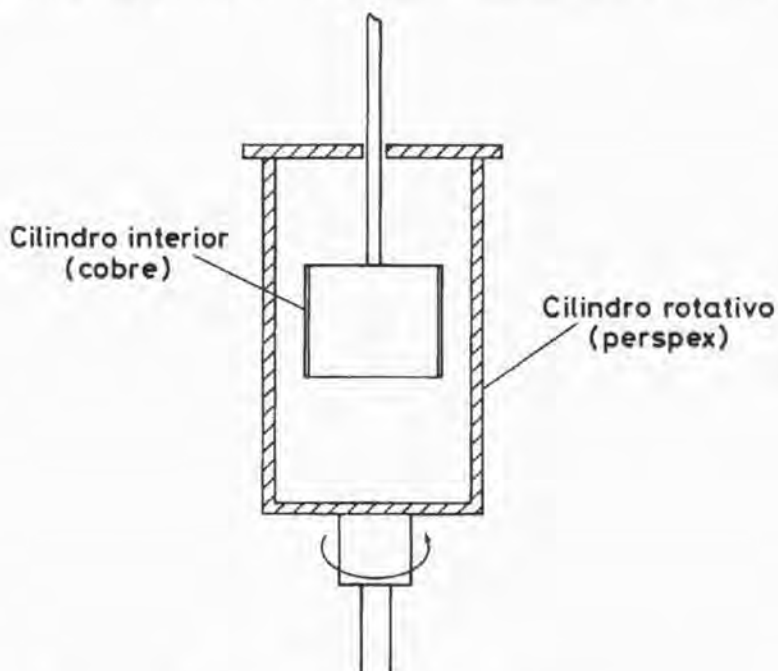


Figura 3.7 - Esquema da célula de cilindros concêntricos.

O cilindro interior é uma amostra de cerca de 2 cm de comprimento, extraída dos tubos com depósitos formados nos ensaios anteriormente descritos. Este pequeno cilindro é encaixado num varão de latão, o qual se encontra fixado num suporte por meio de um parafuso o que permite colocar no interior do aparelho e retirar a amostra a remover.

Esta célula foi pensada de forma a que as condições hidrodinâmicas nela geradas se aproximassem das encontradas nas secções anulares das instalações de permuta de calor e dos ensaios sobre efeitos de superfície. Isto é, nessas secções de teste a velocidade do fluido tende para zero à medida que diminui a distância à superfície de deposição e nesta célula a velocidade também diminui com a aproximação à superfície do cilindro interior, uma vez que este é fixo. Ainda com a finalidade atrás referida construíram-se dois cilindros exteriores com diâmetros internos de 36 mm e 32 mm de forma a simular, respectivamente, os espaços anulares do permutador de calor e da célula para estudo dos fenómenos de superfície.

3.4.2 Execução Experimental

O método adoptado na execução deste ensaio pode resumir-se da seguinte forma:

- o cilindro interior com o depósito a remover é colocado numa estufa de 50°C deixando-se secar durante uma hora, após o que a sua massa é determinada numa balança analítica de precisão;
- é então colocado num copo com água destilada onde fica durante uma hora, para que possa haver absorção de líquido;
- findo o período de demolha, introduz-se no cilindro de perspex, que contém água destilada, e este é posto a rodar a baixa velocidade durante 3 minutos;

- o cilindro interior é então retirado da célula e volta à estufa a secar durante uma hora;
- por pesagem determina-se a quantidade de depósito que foi removida.

Todo este procedimento é repetido mais algumas vezes, usando velocidades de rotação sucessivamente maiores.

A velocidade de rotação é medida com um estroboscópio. Esta velocidade pode ser relacionada com a tensão de corte na superfície do cilindro (τ_s) interior através da correlação de *Wendt* [113]:

$$\tau_s = \frac{1}{2} \rho \omega^2 r_o^2 \cdot 0.0013 \left[0.04 + \left(\frac{r_i}{r_o} \right)^{10} \right] \quad (3.1)$$

em que

- ρ - massa volúmica do líquido
- ω - velocidade de rotação do cilindro exterior (rad/s)
- r_o - raio do cilindro exterior
- r_i - raio do cilindro interior

As partículas depositadas ficam sujeitas a um fluxo laminar, desde que submersas na sub-camada. Nestas condições vigora o regime de *Stokes*, pelo que a força hidrodinâmica sobre as partículas F_H será expressa por [6]:

$$F_H = \frac{C_D u^2 \rho A_p}{2} \quad (3.2)$$

com

- C_D - coeficiente de atrito
- u - velocidade local do fluido
- A_p - área de secção da partícula perpendicular à direcção do fluxo

sendo C_D dado por:

$$C_D = \frac{24}{Re_p} \quad (3.3)$$

em que Re_p é o número de *Reynolds* da partícula definido por:

$$Re_p = \frac{d_p u \rho}{\mu} \quad (3.4)$$

onde

d_p - diâmetro da partícula

μ - viscosidade dinâmica do fluido

3.5 MEDIÇÃO DE ÂNGULOS DE CONTACTO

A medição de ângulos de contacto foi efectuada no laboratório de Materia Technica da Universidade de Groningen (Holanda).

3.5.1 Instalação Experimental

A montagem usada na determinação dos ângulos de contacto está representada de forma esquemática na Figura 3.9. A sua constituição é a seguinte:

- uma câmara onde existe um suporte para colocação das amostras, podendo este rodar em torno de um eixo vertical. Esta câmara tem parede dupla e pode ser operada termostaticamente fazendo circular um fluido no espaço entre paredes. Tem duas janelas em perspex em posições diametralmente opostas e uma tampa também em perspex, através da qual são introduzidos um termómetro de mercúrio e uma micro-seringa;

- uma câmara fotográfica, dotada de ocular e objectiva, montada sobre um suporte, colocado em frente a uma das janelas de perspex, móvel em três direcções facilitando assim, a focagem da imagem;
- uma fonte luminosa, com feixe de luz paralelo, colocada em frente da outra janela de perspex, de forma a que a gota seja iluminada para poder ser fotografada.

Deve referir-se que o eixo do suporte, onde são colocadas as amostras, tem uma inclinação de 3° relativamente ao corpo da máquina fotográfica, o que permite fotografar a gota e parte da sua reflexão na superfície sólida, possibilitando desse modo a determinação exacta da interface sólido-líquido.

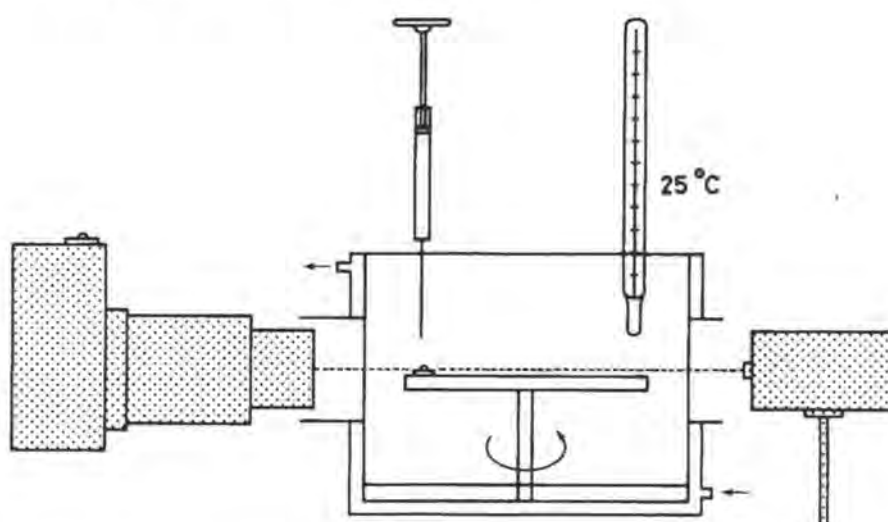


Figura 3.9 - Esquema da montagem usada para a determinação de ângulos de contacto.

Dispõe-se ainda de uma mesa digitalizadora com uma resolução de 0.1 mm, com um sistema de projecção acoplado e ligada a um microcomputador.

3.5.2 Execução Experimental

Para a determinação de ângulos de contacto (Θ), as amostras são colocadas sobre o suporte, no interior da câmara. Esta, como já foi referido, é termostaticada e os ensaios foram realizados a uma temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$, a qual é adequada para a maior parte das situações uma vez que $\frac{d\Theta}{dt}$ é de cerca de 0.05% para os líquidos usados neste trabalho [10].

A queda da gota é feita com muito cuidado, sem mover a agulha em torno da mesma, para evitar distorções que falseiem os resultados. O volume da gota é sempre de 0.5 - 1.0 μl o que corresponde a uma largura de base variável entre 0.1 - 0.2 mm, dependendo do ângulo de contacto formado. Entre a focagem e a fotografia decorrem cerca de 10s, o que é perfeitamente aceitável dado que os ângulos de contacto se mantêm estáveis durante aproximadamente 3 minutos. Sobre cada superfície são fotografadas gotas de água, de α - bromonaftaleno e de misturas de água / n-propanol (até um máximo de 40% em n-propanol). O α - bromonaftaleno e o n-propanol usados são de pureza analítica (Merck). A água é purificada num sistema Millipore até apresentar uma tensão superficial de $72 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, o que corresponde ao grau de pureza para análises de absorção atómica.

Após revelar as fotografias, estas são projectadas sobre a mesa digitalizadora com um aumento de cerca de 150 x. Como as gotas têm uma envoltura esférica o ângulo de contacto (Θ) pode ser calculado conhecida a largura da base e a altura da gota de acordo com (ver Figura 3.10):

$$\Theta = 2 \tan^{-1} \left(\frac{2 \cdot h}{b} \right) \quad (3.5)$$

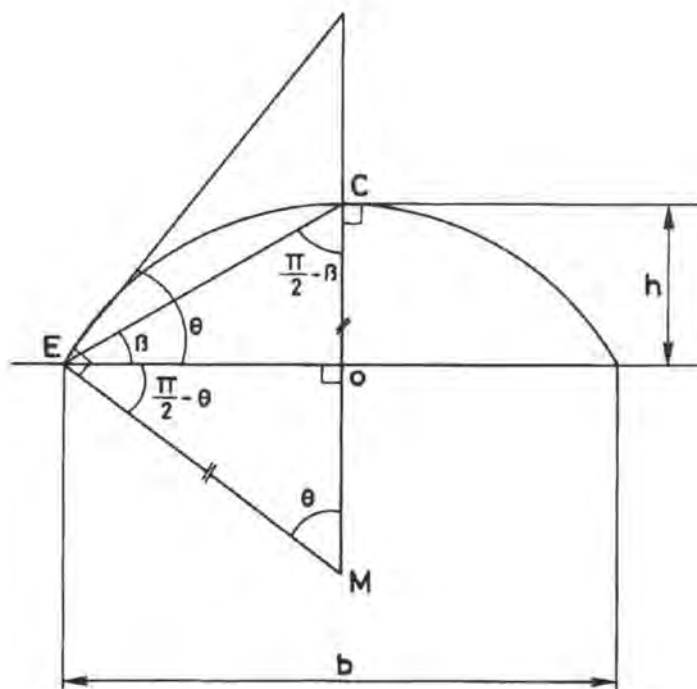


Figura 3.10 - Parâmetros para o cálculo do ângulo de contacto formado por uma gota sessil.

3.6 DETERMINAÇÃO DOS POTENCIAIS ZETA

Os ensaios conducentes à determinação dos potenciais zeta foram realizados no Departamento de Química da Universidade de Coimbra, num aparelho do tipo Zetameter. Mais propriamente, o que se determinou por via experimental foi a mobilidade electroforética (u_E), a qual é convertida em valores de potencial zeta (ζ) através da equação de *Smoluchowski* [48]:

$$u_E = \frac{\epsilon \zeta}{\nu}$$

em que

ϵ - constante dielétrica do meio

ν - viscosidade cinemática do fluido

As suspensões de caulino e magnetite são de obtenção imediata, o mesmo não acontecendo com o cobre, o qual só foi possível suspender na forma de limalha muito fina.

Segundo *Bier* [7], em condições normais de electroforese, partículas de condutores sólidos, caso dos metais, comportam-se como isoladores, o que torna esta técnica adequada ao estudo de propriedades superficiais desses materiais.

Uma vez que se pretendia estudar a variação do potencial zeta em função do pH, prepararam-se suspensões a diferentes valores do mesmo. Para cada um dos sólidos ensaiaram-se dois tipos distintos de suspensões, num caso os diversos valores de pH foram estabelecidos com hidróxido de sódio, enquanto no outro se usou carbonato de sódio. As soluções não foram tamponadas para não haver influência de outros iões, mas evitou-se a dissolução de CO₂ atmosférico trabalhando numa atmosfera de azoto. As suspensões deixaram-se repousar durante 24 horas de forma a permitir que fosse estabelecido o equilíbrio eléctrico entre partículas e líquido.

CAPÍTULO 4

EFEITOS DO PH E DA FORÇA IÓNICA NO SUJAMENTO POR SUSPENSÕES CONTENDO UM SÓ TIPO DE PARTÍCULAS (CAULINO OU MAGNETITE) RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 INTRODUÇÃO

4.2 POTENCIAIS ZETA

4.3 ÂNGULOS DE CONTACTO E ENERGIAS LIVRES

4.4 EFEITO DO pH E DA FORÇA IÓNICA NA DEPOSIÇÃO DE PARTÍCULAS DE CAULINO EM SUSPENSÕES AQUOSAS

4.4.1 Resultados experimentais

4.4.2 Desenvolvimento de equações para o cálculo das repulsões de *Born*

4.4.3 Metodologia proposta para a determinação da "*Distância Mínima de Aproximação*"

4.4.4 Valores dos parâmetros para cálculo das energias potenciais de interacção

4.4.5 Energias potenciais de interacção

4.4.6 Acção das forças hidrodinâmicas

4.4.7 Factores adicionais

4.5 INTERACÇÃO CAULINO-CAULINO. COESÃO DOS DEPÓSITOS

4.6 EFEITO DO pH E DA FORÇA IÓNICA NA DEPOSIÇÃO DE PARTÍCULAS DE MAGNETITE EM SUSPENSÃO AQUOSA

4.6.1 Resultados experimentais

4.6.2 Valores dos Parâmetros para cálculo das energias potenciais de interacção

4.6.3 Energias potenciais de interacção

4.6.4 Coesão dos depósitos

4.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

CAPÍTULO 4

EFEITOS DO PH E DA FORÇA IÓNICA NO SUJAMENTO POR SUSPENSÕES CONTENDO UM SÓ TIPO DE PARTÍCULAS (CAULINO OU MAGNETITE) RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 INTRODUÇÃO

O conjunto de ensaios englobados neste capítulo destinou-se, fundamentalmente, a estudar o efeito do pH, da força iónica e, em certa medida, do tipo de iões sobre a deposição de partículas, de caulino e de magnetite, em suspensão aquosa.

Para interpretar os resultados obtidos nos ensaios de deposição, à luz da teoria DLVO, é necessário conhecer os valores de um determinado número de parâmetros. Sempre que possível, os valores desses parâmetros foram determinados experimentalmente. Na impossibilidade de determinar alguns deles, por inexistência de meios adequados, recorreu-se a valores citados na literatura e geralmente aceites como os mais correctos.

4.2 POTENCIAIS ZETA

Para cada um dos sólidos em questão (caulino, magnetite e cobre) determinaram-se os valores dos potenciais zeta na gama de pH 7-11, efectuando-se, em cada caso, dois conjuntos distintos de determinações: um em que o controlo do meio foi feito com NaOH e outro em que foi usado Na_2CO_3 .

Os resultados obtidos são os apresentados nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, referentes, respectivamente, ao caulino, à magnetite e ao cobre.

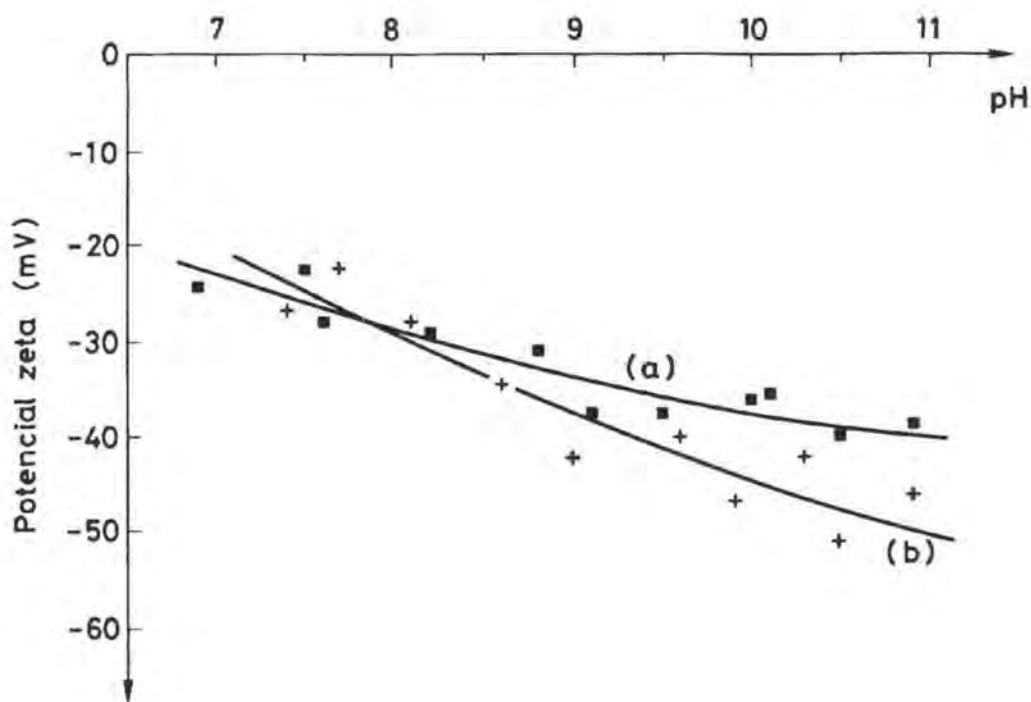


Figura 4.1 - Potencial zeta do caulino em função do pH.
(a) em presença de NaOH
(b) em presença de Na₂CO₃

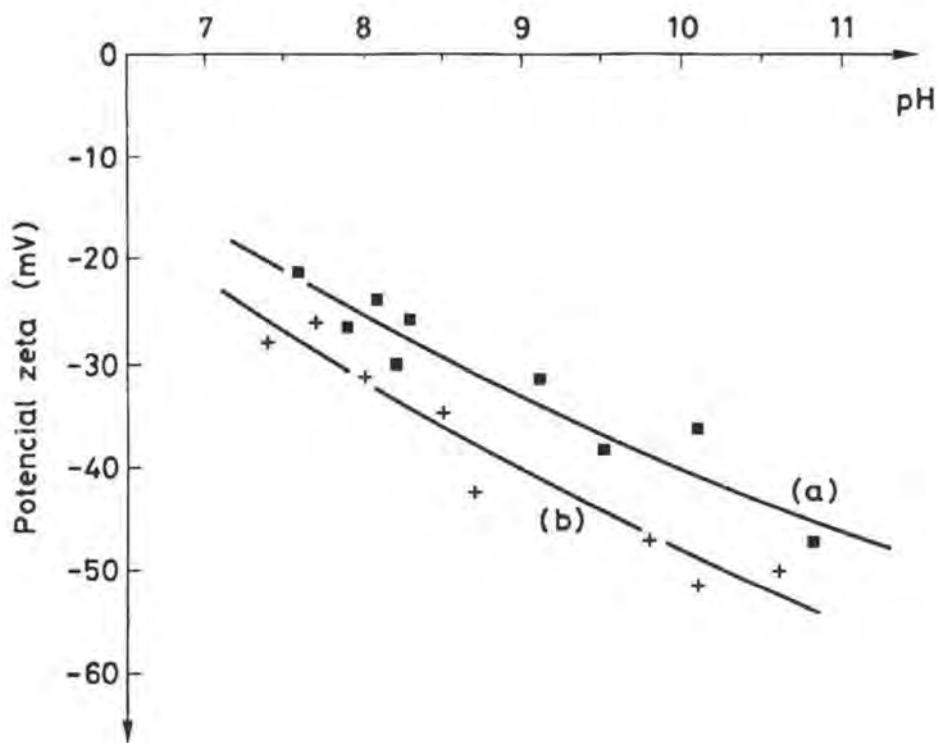


Figura 4.2 - Potencial zeta da magnetite em função do pH.
(a) em presença de NaOH
(b) em presença de Na₂CO₃

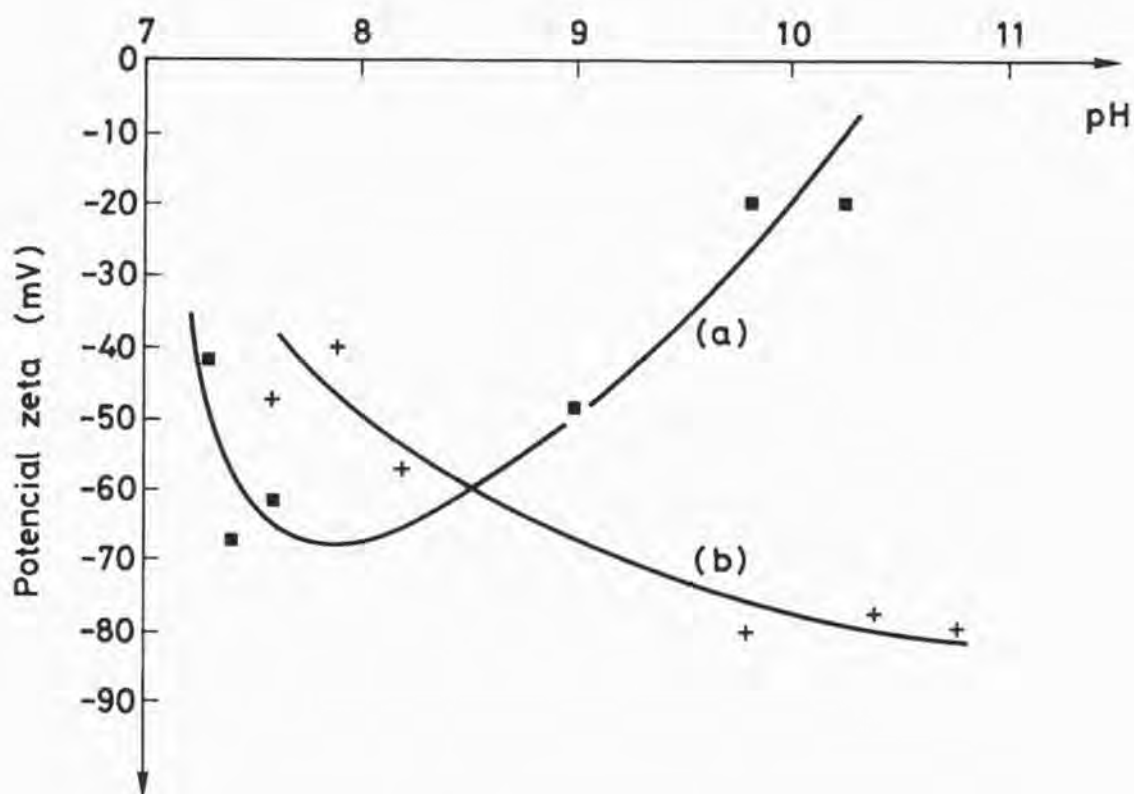


Figura 4.3 - Potencial zeta do cobre em função do pH.
 (a) em presença de NaOH
 (b) em presença de Na₂CO₃

Verifica-se assim, que todas as espécies, na gama de pH ensaiada, apresentam potenciais electrocinéticos com valor negativo. Dessa forma, pode excluir-se a hipótese de interações electrostáticas com carácter atractivo, entre as partículas e a superfície de cobre.

Comparando os valores dos potenciais nos dois tipos de meios (NaOH ou Na₂CO₃), vê-se que o valor absoluto aumenta quando em presença de Na₂CO₃. Este facto pode ser atribuído a uma maior compressão da dupla camada eléctrica, visto que Na₂CO₃ é uma base mais fraca do que NaOH, o que para um mesmo valor de pH se traduz numa maior adição de electrólito e conseqüentemente num aumento da força iónica do meio.

Em presença de NaOH, o cobre tem um comportamento peculiar, verificando-se uma diminuição do valor absoluto do potencial zeta com o aumento de pH a partir de

pH = 8. A interpretação de fenómenos semelhantes, ocorrendo com outras espécies químicas, tem sido dada admitindo a existência de iões especificamente adsorvidos [48], quando em elevada concentração. Contudo, se mais do que um tipo de iões for adsorvido de forma específica, não se observam fenómenos deste género, o que eventualmente explicará o diferente comportamento do cobre em soluções de Na_2CO_3 .

No cálculo dos potenciais zeta da caulinite tem sido referida a necessidade de se ter em conta que, a determinados valores de pH (≤ 6), as arestas e as bases das partículas apresentam cargas de sinais contrários [115].

Na presente situação, na gama de pH considerada, a caulinite apresenta as faces e arestas carregadas negativamente [73], pelo que não é necessário recorrer a métodos de cálculo em que é feita a distinção entre potenciais zeta de zonas com cargas opostas.

4.3 ÂNGULOS DE CONTACTO E ENERGIAS LIVRES

As tensões superficiais do cobre e da magnetite foram determinadas usando a metodologia de *Busscher et al.* [11]. De acordo com esta metodologia, são medidos os ângulos de contacto da água, do α -bromonaltaleno e de misturas de água/n-propanol, até um máximo de 40% em n-propanol. O recurso às misturas de água/n-propanol destina-se a calcular a pressão de espalhamento π_e (2.5.3), a qual é considerada independente do conteúdo das misturas em n-propanol.

Os valores dos ângulos de contacto Θ , obtidos para o cobre e magnetite, são os apresentados na Tabela 4.1.

Os estados de referência dos líquidos puros são os constantes da Tabela 4.2 [5].

Os estados de referência das misturas água/n-propanol foram determinados sobre parafilme; os valores obtidos são os da Tabela 4.3.

Tabela 4.1
Ângulos de contacto Θ , em graus, sobre cobre e magnetite

líquido	Θ (cobre)	Θ (magnetite)
água	80.4	51.1
H ₂ O/n-prop. 0.6%	78.5	48.6
" 1.5%	73.9	44.6
" 2.7%	72.4	40.5
" 4.0%	73.6	35.2
" 6.5%	58.4	30.3
" 10.4%	55.9	16.8
" 15.0%	39.2	0.0
" 40.0%	21.5	0.0
α -bromonaftaleno	29.2	0.0

Tabela 4.2
Tensões superficiais de líquidos puros
(mJ . m⁻²)

Líquido	γ_l	γ_l^d	γ_l^p
água	72.8	21.8	51.0
α -bromon.	44.4	44.4	0.0

Tabela 4.3
Tensões superficiais de misturas água/n-propanol
(mJ . m⁻²)

mistura (%)	γ_l	γ_l^d	γ_l^p
0.6	65.4	26.3	39.1
1.5	52.2	22.5	36.7
2.7	52.2	22.3	29.9
4.0	47.6	20.7	26.9
6.5	42.3	20.1	22.2
10.4	36.2	19.3	16.9
15.0	30.9	19.4	11.5
40.0	25.8	19.6	6.2

Usando a equação (2.56) calcula-se, para cada sólido, γ_s^d a partir do valor do ângulo de contacto formado pelo α -bromonaftaleno (líquido apolar), admitindo que π_c é

desprezável [31]. Usando os valores de γ_1^d e γ_1^p para a água e misturas água/n-propanol, juntamente com os respectivos ângulos de contacto e o valor de γ_s^d já determinado, e fazendo novamente recurso à equação (2,72), calcula-se γ_s^d e π_e . Basta, para tal, regredir linearmente $[\gamma_1 (\cos\Theta + 1) - 2 (\gamma_s^d \cdot \gamma_1^d)^{1/2}]$ em função de $(\gamma_1^p)^{1/2}$, correspondendo o coeficiente angular da recta a $2 (\gamma_1^p)^{1/2}$ e a ordenada na origem a π_e .

A Tabela 4.4 sumaria os valores da tensão superficial e da pressão de espalhamento para o cobre e para a magnetite.

Tabela 4.4
Tensão superficial e pressão de espalhamento para o cobre e magnetite
(mJ . m⁻²)

Sólido	γ_s	γ_s^d	γ_s^p	π_e
cobre	49	39	10	23
magnetite	89.3	44.4	44.9	35.1

No caso do cobre, a tensão superficial total deveria incluir um termo adicional devido às interacções metálicas. Todavia, não é expectável que a energia de interacção entre o cobre e as partículas possa ter uma contribuição de natureza metálica. Em situações similares é usual não considerar o componente que à partida se sabe não ter influência [94].

Salienta-se que os valores constantes da Tabela 4.4 não podem ser entendidos como os valores para magnetite e cobre puros; são, sim, específicos da magnetite usada, bastante impura (Apêndice B) e do cobre comercial, também ele relativamente impuro.

No que respeita ao caulino, devido à grande porosidade do material, não foi possível efectuar a medição de ângulos de contacto, pois ocorreu adsorção imediata dos líquidos. Como tal recorrer-se-á a valores referidos na literatura.

Sendo o caulino usado constituído essencialmente por caulinite (Apêndice B), apresentam-se na Tabela 4.5 os valores das energias livres deste mineral, conforme determinação feita por *Chibowski e Staszczuk [17]*, usando isotérmicas de adsorção.

Tabela 4.5
Energias livres da caulinite [17]
(mJ . m⁻²)

Sólido	γ_s	γ_s^d	γ_s^p
Caulinite	171	67.6	103.4

As energias livres de adesão entre magnetite - água - cobre e caulinite - água - cobre foram calculadas através das equações (2.56) e (2.48), os seus valores são os constantes da Tabela 4.6.

Tabela 4.6
Energias livres da adesão (mJ . m⁻²)

Sistema	ΔG^l	ΔG^d	ΔG^p
magnetite - água - cobre	- 10	- 6	- 4
caulinite - água - cobre	13	- 11	24

Numa primeira análise, a adesão das partículas de caulino á superfície de cobre não parece provável, uma vez que $\Delta G^l > 0$. No entanto, ela acontece, como ficou provado pelos ensaios de deposição (Figura 4.4).

Situações similares, de adesão termodinamicamente desfavorável, têm sido referidas no caso de microrganismos [84, 85]. Nestes casos, as justificações baseiam-se na possibilidade de existirem outros factores, tais como: apêndices externos, grupos hidrofóbicos localizados e produção de exopolímeros, que podem ser determinantes no processo de adesão.

No que diz respeito às partículas, não existe essa flexibilidade e a justificação

que parece ser mais plausível tem a ver com o facto de existir uma componente da energia livre de adesão que apresenta valor negativo ($\Delta G^d < 0$).

Significará isto, que a adesão entre as partículas de caulino e o cobre, quando imersos em água, acontece por acção das forças de dispersão. Esta suposição tem um certo suporte lógico se se atentar na composição e estrutura químicas dos sólidos em causa (Apêndice B), de acordo com as quais as interacções esperadas serão essencialmente do tipo *London-van der Waals*. Não são, pois, de prever interacções polares do tipo dipolos permanentes, pontes de hidrogénio ou ligações metálicas.

4.4 EFEITO DO PH E DA FORÇA IÓNICA NA DEPOSIÇÃO DE PARTÍCULAS DE CAULINO EM SUSPENSÃO AQUOSA

4.4.1 Resultados experimentais

Realizaram-se ensaios na gama de pH 7.5 - 10.5 e para cada valor de pH efectuaram-se dois ensaios distintos, um em que o controlo do pH foi feito com hidróxido de sódio (NaOH), outro em que se usou carbonato de sódio (Na₂CO₃). Todos estes ensaios se processaram nas mesmas condições hidrodinâmicas e tiveram uma duração de 20 dias.

No final de cada ensaio mediram-se as espessuras dos depósitos e os resultados obtidos são os apresentados na Figura 4.4. O aspecto dos depósitos de caulino é o que se pode observar na Figura 3.4.

Analisando a Figura 4.4, verifica-se que a espessura dos depósitos decresce quando aumenta o pH, ocorrendo este decréscimo de forma muito pronunciada quando o controlo é efectuado com NaOH.

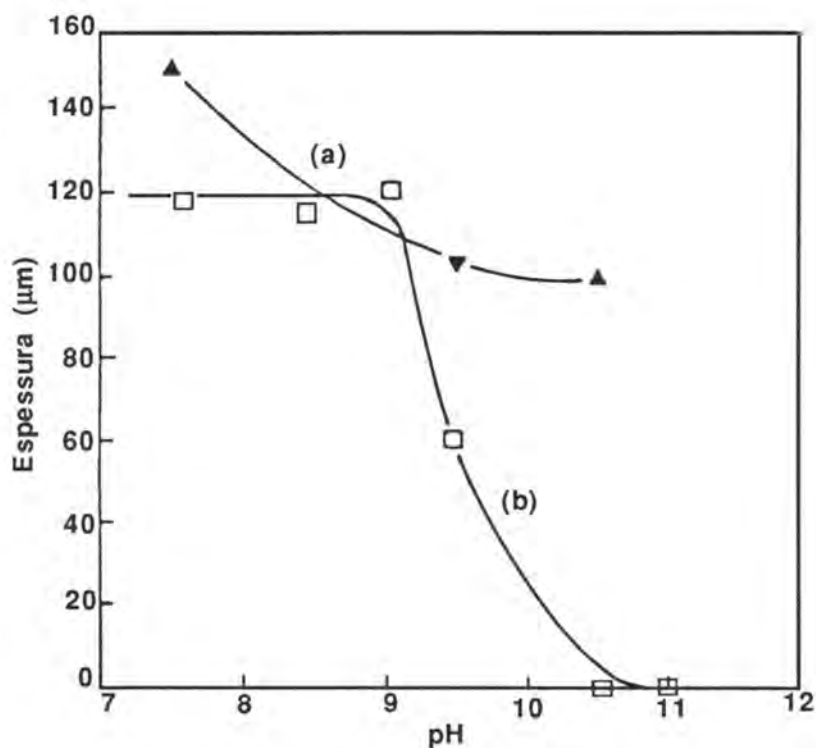


Figura 4.4 - Espessura dos depósitos de caulino em função do pH. pH controlado com:
 (a) Na_2CO_3
 (b) NaOH

A priori, raciocinando em termos da teoria DLVO, segundo a qual um aumento da força iónica se traduz numa predominância das interações atractivas, a menor espessura dos depósitos obtidos em presença do hidróxido de sódio era expectável, uma vez que, para o mesmo valor do pH, há um aumento da força iónica quando se utiliza Na_2CO_3 , pois trata-se de uma base mais fraca que NaOH .

Por outro lado, o aumento da força iónica também se verifica quando aumenta o pH (para cada uma das espécies químicas usadas), mas neste caso ocorre uma diminuição da espessura dos depósitos, o que parece estar em desacordo com o princípio anterior.

Poder-se-ia pensar que este fenómeno seria devido à variação dos valores dos potenciais zeta com o aumento do pH, pois quando os potenciais zeta se tornam mais negativos aumenta a repulsão entre os corpos que interactivam [106].

No entanto, se esta explicação se poderia adaptar ao caso dos ensaios com Na_2CO_3 , o mesmo não poderia acontecer para os ensaios com NaOH . Como se pode

verificar (Figuras 4.1 e 4.3), se o potencial zeta do caulino se torna mais negativo com o aumento do pH, o mesmo não acontece com o potencial zeta do cobre, o que se deverá traduzir numa maior atracção electrostática entre as duas espécies quando o pH passa a ter valores superiores a ≈ 7.5 .

Recorrer-se-á a uma aplicação mais detalhada da teoria DLVO, à qual se associarão os efeitos das forças repulsivas de curta acção, na perspectiva de se interpretarem estes resultados.

4.4.2 Desenvolvimento de equações para o cálculo das repulsões de Born

Considere-se a interacção entre dois blocos planos paralelos semi-infinitos separados por uma distância H (Figura 4.5).

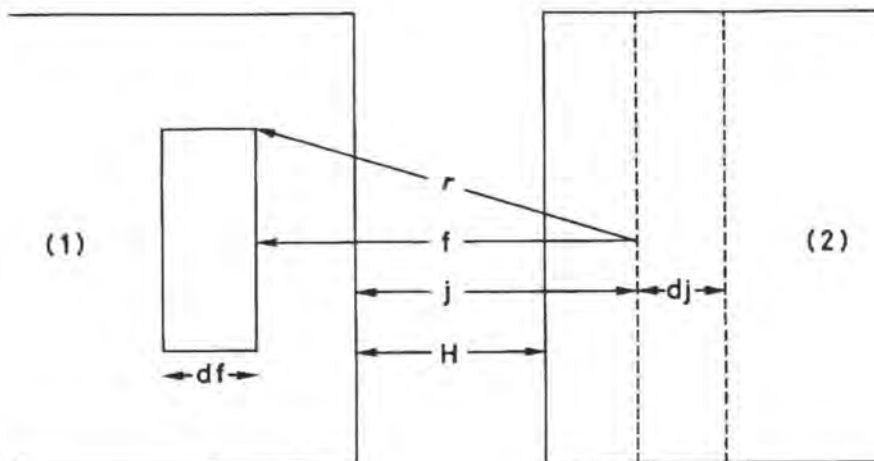


Figura 4.5 - Interação entre dois corpos (1) e (2) separados por uma distância H .

A energia potencial de interacção entre duas partículas ou moléculas, situadas uma em cada um dos blocos, pode exprimir-se em termos de equação do potencial 6 - 12 de *Lennard-Jones*

$$V_{12} = - \frac{B}{r^6} + \frac{C}{r^{12}} \quad (4.1)$$

em que V_{12} é a energia de interacção entre uma molécula do bloco 1 e uma molécula do

bloco 2, r é a distância intermolecular entre centros, B e C são constantes, atractiva e repulsiva, respectivamente.

A força de interacção correspondente (F_{12}) é dada por

$$F_{12} = \frac{\partial V}{\partial r} = 6 \left(\frac{B}{r^7} - \frac{2C}{r^{13}} \right) \quad (4.2)$$

Admitindo que a força total de interacção entre os dois blocos pode ser obtida somando as forças de interacção entre todas as moléculas e que essa soma pode ser aproximada por um integral virá

$$F = 2\pi \int_H^\infty n_1 dj \int_j^\infty f df \int_f^\infty n_2 \frac{\partial V}{\partial r} dr \quad (4.3)$$

em que n_1 e n_2 são, respectivamente, as densidades moleculares dos blocos 1 e 2, H é a distância entre os dois blocos; f e j são distâncias representadas na Figura 4.5.

Tendo em conta que a variação de energia livre de adesão entre os dois blocos ($-\Delta G^t$) é simétrica do trabalho necessário para transportar os blocos desde uma distância mínima de equilíbrio (σ) até uma distância infinita, esta pode ser expressa por

$$-\Delta G^t = 2\pi \int_\sigma^\infty dH \int_H^\infty n_1 dj \int_j^\infty f df \int_f^\infty n_2 \frac{\partial V}{\partial r} dr \quad (4.4)$$

Integrando esta equação obtém-se

$$-\Delta G^t = \pi n_1 n_2 \left(\frac{B}{12 \sigma^2} - \frac{C}{360 \sigma^8} \right) \quad (4.5)$$

De acordo com a equação de *Lennard-Jones*, quando os dois corpos que interactuam se aproximam até à distância mínima de equilíbrio (σ), a energia potencial total apresenta um mínimo, o que significa que

$$\frac{\partial}{\partial \sigma} (-\Delta G^t) = 0 \quad (4.6)$$

Pelo que derivando a equação (4.5) em ordem a σ e igualando a zero se obtém

$$C = 7.5 \sigma^6 B \quad (4.7)$$

A constante B é relacionável com a constante de *Hamaker*, através da seguinte expressão [44, 107]

$$B\pi^2 n_1 n_2 = A_{12} \quad (4.8)$$

em que A_{12} é a constante de *Hamaker* para a interacção entre os blocos 1 e 2.

Por substituição na equação (4.5) obtém-se

$$-\Delta G^t = \frac{A_{12}}{12\pi H^2} - \frac{A_{12} \sigma^6}{48\pi H^8} \quad (4.9)$$

onde

$$\frac{A_{12} \sigma^6}{48\pi H^8} = -\Delta G^r \quad (4.10)$$

$-\Delta G^r$ é a variação da energia livre de repulsão entre os dois blocos.

Assim, a energia de repulsão (V_{SR}) entre duas placas planas paralelas semi-infinitas é dada por

$$V_{SR\text{placa/placa}} = \frac{A\sigma^6}{48\pi H^8} \quad (4.11)$$

Usando a aproximação de *Derjaguin* [45], a energia de interacção entre duas esferas de raios R_1 e R_2 pode obter-se através de

$$V_{\text{esfera/esfera}} \simeq \frac{2\pi R_1 R_2}{R_1 + R_2} \int_H^\infty V_H dH \quad (4.12)$$

em que V_H é a energia de interacção entre duas placas paralelas separadas pela distância H , desde que $H \ll R_1$ ou R_2 .

Logo, igualando V_H à equação (4.11), substituindo na equação (4.12) e integrando vem

$$V_{SR\text{esfera/esfera}} = \frac{A\sigma^6 R_1 R_2}{168 (R_1 + R_2) H^7} \quad (4.13)$$

No caso da interacção entre uma esfera e uma placa plana, $R_2 = \infty$, pelo que,

$$V_{SR_{\text{esfera/placa}}} = \frac{A\sigma^6 R}{168 H^7} \quad (4.14)$$

Quando $R \gg H$ a expressão de *Ruckenstein e Prieve* (2.40) pode simplificar-se, obtendo-se

$$V_{SR} = \frac{A\sigma^6 R}{1260 H^7} \quad (4.15)$$

o que conduz a valores de energia 7.5 vezes menores do que os calculados através da equação (4.14). Não é possível explicar esta diferença pois, nos trabalhos onde é referida a equação anterior, os autores limitam-se a dizer que foi deduzida por sobreposição linear das interacções moleculares, mas não referem quais as limitações que foram impostas [88, 89, 90].

Deve notar-se que, nesta dedução, o termo atractivo obtido na equação (4.9) corresponde à expressão que é aceite como exprimindo a energia de *van der Waals* entre duas placas semi-infinitas (equação 2.3) [44], o que parece ser um ponto a favor da metodologia seguida aqui.

4.4.3 Metodologia proposta para a determinação da distância mínima de aproximação

Propõe-se aqui uma metodologia para a determinação da distância mínima de aproximação, baseada numa abordagem sugerida por *van Oss e Good* [101], que consiste em calcular essa distância a partir da seguinte expressão

$$\Delta G^{\text{ad}} = \frac{A}{12\pi \sigma^2} \quad (4.16)$$

sendo necessário conhecer a variação da energia livre de adesão ($-\Delta G^{\text{ad}}$) e a constante de *Hamaker* (A).

De notar, que os autores atrás citados usam esta equação com uma finalidade distinta, isto é, admitem para σ um valor de 1.35 \AA e, a partir dela calculam a constante

de *Hamaker*.

Havendo outros métodos para calcular a constante de *Hamaker* parece ser mais lógico reservar esta equação para o cálculo de σ , uma vez que a determinação dos valores da energia livre é um processo relativamente simples do ponto de vista experimental.

4.4.4 Valores dos parâmetros para cálculo das energias potenciais de interacção

Deve-se ter presente que no processo de formação dos depósitos existem dois tipos distintos de interacção: numa primeira fase a interacção ocorre entre as partículas e a superfície de deposição e, só após a formação da monocamada inicial, o que corresponderá ao "crescimento" do depósito, a interacção passará a ser entre partículas.

Desta forma, a explicação da não existência de depósito a pH = 10.5, no caso do controlo efectuado com NaOH, face à elevada espessura do depósito formado a pH = 7.5, tem que ser analisada em termos da interacção partículas - superfície metálica.

Haverá, assim, necessidade de conhecer os valores dos parâmetros, quer relativos às partículas de caulino, quer ao cobre, inerentes a cada um dos tipos de energia potencial, de modo a ser possível calcular a energia potencial total de interacção.

Raio das partículas de caulino

Apesar de as partículas de caulino apresentarem uma vasta gama de tamanhos (Apêndice B), a observação dos depósitos ao microscópio electrónico de varrimento revelou que só se depositam partículas com tamanhos inferiores a 5 μm , sendo muito abundantes com tamanhos inferiores a 1 μm , apresentando espessuras de cerca de 0.3 μm (Figura 4.6 a).

Interessando comparar o comportamento das partículas a diferentes valores de pH, pode-se tomar, como referência, um dado tamanho, próximo dos valores observados,

Considerando uma partícula de 1 µm e usando o conceito de diâmetro equivalente da partícula (D_{ep}), habitualmente definido como o diâmetro da esfera cujo volume é igual ao das partículas (V_p), dado por [49]

$$D_{ep} = \left(\frac{6 V_p}{\pi} \right) \quad (4.17)$$

e tendo em conta a espessura das partículas e o seu hábito pseudo-hexagonal, muito erodido, obtém-se um diâmetro equivalente de 0.8 µm, a que corresponde um raio equivalente de 0.4 µm.

Constantes de Hamaker

Não tendo sido possível determinar experimentalmente o valor das constantes de *Hamaker*, foi necessário recorrer a valores referidos na literatura.

Para a interacção entre partículas de caulinite em água, *Hunter e Alexander* [49] consideram uma constante de *Hamaker* de 2×10^{-19} J. Tendo em conta a estrutura da caulinite, de acordo com a qual as partículas se encontram como que envolvidas por uma camada de átomos de oxigénio (Apêndice B), assemelhando-se neste aspecto aos óxidos metálicos, o valor atrás citado parece ser demasiado elevado. É geralmente aceite [49, 61] que no caso de existirem oxigénios superficiais é este elemento que contribui primordialmente para o valor da constante de *Hamaker*, situando-se os valores correspondentes aos óxidos, calculados de acordo com a teoria de *Lifshitz*, na ordem de grandeza de 10^{-20} J [108].

Uma vez que não se encontraram outras referências relativas à constante de *Hamaker* para a caulinite, adoptou-se o valor da constante de *Hamaker* para a interacção mica/água/mica, determinada por *Israelachvili*, usando um método derivado da teoria de *Lifshitz*, à qual corresponde o valor de 2×10^{-20} J [50].

Note-se que as duas espécies mineralógicas, mica e caulinite, são muito

semelhantes, tanto na composição química, pois são ambas alumino-silicatos, como na estrutura tipicamente foliar.

Para se obter a constante de *Hamaker* para a interacção caulinite (1) / cobre (2) em água (3), A_{132} , usou-se a seguinte expressão:

$$A_{132} \simeq \sqrt{A_{131}} \times \sqrt{A_{232}} \quad (4.18)$$

em que A_{232} é a constante para a interacção cobre/cobre em água, para a qual se considerou o valor de 3×10^{-19} J, determinado, a partir da teoria de *Lifshitz*, por *Parsegian* e *Weiss* [79], resultando assim, para A_{132} o valor de 7.75×10^{-20} J.

Distância mínima de aproximação (σ)

A distância mínima de aproximação para o sistema partículas-água-cobre foi calculada a partir da equação (4.16), tendo em conta que $\Delta G_{132}^d = -11 \text{ mJ m}^{-2}$, conforme determinado em 4.3, obtendo-se o valor de 4.3 \AA , que se encontra na gama de valores proposta por *Frens* e *Overbeek* para a distância mínima de aproximação [34]. Estes autores propõem valores entre 4 \AA e 10 \AA .

Inverso da espessura da dupla camada

O cálculo do inverso da espessura da dupla camada eléctrica foi feito de acordo com a equação (A.9) (Apêndice A), calculando-se a concentração de cada espécie iónica a partir do volume e concentração de electrólito gasto para se atingir o valor de pH pretendido.

No caso do hidróxido de sódio o cálculo é imediato, pois trata-se de um electrólito do tipo 1:1, o mesmo não sucede com o carbonato de sódio, visto que as concentrações relativas das espécies iónicas em presença variam com o pH.

Tendo em atenção os diferentes equilíbrios que podem ser estabelecidos,

traçou-se o diagrama apresentado na Figura 4.7, o qual permite determinar a fracção molar de cada uma das espécies para um dado valor de pH.

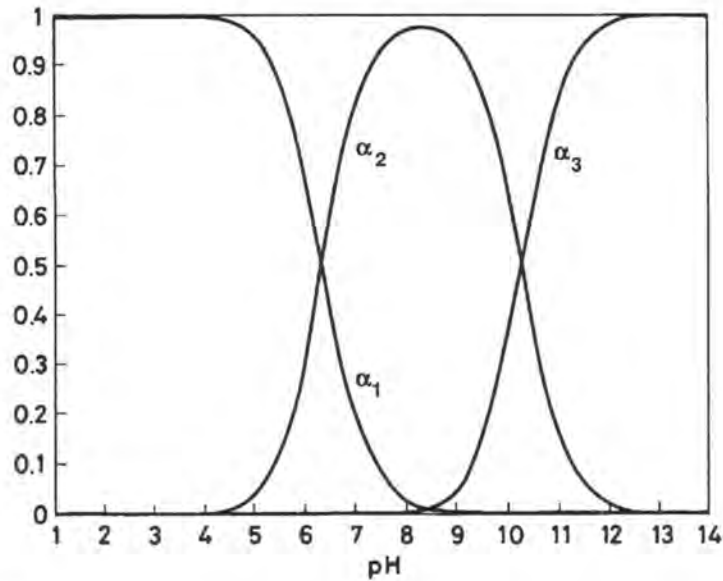


Figura 4.7 - Fracção molar das espécies em equilíbrio em função do pH

$$\alpha_1 = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} ; \quad \alpha_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} ;$$

$$; \alpha_3 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]}$$

Os valores obtidos para o inverso da espessura da dupla camada são os constantes da Tabela 4.7.

Potenciais eléctricos das superfícies

Como foi referido em **2.4.3**, devido à impossibilidade de se determinarem os potenciais eléctricos das superfícies, utilizaram-se os valores dos potenciais zeta.

Por uma questão de sistematização, apresentam-se nas Tabelas 4.7 a 4.9 os valores de todos os parâmetros que são relevantes para os cálculos das energias de interação.

Tabela 4.7

Raio das partículas de caulino, constante de Hamaker e distância mínima de aproximação para o sistema caulinite/água/cobre

raio R (m)	constante de Hamaker A_{132} (J)	distância mínima de aproximação σ (m)
4×10^{-7}	7.75×10^{-20}	4.3×10^{-10}

Tabela 4.8

Volumes de solução, inverso das espessuras da dupla camada eléctrica e potenciais zeta do caulino a diferentes valores de pH

pH	controlo com NaOH 1 M			controlo com Na ₂ CO ₃ 0.5 M		
	vol (cm ³)	κ (m ⁻¹)	ζ (mV)	vol (cm ³)	κ (m ⁻¹)	ζ (mV)
7.3	8	1.95×10^7	- 25	15	3.58×10^7	- 27
10.5	30	6.97×10^7	- 40	280	2.23×10^8	- 51

Tabela 4.9

Potenciais zeta do cobre em função do pH

pH	em NaOH ζ (mV)	em Na ₂ CO ₃ ζ (mV)
7.5	- 65	- 47
9.5	- 35	- 74
10.5	- 15	- 78

4.4.5 Energias potenciais de Interação

Ao aplicar a teoria DLVO, é necessário conhecer a forma geométrica dos corpos que interactivam, bem como o comportamento eléctrico das superfícies, isto é, se mantêm a carga ou o potencial constantes durante a interacção.

Os materiais argilosos são comumente considerados do tipo de carga superficial constante devido à facilidade com que sofrem substituições isomórficas [100, 48]. Por outro lado, o hábito lamelar das suas partículas, em que o quociente entre a dimensão maior das partículas e a sua espessura pode variar entre 2:1 e 25:1 [39], conduz a que possam ser consideradas como placas.

Para explicar o diferente comportamento observado a $\text{pH} = 7.5$ e $\text{pH} = 10.5$, quando o controlo é feito com NaOH, e com base nos pressupostos anteriores, calculou-se inicialmente a energia potencial total de interacção usando as equações (2.3), (2.31) e (4.11), que correspondem a interacções entre duas placas planas.

Os resultados dos cálculos são os apresentados nas Tabelas 4.10 e 4.11, da análise dos quais se conclui que não pode ser este o modelo explicativo dos fenómenos observados, pois não há variação sensível entre as energias totais de interacção para os dois sistemas em causa. Isto foi confirmado pelo traçado do gráfico correspondente, em que as duas curvas surgem praticamente sobrepostas.

Tendo em conta a enorme diferença de tamanhos entre a superfície de deposição e as partículas, parece ser lógico não considerar que a interacção entre ambas seja do tipo placa/placa, mas sim, mais próxima do tipo placa/esfera, admitindo-se para as partículas um diâmetro equivalente apropriado.

Estabelecido o tipo de geometria a considerar, ficam determinadas as equações correspondentes às interacções de *van der Waals* (equação (2.8)) e às interacções repulsivas (equação (4.11)), sendo somente necessário determinar em que condições ocorrem as interacções das duplas camadas eléctricas.

Tabela 4.10 - Energias potenciais de interacção (joule) em função da distância (m).
Interacção placa/placa. Ensaio com caulino pH = 7.5 (NaOH).

H (m)	V _W	V _{DL}	V _{SR}	V _T
1.000D-11	- 2.057D+01	- 5.661D-02	1.251D+04	1.2490+04
2.000D-11	- 5.142D+00	- 2.829D-02	4.888D+01	4.371D+01
3.000D-11	- 2.285D+00	- 1.885D-02	1.907D+00	- 3.968D-01
4.000D-11	- 1.285D+00	- 1.413D-02	1.910D-01	- 1.109D+00
5.000D-11	- 8.227D-01	- 1.129D-02	3.204D-02	- 8.020D-01
6.000D-11	- 5.713D-01	- 9.406D-03	7.451D-03	- 5.733D-01
7.000D-11	- 4.198D-01	- 8.058D-03	2.171D-03	- 4.256D-01
8.000D-11	- 3.214D-01	- 7.047D-03	7.459D-04	- 3.277D-01
9.000D-11	- 2.539D-01	- 6.260D-03	2.907D-04	- 2.599D-01
2.000D-10	- 5.142D-02	- 2.799D-03	4.888D-07	- 5.422D-02
3.000D-10	- 2.285D-02	- 1.855D-03	1.907D-08	- 2.471D-02
4.000D-10	- 1.285D-02	- 1.383D-03	1.910D-09	- 1.424D-02
5.000D-10	- 8.227D-03	- 1.099D-03	3.204D-10	- 9.327D-03
6.000D-10	- 5.713D-03	- 9.107D-04	7.451D-11	- 6.624D-03
7.000D-10	- 4.198D-03	- 7.759D-04	2.171D-11	- 4.973D-03
8.000D-10	- 3.214D-03	- 6.748D-04	7.459D-12	- 3.888D-03
9.000D-10	- 2.539D-03	- 5.961D-04	2.907D-12	- 3.135D-03
1.000D-09	- 2.057D-03	- 5.332D-04	1.251D-12	- 2.590D-03
2.000D-09	- 5.142D-04	- 2.503D-04	4.888D-15	- 7.645D-04
3.000D-09	- 2.285D-04	- 1.562D-04	1.907D-16	- 3.847D-04
4.000D-09	- 1.285D-04	- 1.093D-04	1.910D-17	- 2.378D-04
5.000D-09	- 8.227D-05	- 8.125D-05	3.204D-18	- 1.635D-04
6.000D-09	- 5.713D-05	- 6.266D-05	7.451D-19	- 1.198D-04
7.000D-09	- 4.198D-05	- 4.947D-05	2.171D-19	- 9.144D-05
8.000D-09	- 3.214D-05	- 3.964D-05	7.459D-20	- 7.178D-05
9.000D-09	- 2.539D-05	- 3.206D-05	2.907D-20	- 5.745D-05
1.000D-08	- 2.057D-05	- 2.606D-05	1.215D-00	- 4.662D-05

Tabela 4.11 - Energias potenciais de interacção (joule) em função da distância (m). Interacção placa/placa. Ensaio com caulino pH = 10.5 (NaOH).

H (m)	V _W	V _{DL}	V _{SR}	V _T
1.000D-11	- 2.057D+01	- 2.208D-02	1.251D+04	1.249D+04
2.000D-11	- 5.142D+00	- 1.102D-02	4.888D+01	4.373D+01
3.000D+11	- 2.285D+00	- 7.330D-03	1.907D+00	- 3.853D-01
4.000D+11	- 1.285D+00	- 5.486D-03	1.910D-01	- 1.100D+00
5.000D-11	- 8.227D-01	- 4.380D-03	3.204D-02	- 7.951D-01
6.000D-11	- 5.713D-01	- 3.643D-03	7.451D-03	- 5.675D-01
7.000D-11	- 4.198D-01	- 3.116D-03	2.171D-03	- 4.207D-01
8.000D-11	- 3.214D-11	- 2.721D-03	7.459D-04	- 3.233D-01
9.000D-11	- 2.539D-01	- 2.413D-03	2.907D-04	- 2.560D-01
2.000D-10	- 5.142D-02	- 1.061D-03	4.888D-07	- 5.248D-02
3.000D-10	- 2.285D-02	- 6.929D-04	1.907D-08	- 2.355D-02
4.000D-10	- 1.285D-02	- 5.087D-04	1.910D-09	- 1.336D-02
5.000D-10	- 8.227D-03	- 3.982D-04	3.204D-10	- 8.625D-03
6.000D-10	- 5.713D-03	- 3.246D-04	7.451D-11	- 6.038D-03
7.000D-10	- 4.198D-03	- 2.720D-04	2.171D-11	- 4.470D-03
8.000D-10	- 3.214D-03	- 2.326D-04	7.459D-12	- 3.446D-03
9.000D-10	- 2.539D-03	- 2.021D-04	2.907D-12	- 2.741D-03
1.000D-09	- 2.057D-03	- 1.776D-04	1.251D-12	- 2.234D-03
2.000D-09	- 5.142D-04	- 6.837D-05	4.888D-15	- 5.826D-04
3.000D-09	- 2.285D-04	- 3.288D-05	1.907D-16	- 2.614D-04
4.000D-09	- 1.285D-04	- 1.581D-05	1.910D-17	- 1.444D-04
5.000D-09	- 8.227D-05	- 6.105D-05	3.204D-18	- 8.838D-05
6.000D-09	- 5.713D-05	- 7.283D-08	7.451D-19	- 5.721D-05
7.000D-09	- 4.198D-05	3.870D-06	2.170D-19	- 3.819D-05
8.000D-09	- 3.214D-05	6.517D-06	7.459D-20	- 2.562D-05
9.000D-09	- 2.539D-05	8.310D-06	2.907D-20	- 1.708D-05
1.000D-09	- 2.057D-05	9.513D-06	1.251D-20	- 1.106D-05

Desta forma, consideram-se as seguintes situações, relativas a este tipo de interacções:

- i) partículas e superfície com carga constante - a energia devida às interacções das duplas camadas eléctricas foi calculada através da equação (2.33). Os resultados são os constantes das Tabelas 4.12 e 4.13, dos quais se conclui que esta hipótese não pode ser aceite, pois como se pode verificar, os valores da energia potencial total são sempre positivos para $\text{pH} = 7.5$, significando que a interacção teria um carácter repulsivo, o que se traduziria na não formação de depósitos nestas condições de pH ;
- ii) partículas com carga constante e superfície com potencial constante - usou-se a equação (2.38) para o cálculo da energia associada às duplas camadas eléctricas. A Figura 4.8 representa a variação da energia potencial total em função da distância entre os corpos que interactuam. Como se pode observar, as curvas correspondentes a $\text{pH} = 7.5$ e $\text{pH} = 10.5$ só apresentam barreiras de energia diferentes; de resto, são praticamente coincidentes. A diferença entre as barreiras de energia não parece ser suficiente para justificar os diferentes comportamentos observados na formação dos depósitos a estes dois valores de pH ;
- iii) média entre carga constante e potencial constante - tendo em conta que alguns autores referem que as interacções não ocorrem nem a carga, nem a potencial constante, mas sim, com um carácter intermédio [106], calculou-se a média entre as energias totais numa e noutra condição, tendo-se verificado uma situação semelhante à referida em (i);
- iv) interacção a potencial constante - a energia de interacção das duplas camadas eléctricas foi calculada por intermédio da equação (2.32). A variação da energia potencial total com a distância é a representada na Figura 4.9, através da qual se pode observar que, de acordo com este modelo, um aumento do pH se traduz numa diminuição conjunta da profundidade do mínimo primário e da altura da barreira de energia.

Tabela 4.12 - Energias potenciais de interacção (joule) em função da distância (m).
 Interação esfera/placa a carga constante. Ensaio com caulino pH = 7.5 (NaOH).

H (m)	V _W	V _{DL}	V _{SR}	V _T
1.000D-10	- 4.973D-17	4.233D-17	1.123D-14	1.122D-14
2.000D-10	- 2.486D-17	3.752D-17	8.771D-17	1.004D-16
3.000D-10	- 1.658D-17	3.472D-17	5.134D-18	2.328D-17
4.000D-10	- 1.243D-17	3.273D-17	6.852D-19	2.099D-17
5.000D-10	- 9.946D-18	3.119D-17	1.437D-19	2.139D-17
6.000D-10	- 8.288D-18	2.994D-17	4.011D-20	2.169D-17
7.000D-10	- 7.104D-18	2.888D-17	1.363D-20	2.179D-17
8.000D-10	- 6.216D-18	2.796D-17	5.353D-21	2.175D-17
9.000D-10	- 5.525D-18	2.715D-17	2.347D-21	2.163D-17
1.000D-09	- 4.973D-18	2.643D-17	1.123D-21	2.146D-17
2.000D-09	- 2.486D-18	2.170D-17	8.771D-24	1.922D-17
3.000D-09	- 1.658D-18	1.897D-17	5.134D-25	1.731D-17
4.000D-09	- 1.243D-18	1.706D-17	6.852D-26	1.581D-17
5.000D-09	- 9.946D-19	1.559D-17	1.437D-26	1.460D-17
6.000D-09	- 8.288D-19	1.441D-17	4.011D-27	1.358D-17
7.000D-09	- 7.104D-19	1.342D-17	1.363D-27	1.270D-17
8.000D-09	- 6.216D-19	1.257D-17	5.353D-28	1.195D-17
9.000D-09	- 5.525D-19	1.183D-17	2.347D-28	1.128D-17
1.000D-08	- 4.973D-19	1.118D-17	1.123D-28	1.068D-17
1.100D-08	- 4.521D-19	1.059D-17	5.761D-29	1.014D-17
1.200D-08	- 4.144D-19	1.007D-17	3.133D-29	9.652D-18
1.300D-08	- 3.825D-19	9.588D-18	1.789D-29	9.206D-18
1.400D-08	- 3.552D-19	9.151D-18	1.065D-29	8.795D-18
1.500D-08	- 3.315D-19	8.748D-18	6.571D-30	8.417D-18
1.600D-08	- 3.108D-19	8.376D-18	4.182D-30	8.065D-18
1.700D-08	- 2.925D-19	8.031D-18	2.736D-30	7.739D-18
1.800D-08	- 2.763D-19	7.710D-18	1.834D-30	7.433D-18
1.900D-08	- 2.617D-19	7.409D-18	1.256D-30	7.148D-18
2.000D-08	- 2.486D-19	2.128D-18	8.771D-31	6.879D-18
2.100D-08	- 2.368D-19	6.864D-18	6.233D-31	6.627D-18
2.200D-08	- 2.260D-19	6.614D-18	4.501D-31	6.388D-18
2.300D-08	- 2.162D-19	2.379D-18	3.297D-31	6.163D-18
2.400D-08	- 2.072D-19	6.157D-18	2.448D-31	5.950D-18
2.500D-08	- 1.989D-19	5.947D-18	1.839D-31	5.748D-18
2.600D-08	- 1.913D-19	5.747D-18	1.398D-31	5.556D-18
2.700D-08	- 1.842D-19	5.557D-18	1.073D-31	5.373D-18
2.800D-08	- 1.776D-19	5.376D-18	8.321D-32	5.199D-18
2.900D-08	- 1.715D-19	5.204D-18	6.508D-32	5.033D-18
3.000D-08	- 1.658D-19	5.040D-18	5.134D-32	4.874D-18

Tabela 4.13 - Energias potenciais de interacção (joule) em função da distância (m). Interacção esfera/placa a carga constante. Ensaio com caulino pH = 10.5 (NaOH).

H (m)	V _W	V _{DL}	V _{SR}	V _T
1.000D-10	- 4.973D-17	1.250D-17	1.123D-14	1.119D-14
2.000D-10	- 2.486D-17	1.071D-17	8.771D-17	7.356D-17
3.000D-10	- 1.658D-17	9.675D-18	5.134D-18	- 1.768D-18
4.000D-10	- 1.243D-17	8.941D-18	6.852D-19	- 2.806D-18
5.000D-10	- 9.946D-18	8.374D-18	1.437D-19	- 1.428D-18
6.000D-10	- 8.288D-18	7.013D-18	4.011D-20	- 3.351D-19
7.000D-10	- 7.104D-18	7.525D-18	1.363D-20	4.342D-19
8.000D-10	- 6.216D-18	7.190D-18	5.353D-21	0.789D-19
9.000D-10	- 5.525D-18	6.896D-18	2.347D-21	1.372D-18
1.000D-09	- 4.973D-18	6.633D-18	1.123D-21	1.662D-18
2.000D-09	- 2.486D-18	4.945D-18	8.771D-24	2.459D-18
3.000D-09	- 1.658D-18	4.000D-18	5.134D-25	2.342D-18
4.000D-09	- 1.243D-18	3.358D-18	6.852D-26	2.115D-18
5.000D-09	- 9.946D-19	2.882D-18	1.437D-26	1.887D-18
6.000D-09	- 8.288D-19	2.509D-18	4.011D-27	1.680D-18
7.000D-09	- 7.104D-19	2.208D-18	1.363D-27	1.498D-18
8.000D-09	- 6.216D-19	1.959D-18	5.353D-28	1.337D-18
9.000D-09	- 5.525D-19	1.748D-18	2.347D-28	1.960D-18
1.000D-08	- 4.973D-29	1.568D-18	1.123D-28	1.071D-18
1.100D-08	- 4.521D-19	1.413D-18	5.761D-29	9.611D-19
1.299D-08	- 4.144D-19	1.278D-18	3.133D-29	8.633D-19
1.300D-08	- 3.825D-19	1.159D-18	1.789D-29	7.762D-19
1.400D-08	- 3.552D-19	1.054D-18	1.065D-29	6.948D-19
1.500D-08	- 3.315D-19	9.602D-19	6.571D-30	6.287D-19
1.600D-08	- 3.108D-19	8.769D-19	4.182D-30	5.661D-19
1.700D-08	- 2.925D-19	8.022D-19	2.736D-30	5.097D-19
1.800D-08	- 2.763D-19	7.350D-19	1.834D-30	4.588D-19
1.900D-08	- 2.617D-19	6.745D-19	1.256D-30	4.127D-19
2.000D-08	- 2.486D-19	6.197D-19	8.771D-31	3.710D-19
2.100D-08	- 2.368D-19	5.700D-19	6.233D-31	3.332D-19
2.200D-08	- 2.260D-19	5.249D-19	4.501D-31	2.988D-19
2.300D-08	- 2.162D-19	4.838D-19	3.297D-31	2.675D-19
2.400D-08	- 2.072D-19	4.463D-19	2.448D-31	2.391D-19
2.500D-08	- 1.989D-19	4.120D-19	1.839D-31	2.131D-19
2.600D-08	- 1.913D-19	3.807D-19	1.398D-31	1.894D-19
2.700D-08	- 1.842D-19	3.520D-19	1.073D-31	1.678D-19
2.800D-08	- 1.776D-19	3.256D-19	8.321D-32	1.480D-19
2.900D-08	- 1.715D-19	3.014D-19	6.508D-19	1.299D-19
3.000D-08	- 1.658D-19	2.792D-19	5.134D-32	1.134D-19

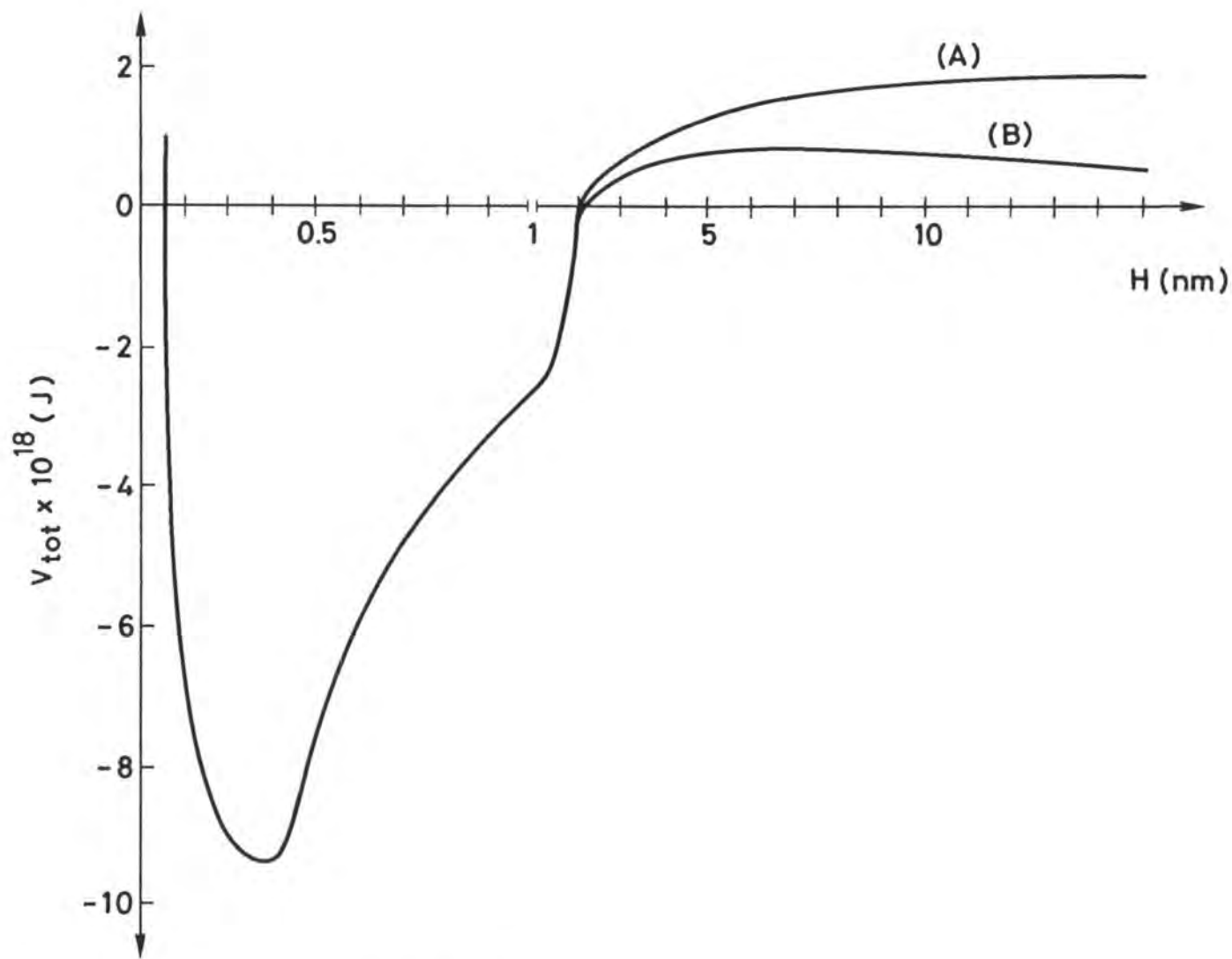


Figura 4.8 - Energia potencial de interacção entre uma partícula de caulino com carga constante e uma superfície de cobre com potencial constante em função da distância de separação
Curva (A) - pH = 7.5 (NaOH); **Curva (B)** - pH = 10.5 (NaOH).

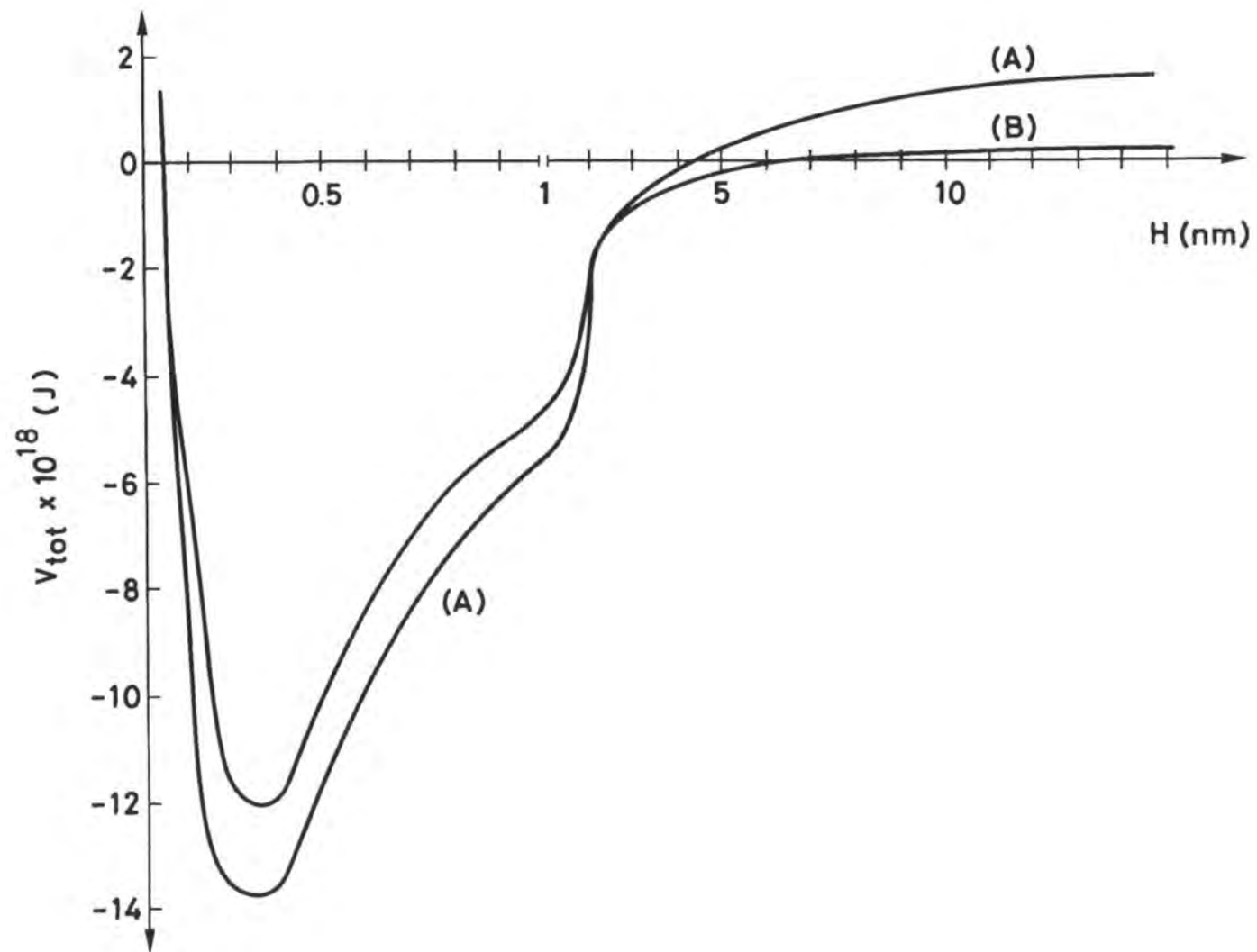


Figura 4.9 - Energia potencial total de interacção entre uma partícula de caulino e uma superfície de cobre a potencial constante em função da distância de separação
Curva (A) - pH = 7.5 (NaOH); **Curva (B)** - pH = 10.5 (NaOH).

Se por um lado a diminuição da barreira de energia facilita a deposição, por outro lado permitirá mais facilmente o fenómeno inverso, isto é, a remoção das partículas e a sua reentrada no seio do fluido, desde que não haja aumento da profundidade do mínimo de energia.

No presente caso, a diminuição que se verifica no poço de energia quando aumenta o pH só virá reforçar a acção das forças de remoção, traduzindo-se o resultado global numa diminuição da espessura dos depósitos, ou eventualmente, na sua quase inexistência.

Fazendo uma análise idêntica dos resultados obtidos quando a deposição é efectuada em presença de Na_2CO_3 , verifica-se que é também, este modelo, o que melhor se ajusta às observações experimentais.

Na Figura 4.10 apresentam-se as curvas das energias potenciais totais de interacção para $\text{pH} = 7.5$ e $\text{pH} 10.5$, quando o meio é controlado com Na_2CO_3 .

Observa-se, porém, uma alteração relativamente à tendência revelada no caso da utilização de NaOH . Agora, um aumento do pH, e conseqüentemente da força iónica, traduz-se ainda num diminuir da profundidade do mínimo primário, mas em contrapartida ocorre um aumento da barreira de energia.

É este aumento da barreira de energia, a $\text{pH} = 10.5$, que poderá ser o responsável pela diminuição das partículas depositadas, pois menor será o número de partículas capaz de vencer a barreira de energia de forma a atingir a estabilidade do mínimo primário, não sendo também fácil que a transponham em sentido inverso, pelo que sempre haverá algumas que ficam depositadas.

Em princípio, o aumento da força iónica, que ocorre quando se passa de $\text{pH} = 7.5$ para 10.5 , faria prever uma diminuição da barreira de energia. Todavia, o facto de os potenciais zeta se tornarem bastante mais negativos contraria esse facto.

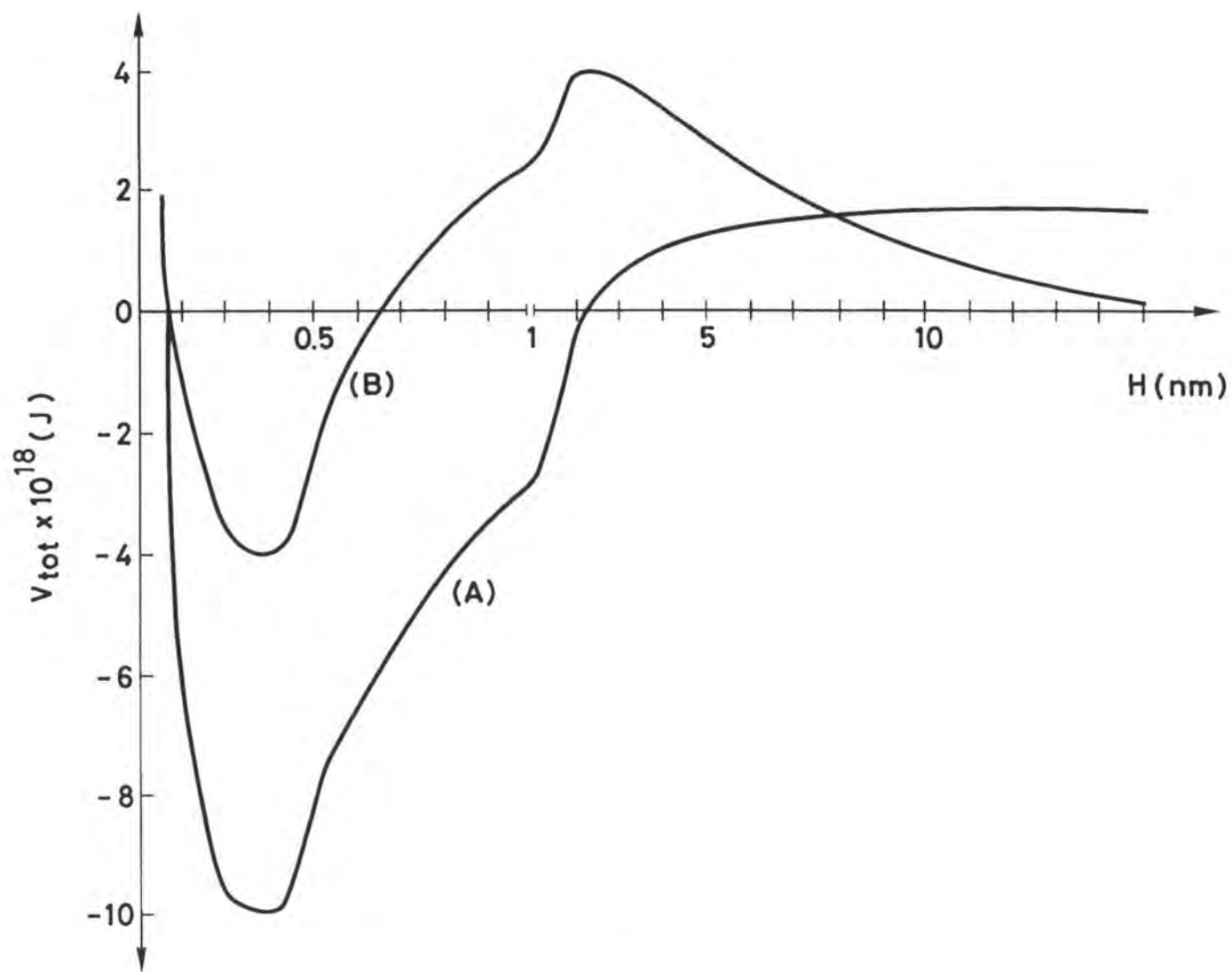


Figura 4.10 - Energia potencial total de interação entre uma partícula de caulino e uma superfície de cobre a potencial constante em função da distância de separação
Curva (A) - pH = 7.5 (Na_2CO_3); **Curva (B)** - pH = 10.5 (Na_2CO_3).

Isto confirma que este será o modelo mais plausível para explicar a deposição das partículas de caulino sobre a superfície de cobre, na gama de pH em questão.

Kallay et al. [52] usaram um raciocínio semelhante para explicar o aumento observado na remoção de partículas de hematite, previamente depositadas sobre esferas de aço, quando aumentava a força iónica do meio.

Apesar dos materiais argilosos serem frequentemente considerados do tipo de carga constante, podem apresentar-se os seguintes argumentos a favor de um possível comportamento da caulinite a potencial constante:

- é de todos os materiais argilosos o que apresenta menor capacidade de troca catiónica (Apêndice B). Donde se depreende que as substituições isomórficas não são muito significativas, sendo estas usualmente as responsáveis por um comportamento do tipo carga superficial constante;
- a caulinite apresenta um ponto de carga nula (p.z.c.) situado entre pH = 3 e pH = 4 [25] esta inversão de carga significa que não existe constância da mesma. Além do mais, o facto de o potencial zeta se tornar mais negativo quando aumenta o pH, o que deve ser devido a uma adsorção superficial de iões OH⁻, coaduna-se mais com um comportamento do tipo potencial superficial constante (ver ponto 2.4.4).

Note-se, porém, que não parece possível, com base na análise das curvas de energia potencial de interacção, justificar as diferenças encontradas entre a espessura dos depósitos a pH 10.5 com NaOH, e pH = 10.5 com Na₂CO₃ (Figura 4.11).

Merece uma breve referência o facto de a maior parte da análise, até agora feita, incidir sobre situações em que o meio é controlado com NaOH; isto acontece porque se trata de um electrólito simétrico (1:1) o qual, se espera, não deverá originar grandes desvios relativamente aos princípios subjacentes á teoria DLVO.

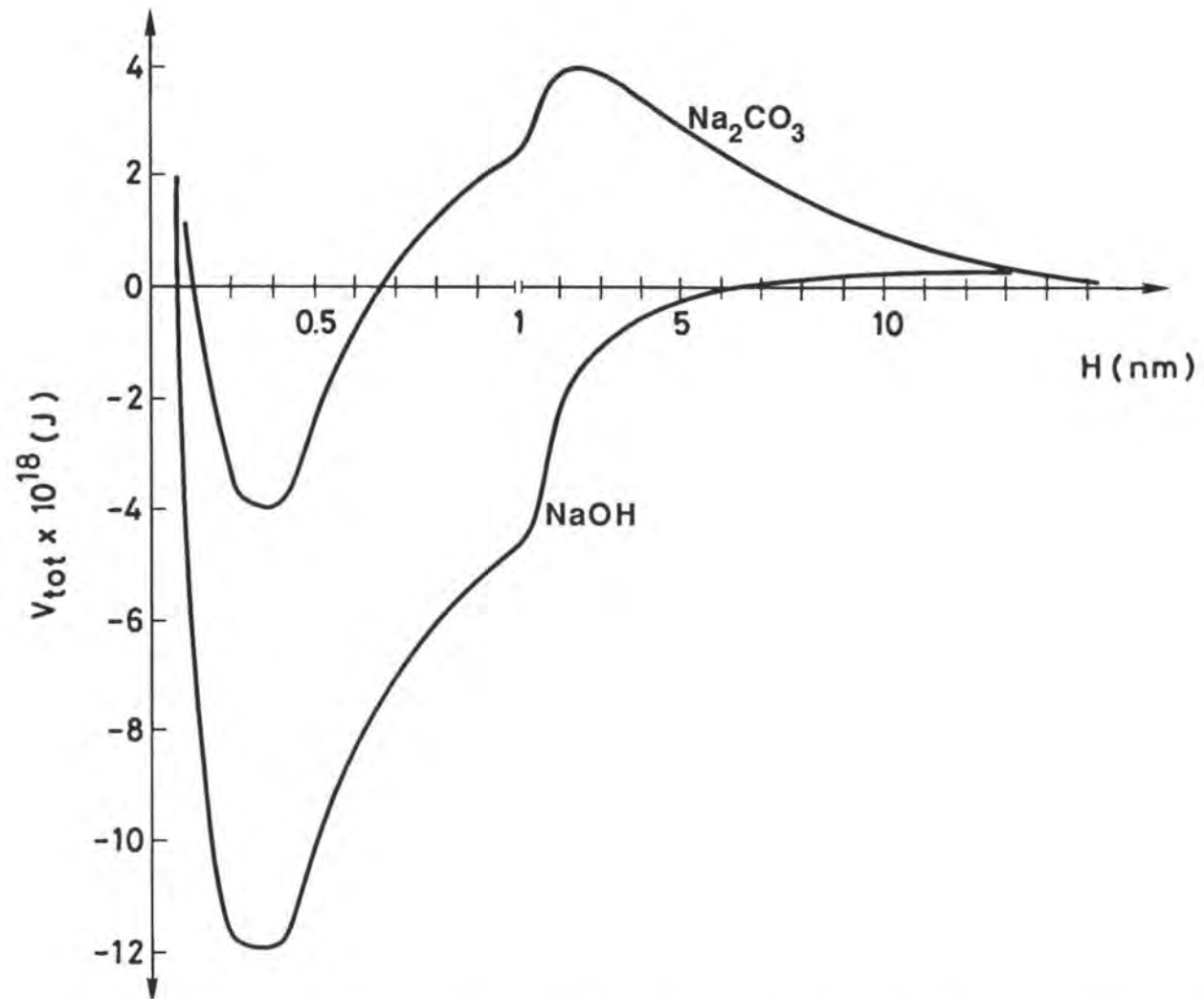


Figura 4.11 - Energia potencial total de interacção entre uma partícula de caulino e uma superfície de cobre a $\text{pH} = 10.5$ e potencial constante em função da distância de separação.

Israelachivili e Adams [51], ao estudarem as forças de interação entre duas superfícies de mica, verificaram que em presença de electrólitos do tipo 2:1 ocorriam desvios, cuja explicação não foi possível encontrar.

Aceite o modelo de potencial constante, pode-se verificar quais seriam as implicações de considerar para a constante de *Hamaker* da caulinite em água, o valor referido por *Hunter e Alexander [49]* de 2×10^{-19} J, ou atribuir um outro valor ao raio das partículas.

Com base neste valor da constante de *Hamaker* para a caulinite, traçaram-se as curvas de energia potencial total de interação, representadas na **Figura 4.12**, correspondentes ao controlo feito com NaOH. Comparando com a **Figura 4.9** onde o valor considerado para a constante de *Hamaker* é inferior, vê-se que a diferença entre as curvas respeitantes a pH 7.5 e 10.5 é menos marcada na **Figura 4.12**, pelo que a adopção do valor de $A_{131} = 2 \times 10^{-19}$ J tornaria mais difícil a justificação dos resultados experimentais.

Como suporte adicional, a observação das **Figuras 4.11 e 4.13**, onde se comparam as curvas de energia potencial a pH = 10.5, usando respectivamente os valores de $A_{131} = 2 \times 10^{-20}$ J e $A_{131} = 2 \times 10^{-19}$ J, sugere novamente que o valor mais lógico é o menor dos dois.

Este valor permite explicar que se forme algum depósito a pH = 10.5, em presença de Na_2CO_3 , face à quase inexistência de depósito quando em presença de NaOH, o que acontecerá desde que algumas partículas possam adquirir energia cinética suficiente para transpor a barreira de energia, cujo valor é relativamente elevado nestas condições.

O efeito do raio das partículas está patente na **Figura 4.14**, em que a curva (A) representa a energia potencial total de interação tendo em conta o valor do raio até agora considerado, e a curva (B) respeita a um raio cinco vezes superior. Este aumento do raio manifesta-se na profundidade do mínimo primário e na altura da barreira de energia, os quais sofrem um aumento, sensivelmente, na mesma proporção. Significa

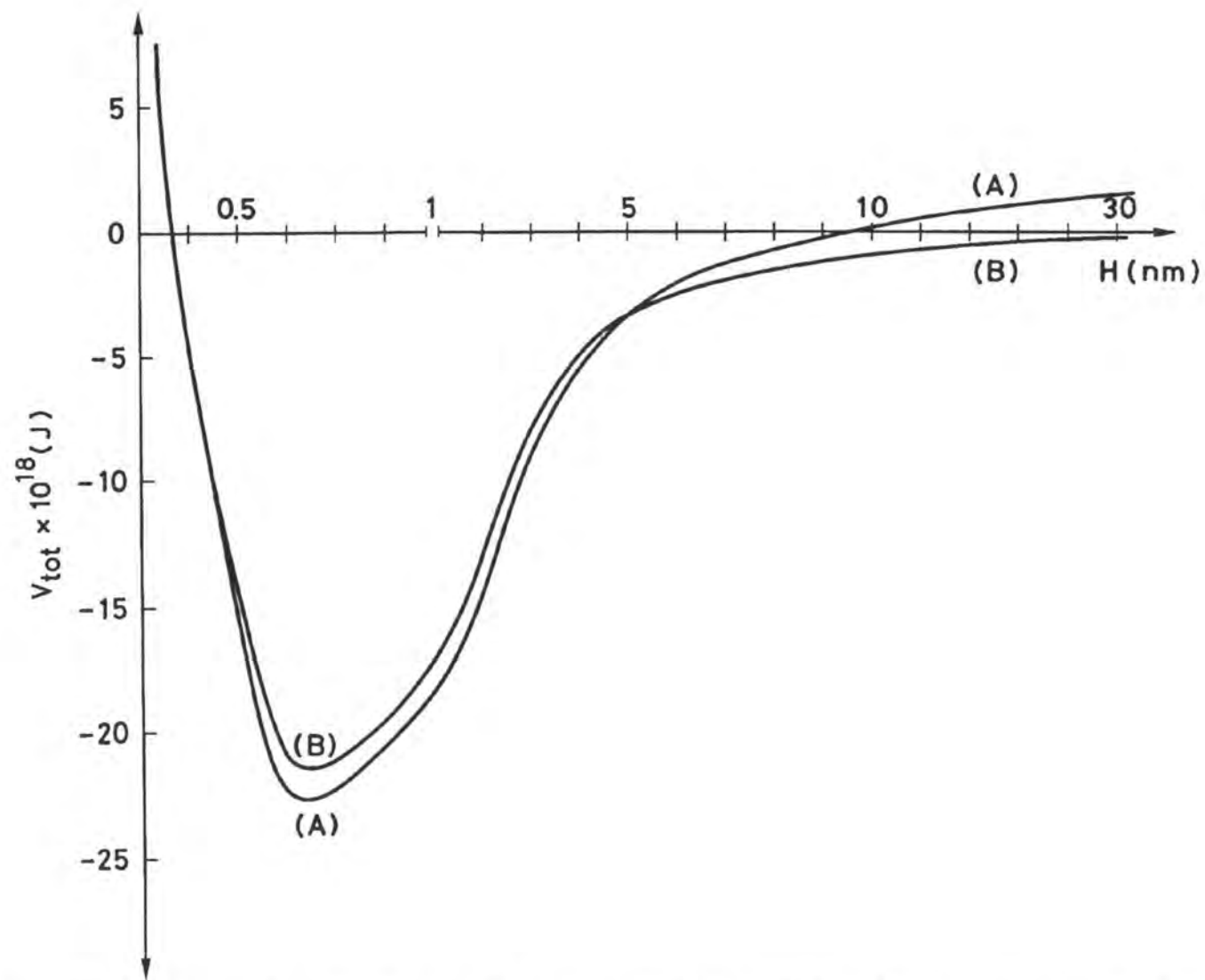


Figura 4.12 - Energia potencial total de interação entre uma partícula de caulino e uma superfície de cobre a potencial constante com $A_{131} = 2 \times 10^{-19} \text{ J}$ em função da distância de separação: **Curva (A)** - pH = 7.5 (NaOH); **Curva (B)** - pH = 10.5 (NaOH).

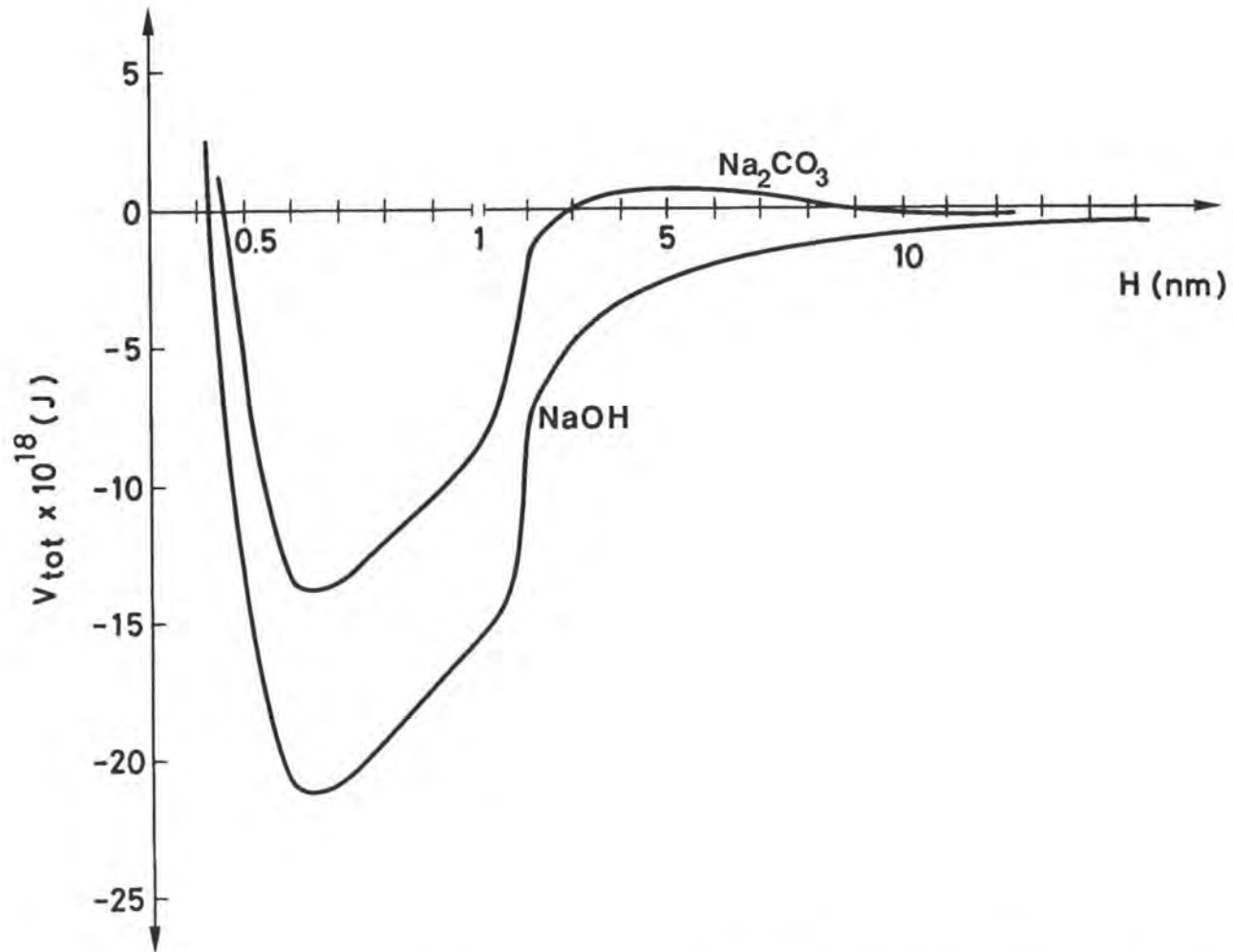


Figura 4.13 - Energia potencial total de interação entre uma partícula de caulino e uma superfície de cobre a potencial constante, $\text{pH} = 10.5$ e $A_{131} = 2 \times 10^{-19} \text{ J}$ em função da distância de separação.

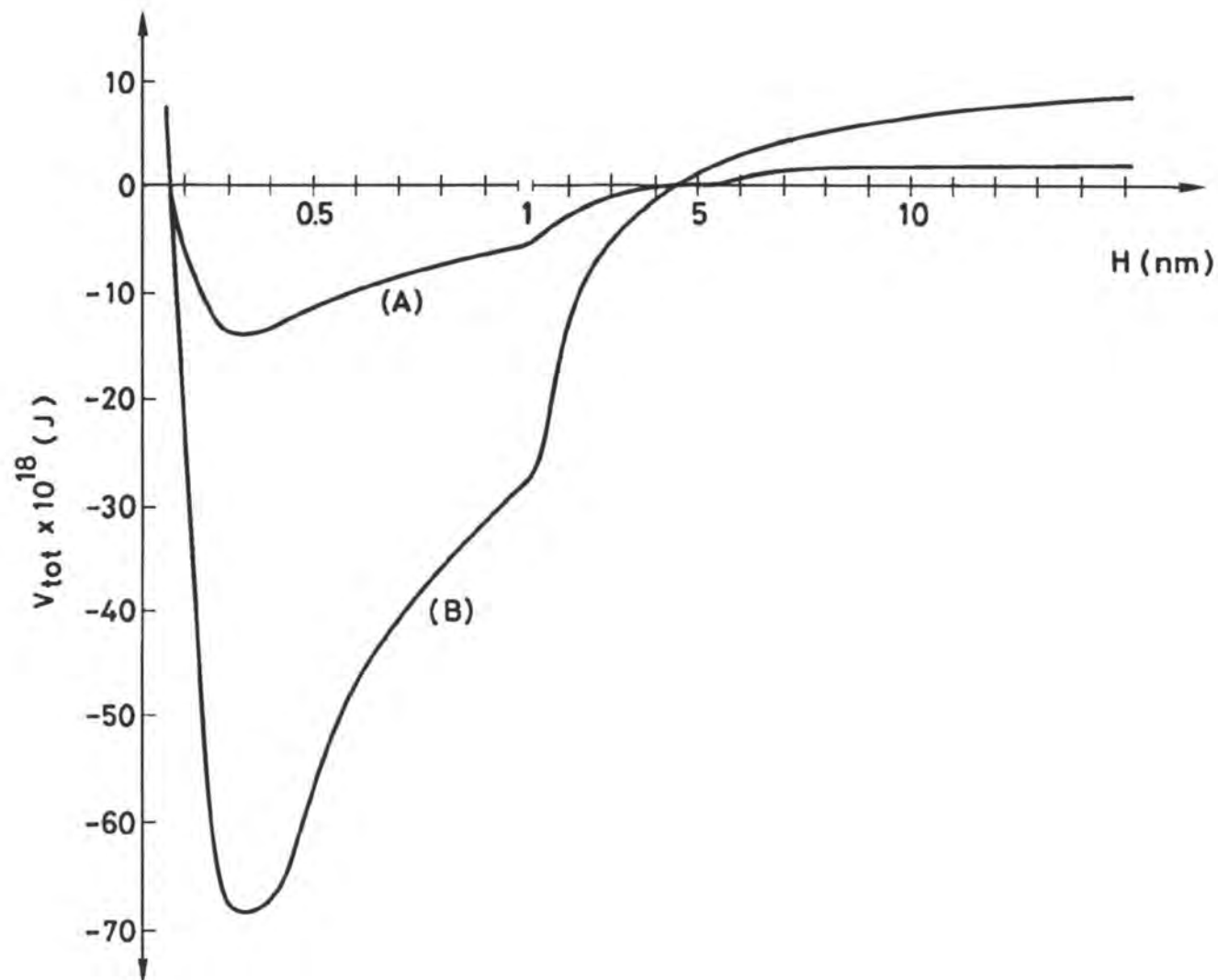


Figura 4.14 - Energia potencial total de interação entre uma partícula de caulino e uma superfície de cobre a potencial constante e $\text{pH} = 7.5$ em função da distância de separação: **Curva (A)** - raio da partícula $0.4 \mu\text{m}$; **Curva (B)** - raio da partícula $2.0 \mu\text{m}$.

isto que as partículas de menor tamanho serão removidas mais facilmente, apesar de na observação feita ao microscópio electrónico de varrimento, se ter verificado que as partículas depositadas não excediam tamanhos de 5 μm .

Não parece ser simples a explicação deste fenómeno, dada a multiplicidade de factores a ter em conta. Um deles tem a ver com o aumento que sofre a força de atrito exercida sobre as partículas, pois esta depende do diâmetro da partícula elevado ao quadrado (isto é, no presente exemplo, aumenta 25 vezes enquanto o mínimo primário só aumenta 5 vezes). Um outro factor relaciona-se com o facto de as partículas de maiores dimensões terem tendência a sedimentar em diferentes locais da instalação, reduzindo a sua concentração na suspensão.

4.4.6 Acção das forças hidrodinâmicas

O cálculo das forças hidrodinâmicas foi feito de acordo com as equações (1.5) e (1.7) tendo em conta que a velocidade média do fluido é de 0.415 m/s a que corresponde uma velocidade de atrito de 2.8×10^{-2} m/s, atendendo a que $f \approx 0.009$.

Os valores obtidos para as forças de atrito (F_D) e de elevação (F_L) são os que se apresentam na Tabela 4.14.

Tabela 4.14
Valores das forças de atrito e de elevação

força de atrito (F_D)	força de elevação (F_L)
1.04×10^{-11} N	2.07×10^{-14} N

Os valores destas forças são inesperadamente muito pequenos quando comparados com os valores das forças de interacção previstos pela teoria DLVO (Tabelas 4.15 e 4.16).

Tabela 4.15 - Forças de interacção (N) entre partículas de caulinite e superfície de cobre a potencial constante. Ensaio a pH = 7.5 (NaOH).

H (m)	F _W	F _{DL}	F _{SR}	F _T
1.000D-10	- 4.973D-07	1.992D-10	7.859D-14	- 4.971D-07
2.000D-10	- 1.243D-07	1.996D-10	3.070D-16	- 1.241D-07
3.000D-10	- 5.525D-08	1.999D-10	1.198D-17	- 5.505D-08
4.000D-10	- 3.108D-08	2.001D-10	1.199D-18	- 3.088D-08
5.000D-10	- 1.989D-08	2.002D-10	2.012D-19	- 1.969D-08
6.000D-10	- 1.381D-08	2.003D-10	4.679D-20	- 1.361D-08
7.000D-10	- 1.015D-08	2.004D-10	1.363D-20	- 9.948D-09
8.000D-10	- 7.770D-09	2.005D-10	4.684D-21	- 7.570D-09
9.000D-10	- 6.139D-09	2.006D-10	1.826D-21	- 5.939D-09
1.000D-09	- 4.973D-09	2.006D-10	7.859D-22	- 4.772D-09
2.000D-09	- 1.243D-09	2.008D-10	3.070D-24	- 1.042D-09
3.000D-09	- 5.525D-10	2.007D-10	1.198D-25	- 3.518D-10
4.000D-09	- 3.108D-10	2.005D-10	1.199D-26	- 1.103D-10
4.800D-09	- 2.158D-10	2.002D-10	2.789D-27	- 1.562D-11
4.810D-09	- 2.149D-10	2.002D-10	2.743D-27	- 1.473D-11
4.820D-09	- 2.141D-10	2.002D-10	2.698D-27	- 1.384D-11
4.830D-09	- 2.132D-10	2.002D-10	2.653D-27	- 1.296D-11
4.840D-09	- 2.123D-10	2.002D-10	2.610D-27	- 1.208D-11
4.850D-09	- 2.114D-10	2.002D-10	2.567D-27	- 1.121D-11
4.860D-09	- 2.105D-10	2.002D-10	2.525D-27	- 1.035D-11
4.870D-09	- 2.097D-10	2.002D-10	2.484D-27	- 9.485D-12
4.880D-09	- 2.088D-10	2.002D-10	2.443D-27	- 8.631D-12
4.890D-09	- 2.080D-10	2.002D-10	2.404D-27	- 7.781D-12
4.900D-09	- 2.071D-10	2.002D-10	2.365D-27	- 6.936D-12
4.910D-09	- 2.063D-10	2.002D-10	2.327D-27	- 6.097D-12
4.920D-09	- 2.054D-10	2.002D-10	2.289D-27	- 5.263D-12
4.930D-09	- 2.046D-10	2.002D-10	2.252D-27	- 4.434D-12
4.940D-09	- 2.038D-10	2.002D-10	2.216D-27	- 3.610D-12
4.950D-09	- 2.030D-10	2.002D-10	2.180D-27	- 2.791D-12
4.960D-09	- 2.021D-10	2.002D-10	2.145D-27	- 1.977D-12
4.970D-09	- 2.013D-10	2.002D-10	2.111D-27	- 1.168D-12
4.980D-09	- 2.005D-10	2.002D-10	2.077D-27	- 3.638D-13
4.990D-09	- 1.997D-10	2.002D-10	2.044D-27	- 4.355D-13
5.000D-09	- 1.989D-10	2.001D-10	2.012D-27	- 1.230D-12

Tabela 4.16 - Forças de interação (N) entre partículas de caulinite e superfície de cobre a potencial constante. Ensaio a pH = 10.5 (NaOH).

H (m)	F _W	F _{DL}	F _{SR}	F _T
1.000D-10	- 4.973D-07	2.673D-10	7.859D-14	- 4.970D-07
2.000D-10	- 1.243D-07	2.679D-10	3.070D-16	- 1.241D-07
3.000D-10	- 5.525D-08	2.683D-10	1.198D-17	- 5.499D-08
4.000D-10	- 3.108D-08	2.684D-10	1.199D-18	- 3.081D-08
5.000D-10	- 1.989D-08	2.685D-10	2.012D-19	- 1.962D-08
6.000D-10	- 1.381D-08	2.686D-10	4.679D-20	- 1.355D-08
7.000D-10	- 1.015D-08	2.685D-10	1.363D-20	- 9.880D-09
8.000D-10	- 7.770D-09	2.785D-10	4.684D-21	- 7.502D-09
9.000D-10	- 6.139D-09	2.684D-10	1.826D-21	- 5.871D-09
1.000D-09	- 4.973D-09	2.683D-10	7.859D-22	- 4.705D-09
2.000D-09	- 1.243D-09	2.667D-10	3.070D-24	- 9.765D-10
3.000D-09	- 5.525D-10	2.646D-10	1.198D-25	- 2.879D-10
4.000D-09	- 3.108D-10	2.623D-10	1.199D-26	- 4.849D-11
4.200D-09	- 2.819D-10	2.619D-10	8.116D-27	- 2.005D-11
4.210D-09	- 2.806D-10	2.618D-10	7.964D-27	- 1.874D-11
4.220D-09	- 2.792D-10	6.618D-10	7.814D-27	- 1.743D-11
4.230D-09	- 2.779D-10	2.618D-10	7.667D-27	- 1.614D-11
4.240D-09	- 2.766D-10	2.618D-10	7.524D-27	- 1.485D-11
4.250D-09	- 2.753D-10	2.617D-10	7.383D-27	- 1.358D-11
4.260D-09	- 2.740D-10	2.617D-10	7.246D-27	- 1.231D-11
4.270D-09	- 2.727D-10	2.617D-10	7.111D-27	- 1.105D-11
4.280D-09	- 2.715D-10	2.617D-10	6.979D-27	- 0.798D-12
4.290D-09	- 2.702D-10	2.616D-10	6.850D-27	- 8.557D-12
4.300D-09	- 2.690D-10	2.616D-10	6.724D-27	- 7.325D-12
4.310D-09	- 2.677D-10	2.616D-10	6.600D-27	- 6.102D-12
4.320D-09	- 2.665D-10	2.616D-10	6.479D-27	- 4.887D-12
4.330D-09	- 2.652D-10	2.616D-10	6.360D-27	- 3.681D-12
4.340D-09	- 2.640D-10	2.615D-10	6.244D-27	- 2.483D-12
4.350D-09	- 2.628D-10	2.615D-10	6.130D-27	- 1.294D-12
4.360D-09	- 2.616D-10	2.615D-10	6.018D-27	- 1.127D-13
4.370D-09	- 2.604D-10	2.615D-10	5.909D-27	1.060D-12
4.380D-09	- 2.592D-10	2.614D-10	5.802D-27	2.225D-12
4.390D-09	- 2.580D-10	2.614D-10	5.697D-27	3.381D-12
4.400D-09	- 2.569D-10	2.614D-10	5.594D-27	4.529D-12

Mesmo a força de atrito, que apresenta o valor mais elevado, só se torna da mesma ordem de grandeza das forças de interacção para distâncias superiores a 4 nm, não parecendo dessa forma ser responsável pela remoção de partículas depositadas no mínimo primário, onde a força de interacção é da ordem de grandeza de 10^{-8} N.

Isto levaria a pensar que as forças de remoção só poderiam actuar sobre partículas estabilizadas fora do mínimo primário.

Uma situação semelhante foi encontrada por *Hull e Kitchener* [47], ao estudarem a deposição de partículas esféricas de poliestireno sobre películas de plástico não rugosas, em que os valores determinados para a razão de estabilidade e para o fluxo máximo de partículas para a superfície de deposição significavam, segundo os autores, que as partículas tinham transposto a barreira de energia e estabilizado, sem terem atingido o mínimo primário.

Uma vez que estas situações não são prováveis do ponto de vista energético, terá que haver outras explicações.

No caso presente, o efeito da força de atrito far-se-ia sentir se houvesse uma força repulsiva adicional, responsável por um aumento da distância mínima de aproximação, que se traduziria por uma deslocação do mínimo primário para valores mais elevados da distância entre os corpos que interactuam.

Efectivamente, é aceite que para a maioria dos materiais argilosos se geram forças de hidratação com carácter repulsivo e cuja acção se faz sentir até cerca de 5 nm [80, 50], sendo pois, provável que estas forças possam facilitar a acção das forças de remoção.

A distância a que se fazem sentir as forças de hidratação aumenta com a concentração do electrólito e, como a um aumento de pH corresponde um aumento da concentração do electrólito, é de esperar que para valores mais elevados de pH as forças repulsivas sejam ainda mais efectivas na eliminação do mínimo primário.

4.4.7 Factores adicionais

Para além de todas as considerações já apresentadas, outros factores concorrem para que haja desvios relativamente às previsões teóricas, não sendo contudo, possível quantificar o seu efeito.

Um dos factores que deve ter um papel importante prende-se com a forma e a rugosidade das partículas, que na realidade se afastam bastante de uma forma esférica.

Um outro ponto que se pensa que terá um papel importante tem a ver com as condições experimentais. Tendo os ensaios uma longa duração (20 dias), o pH foi mantido constante por adição automática de electrólito, o que para além de alterar o valor da força iónica ao longo de cada ensaio, provocou também, alteração dos valores dos potenciais zeta.

Uma vez que não se dispõe de equipamento adequado à determinação dos potenciais zeta, não foi possível quantificar o efeito da alteração dos respectivos valores ao longo do tempo, daí, que todos os cálculos se reportem às condições iniciais.

No caso dos ensaios em que se usou NaOH como meio de controlo, consumiram-se 40 ml de solução 1M para estabelecer e manter o pH ao valor de 7.5, enquanto que para pH = 10.5 se gastaram 700 ml. Como os ensaios duraram 20 dias, pode dizer-se, com certa aproximação, que o aumento diário da força iónica para pH = 10.5 foi semelhante ao aumento total a pH = 7.5.

Poder -se-ia pensar que o aumento da força iónica reduziria a barreira de energia entre partículas, facilitando a agregação entre elas, o que originaria flocos com dimensões relativamente maiores, conduzindo a uma taxa de sedimentação mais elevada. Porém, isto não parece acontecer, porque para os valores mais altos de pH, quer usando NaOH ou Na₂CO₃, as suspensões apresentam-se com um aspecto leitoso, indicativo de que existem muitas partículas em suspensão.

Este facto está de acordo com as observações experimentais feitas por *Michael e Bolger*, segundo as quais a adição de hidróxidos de metais alcalinos ou de electrólitos polianiónicos provoca uma desfloculação rápida das suspensões de caulinite [74]. Estes autores referem ainda, que algumas propriedades anómalas da caulinite não permitem uma aplicação directa da teoria das interacções da dupla camada eléctrica.

4.5 INTERACÇÃO CAULINO - CAULINO. COESÃO DOS DEPÓSITOS

A coesão dos depósitos de caulino foi avaliada através dos **ensaios de remoção** referidos no **Capítulo 3**.

Testaram-se três amostras, cujos depósitos foram obtidos a pH 7.5, 9.5 e 10.5, com o meio controlado com Na_2CO_3 . Os resultados obtidos estão expressos na **Figura 4.15**. Como se pode observar, a quantidade de depósito removida diminui à medida que aumenta o pH a que se efectuou a deposição.

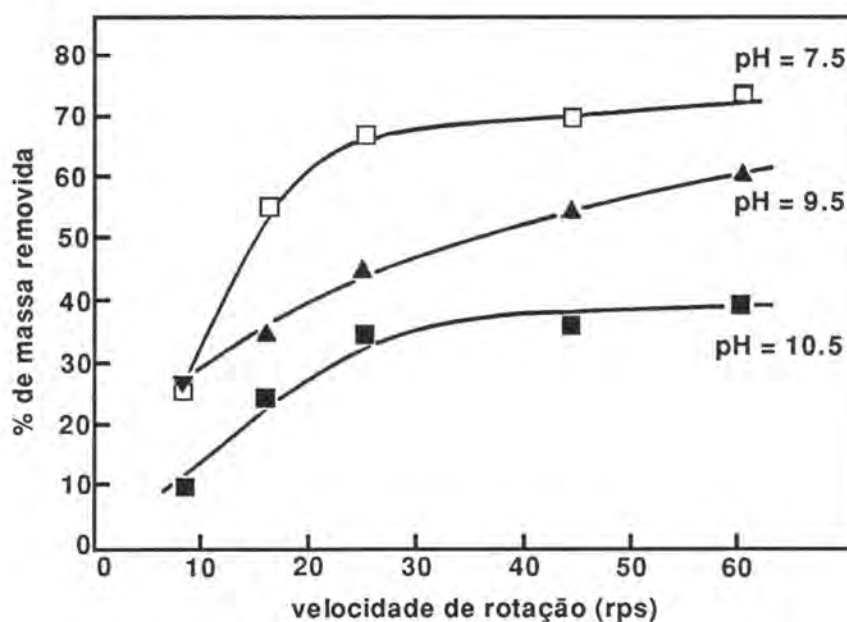


Figura 4.15 - % de massa de depósito removida em função da velocidade de rotação. Deposição em presença de Na_2CO_3 .

A hipótese de uma camada interior mais coesa parece verificar-se, principalmente tendo em conta as curvas respeitantes a pH 7.5 e 10.5, onde surge um ponto de transição, acima do qual a quantidade de depósito removida é diminuta.

Além do mais, verificou-se, durante a realização dos ensaios de remoção, que em depósitos muito espessos existia uma significativa fracção de camada "solta" (1.2.3), pois bastava a simples imersão inicial da amostra em água, para que se desagregasse e caísse uma certa quantidade de depósito, quantidade essa que diminuía à medida que os depósitos apresentavam menos espessura.

A Figura 4.16 mostra o resultado da remoção efectuada em duas amostras obtidas controlando o meio com NaOH.

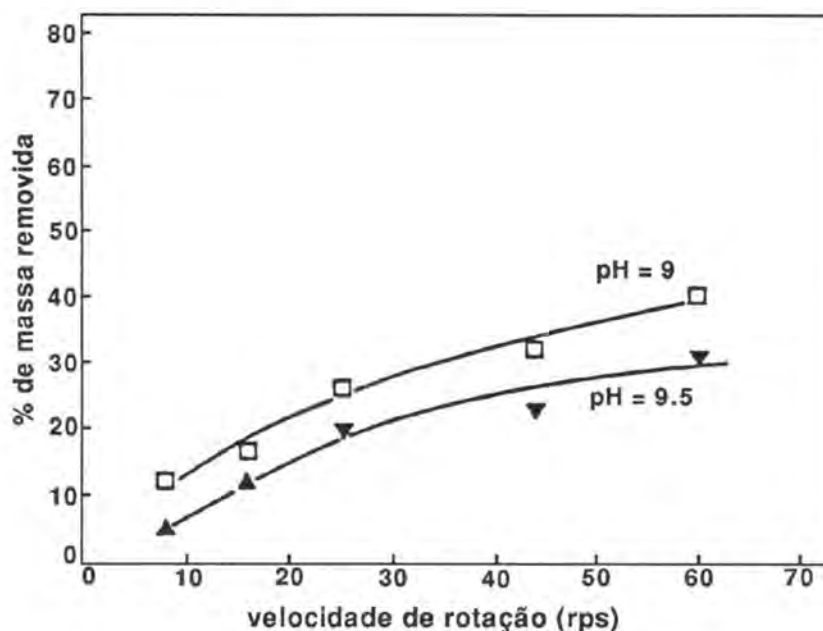


Figura 4.16 - % de massa de depósito removida em função da velocidade de rotação. Deposição em presença de NaOH.

Mais uma vez se verifica que a remoção é maior para o depósito obtido a pH mais baixo. Comparando com a Figura 4.15, vê-se que é possível remover mais depósito se este foi conseguido em presença de Na_2CO_3 . Há, novamente aqui o efeito da espessura, isto é, os depósitos obtidos com Na_2CO_3 são mais espessos e por isso espera-se que apresentem maior fracção de camada solta.

A camada solta dos depósitos corresponde a interações entre partículas e não entre estas e a superfície. De facto, calculando os valores da energia potencial de interacção caulino-caulino, e traçando a respectiva curva (Figura 4.17), verifica-se que o mínimo de atracção apresenta um valor absoluto significativamente menor do que o da interacção caulino-cobre (Figura 4.10). Sendo assim, é "mais fraca" a coesão entre as partículas do que a adesão destas ao cobre.

Tem sido também, sugerido que, pelo facto de se tratarem de partículas com cargas eléctricas superficiais do mesmo sinal, poderão apresentar uma curva de energia potencial total de interacção com dois mínimos, pelo que a camada solta corresponderia a uma estabilização no mínimo secundário [68].

Não foi possível a verificação experimental desta hipótese, por não se dispor dos valores dos potenciais zeta, correspondentes às condições em que se forma a dita camada solta, uma vez que a sua formação não ocorre na fase inicial da deposição. Recorde-se que os valores dos potenciais zeta foram obtidos na Universidade de Coimbra, e se é relativamente fácil simular as condições de pH e de força iónica do meio referentes ao início de cada ensaio de deposição, o mesmo não acontece em relação às condições que vão sendo criadas ao longo dos 20 dias de duração de cada um. Para conseguir os valores ao longo do ensaio seria necessário dispôr do equipamento adequado para fazer determinações diárias.

Recorrendo às equações 3.1 a 3.4 calculou-se a força hidrodinâmica exercida sobre as partículas na célula de cilindros concêntricos. *Visser [106]* provou experimentalmente que esta força era numericamente igual à força de adesão, medindo esta última por um método baseado na força centrífuga.

O cálculo da força F_H foi efectuado nas seguintes condições:

- i - de acordo com as observações no MEV, as partículas depositadas encontram-se numa posição oblíqua relativamente à direcção do fluxo; considerou-se que o ângulo das partículas com a horizontal seria de cerca de 30°;

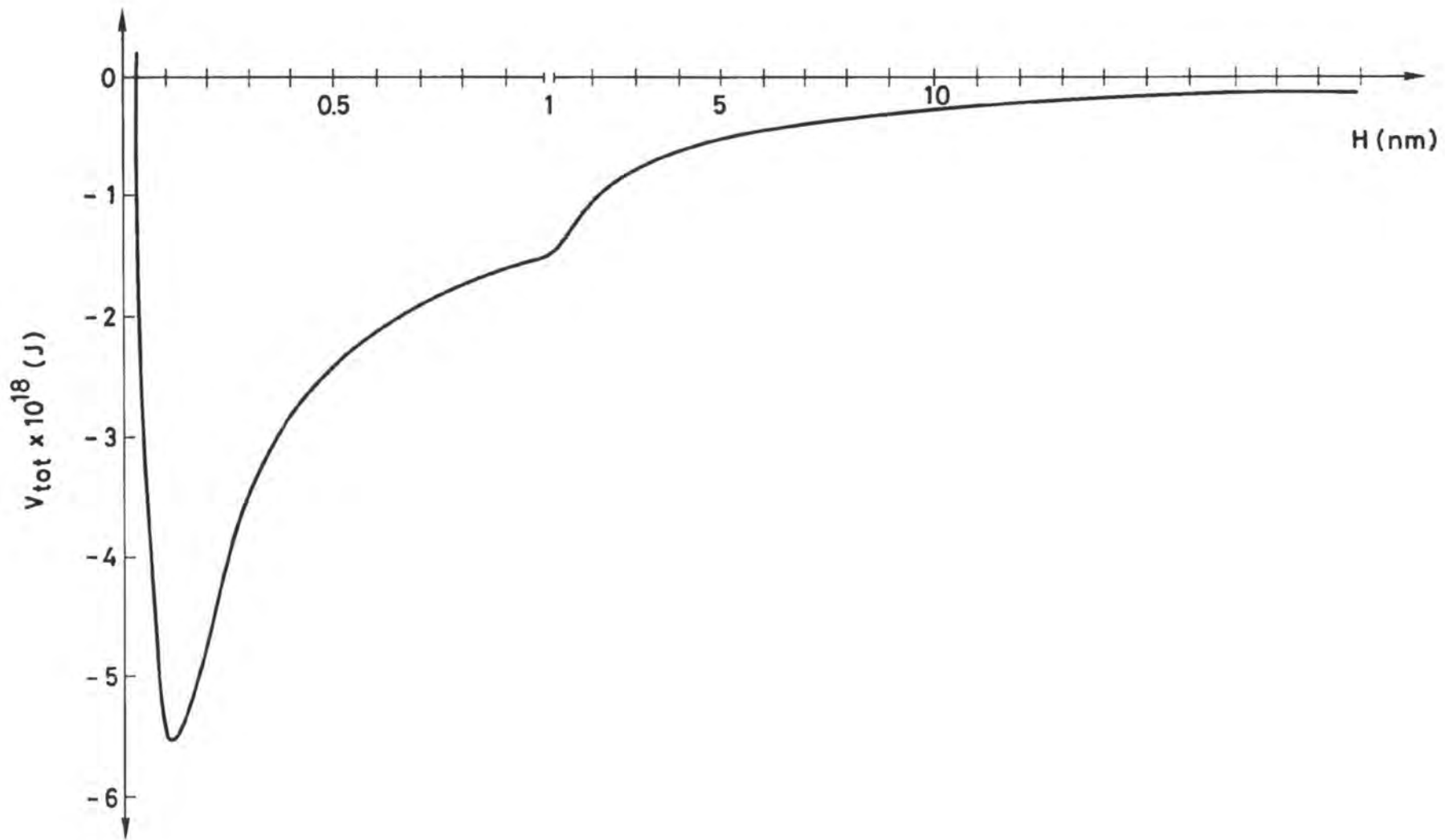


Figura 4.17 - Energia potencial total de interacção entre partículas de caulino a $\text{pH} = 7.5$ (Na_2CO_3) em função da distância de separação.

- ii - deste modo, a área projectada da partícula (A_p) será, para uma partícula de $1 \mu\text{m}$ de diâmetro igual a $4 \times 10^{-13} \text{ m}^2$;
- iii - estando as partículas situadas na subcamada viscosa a velocidade local do fluido, de acordo com o "perfil universal de velocidades" será dada por
$$u = y \frac{\tau_s}{\mu} \tag{4.19}$$
para valor de y considerou-se a distância ao centro da partícula que na situação em estudo corresponde a $0.25 \mu\text{m}$;
- iv - escolheu-se para a velocidade de rotação o valor de 50 rps próximo do máximo obtido na célula de remoção.

Nestas condições obteve-se o valor de $F_H = 2.3 \times 10^{-12} \text{ N}$, o qual é muito inferior à força de adesão no mínimo primário calculada pela teoria DLVO (da ordem de 10^{-8} N). Tal facto, justifica a impossibilidade de remover a camada interna de depósito aderente à superfície de cobre.

4.6 EFEITO DO PH E DA FORÇA IÓNICA NA DEPOSIÇÃO DE PARTÍCULAS DE MAGNETITE EM SUSPENSÃO AQUOSA

4.6.1 Resultados experimentais

O estudo feito com as suspensões de magnetite foi muito semelhante ao efectuado com as suspensões de caulino.

Os ensaios foram efectuados na gama de pH 7.5 - 9.5, tendo-se usado também, distintamente, NaOH e Na_2CO_3 como meios de controlo do pH. A duração destes ensaios foi novamente de 20 dias, findos os quais se mediram as espessuras dos depósitos. Estes apresentaram de um modo geral uma cor cinzenta muito escura.

Os valores médios das espessuras, para cada valor de pH, são os apresentados na Figura 4.18, da observação da qual se verifica que, à semelhança do que sucede com o caulino, ocorre um aumento da espessura dos depósitos, quando se usa como meio de controlo Na_2CO_3 .

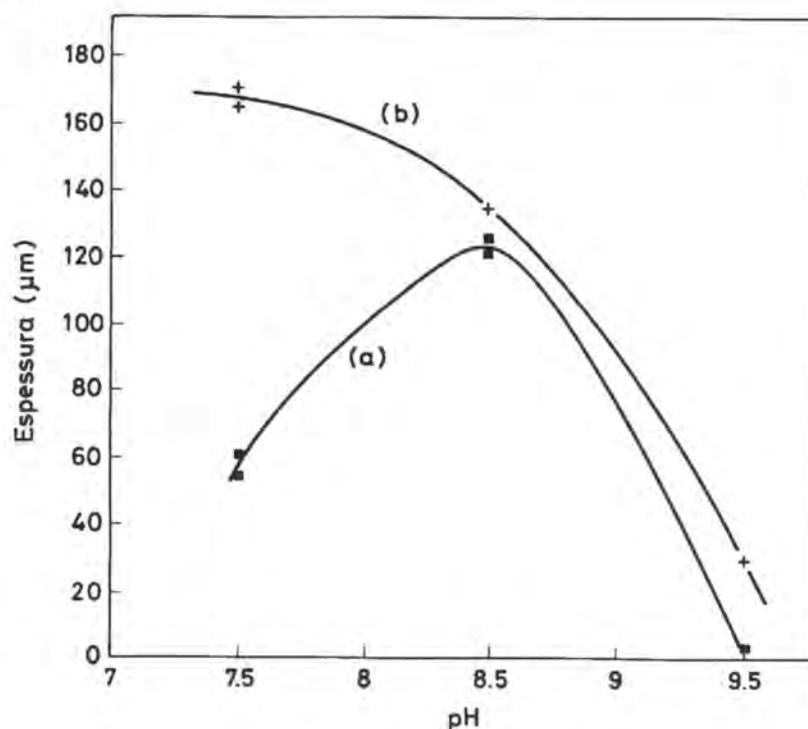


Figura 4.18 - Espessura dos depósitos de magnetite em função do pH.
Curva (a) - controlo com NaOH; Curva (b) - controlo com Na_2CO_3

À parte o estranho comportamento a $\text{pH} = 8.5$, em presença de NaOH, as espessuras tendem a diminuir à medida que aumenta o pH.

Analisando os valores dos potenciais zeta (Figuras 4.2 e 4.3), conclui-se que as interacções electrostáticas entre magnetite e cobre têm carácter repulsivo na gama de pH em questão.

Recorrer-se-á assim à teoria DLVO, associada às forças de repulsão de Born, na tentativa de explicar as diferenças observadas na espessura dos depósitos.

4.6.2 Valores dos parâmetros para cálculo das energias potenciais de interacção

Os valores dos parâmetros usados para calcular as energias de interacção merecem algumas considerações:

Raio das partículas

A observação dos depósitos ao microscópio electrónico de varrimento mostrou que o tamanho das partículas depositadas não ultrapassa de uma forma geral os 5 μm , sendo muito abundantes partículas de dimensões inferiores. A determinação de um diâmetro equivalente é muito difícil, visto que as partículas têm formas muito variadas, o que se pensa possa ser devido ao facto de a magnetite apresentar clivagem imperfeita (Apêndice B).

Dado que há muitas partículas de pequenas dimensões (ordem de grandeza de 1 μm e inferior - Figura 4.6 b), optou-se por utilizar, nos cálculos relativos à magnetite, o diâmetro equivalente de 0.4 μm já utilizado para o caulino.

Constantes de Hamaker

Na impossibilidade prática da determinação da constante de *Hamaker* referente à interacção magnetite/magnetite em água, procurou-se obter o valor correspondente a partir da literatura.

Não foi contudo, possível encontrar referências relativas à magnetite; encontraram-se algumas respeitantes à hematite, que é também um óxido de ferro e, como tal, deverá apresentar uma constante de *Hamaker* semelhante à da magnetite, quanto mais não seja por se tratar de um óxido (ver 4.4.4).

Fowkes, citado por *Visser* [107], determinou o valor de 3×10^{-20} J para a

constante de *Hamaker* da hematite em água. *Pugh* [86] refere o valor de 7.9×10^{-20} J, calculado a partir de dados de dispersão, usando o método de *Gregory*.

Seguindo os métodos de cálculo referidos em 4.4.4, obtêm-se, respectivamente, para a interacção magnetite (1)/água (3)/cobre (2), os seguintes valores das constantes de *Hamaker*: 9.5×10^{-20} J e 1.5×10^{-19} J.

Os valores das constantes de *Hamaker* para óxidos em água, calculados de acordo com a teoria de *Lifshitz*, estão compreendidos entre 1.76×10^{-20} J e 4.17×10^{-20} [108], o que levará a admitir que o valor de $A_{131} = 3 \times 10^{-20}$ J seja o mais aceitável. Motivo pelo qual, os cálculos se basearão num valor de $A_{132} = 9.5 \times 10^{-20}$ J.

Distância mínima de aproximação

Com base no valor de $\Delta G_{132}^d = -6 \text{ mJm}^{-2}$ (Tabela 4.6) e usando a equação (4.16) obtêm-se um valor de 6.5 \AA para distância mínima de aproximação.

Outros parâmetros

Relativamente ao inverso da espessura da dupla camada eléctrica e aos potenciais de superfície, aplicam-se as considerações feitas em 4.4.4.

Sumariando, apresentam-se nas Tabelas 4.17 e 4.18 os valores dos parâmetros adoptados no cálculo das energias potenciais de interacção para o sistema magnetite/água/cobre.

Tabela 4.17

Raio das partículas de magnetite, constante de *Hamaker* e distância mínima de aproximação para o sistema magnetite/água/cobre

raio R (m)	constante de <i>Hamaker</i> A_{132} (J)	distância mínima de aproximação σ (m)
4×10^{-7}	9.5×10^{-20}	6.5×10^{-10}

Tabela 4.18

Volumes de solução, inverso das espessuras da dupla camada eléctrica e potenciais zeta da magnetite em função do pH

pH	controlo com NaOH 1 M			controlo com Na ₂ CO ₃ 0.5 M		
	vol (cm ³)	κ (m ⁻¹)	ζ (mV)	vol (cm ³)	κ (m ⁻¹)	ζ (mV)
7.5	8	1.95×10^7	- 20	15	3.58×10^7	- 30
9.5	30	3.90×10^7	- 38	42	5.98×10^7	- 46

4.6.3 Energias potenciais de interacção

As partículas de magnetite, como já foi referido não apresentam forma geométrica definida; no entanto, têm uma razão dimensão maior/espessura menor do que a que se verifica para as partículas de caulino, motivo pelo qual não se pôs a hipótese de se considerarem como placas planas.

Apesar de a magnetite se tratar de um óxido, e como tal ser expectável que apresente um comportamento do tipo de potencial superficial constante, fez-se a análise de acordo com a metodologia seguida em 4.4.5, tendo-se confirmado que o único modelo que poderá ser aceite para justificar os resultados experimentais é na realidade o que considera que a interacção das duplas camadas eléctricas ocorre com constância dos potenciais superficiais.

Na Figura 4.19 apresentam-se as curvas de energia potencial total de interacção, para pH = 7.5 e pH = 9.5, usando NaOH como meio de controlo do pH.

A barreira de energia que se forma a pH = 9.5 é um pouco superior à formada a pH = 7.5, facto que por si só poderia ser entendido como dificultando a deposição. Contudo, o seu valor não é muito elevado, o que associado a um mínimo primário de muito pouca

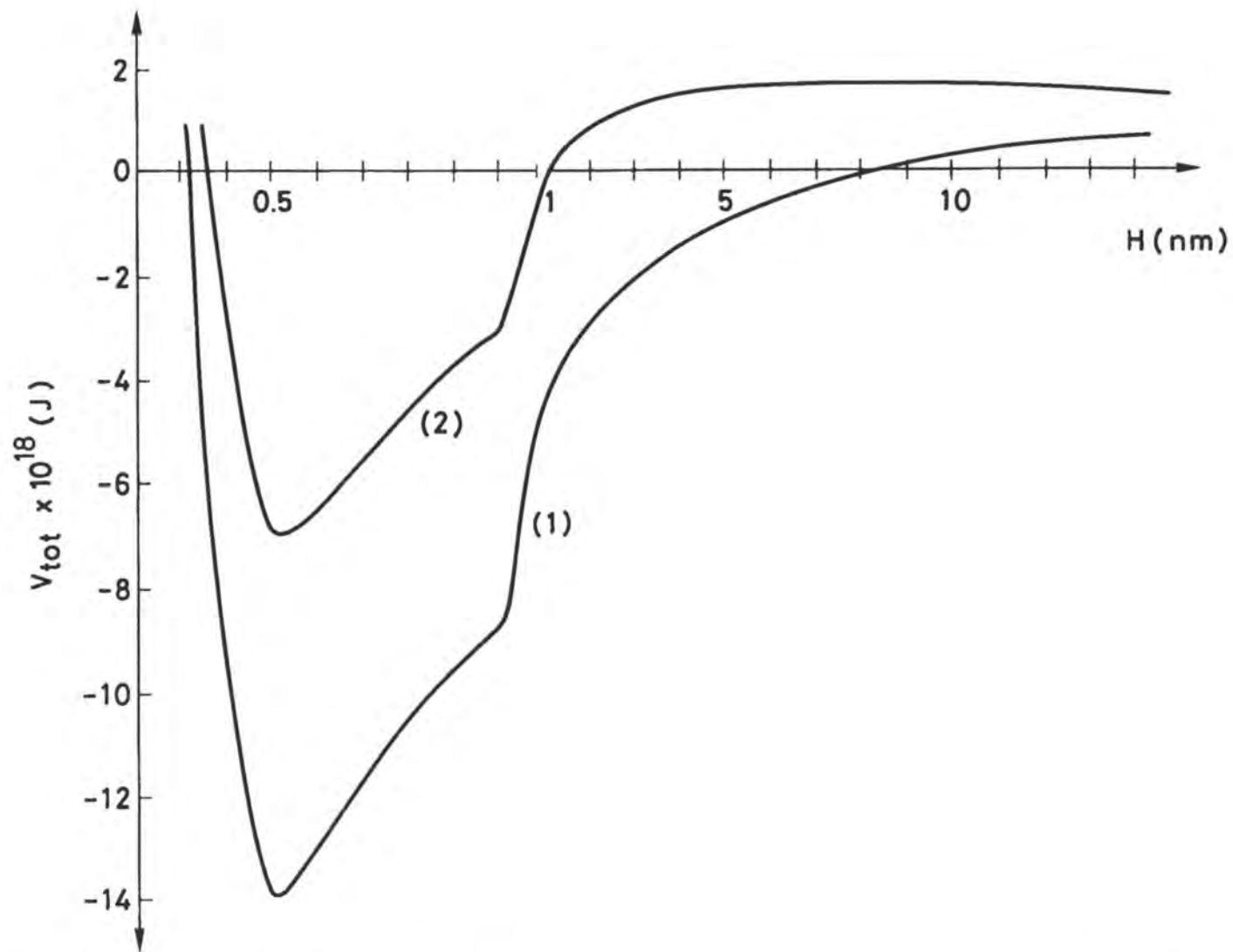


Figura 4.19 - Energia potencial total de interação entre uma partícula de magnetite e uma superfície de cobre a potencial constante em função da distância de separação: **Curva (1)** - pH = 7.5 (NaOH); **Curva (2)** - pH = 9.5 (NaOH).

profundidade não permitirá uma grande estabilidade das partículas. Dito de outra forma, $V_{\text{máx}} - V_{\text{min}}$ é muito superior a pH = 7.5 do que a pH = 9.5, pelo que a actuação das forças de remoção deverá ser facilitada nesta última situação, conduzindo à quase inexistência de depósito.

Um raciocínio semelhante pode ser feito para explicar as diferenças observadas nas espessuras dos depósitos, por efeito do pH, quando a deposição é efectuada em presença de Na_2CO_3 . As curvas correspondentes são as representadas na Figura 4.20. O facto de neste caso se formar algum depósito, muito pouco, a pH = 9.5, pode-se explicar pela significativa elevação da barreira de energia relativamente ao caso de pH = 7.5 que, se por um lado vai significar uma dificuldade acrescida na deposição, por outro lado irá tornar muito improvável a remoção de partículas que possam ter adquirido energia cinética suficiente para a transpor.

Esta suposição é de certo modo auxiliada pela análise elementar qualitativa obtida no microscópio electrónico, que revelou ser o depósito formado a pH = 9.5, em presença de Na_2CO_3 , o mais rico em ferro (Figura 4.21), apresentando somente vestígios de materiais siliciosos.

Uma vez que a magnetite usada contém uma certa quantidade de materiais siliciosos (Apêndice B), isto significa que nestas condições eles não se depositam, o que se pode atribuir ao facto de terem uma massa volúmica muito inferior à das partículas de magnetite, conseguindo estas, devido à sua massa elevada, atingir energias cinéticas que lhes permitem ultrapassar a barreira de energia.

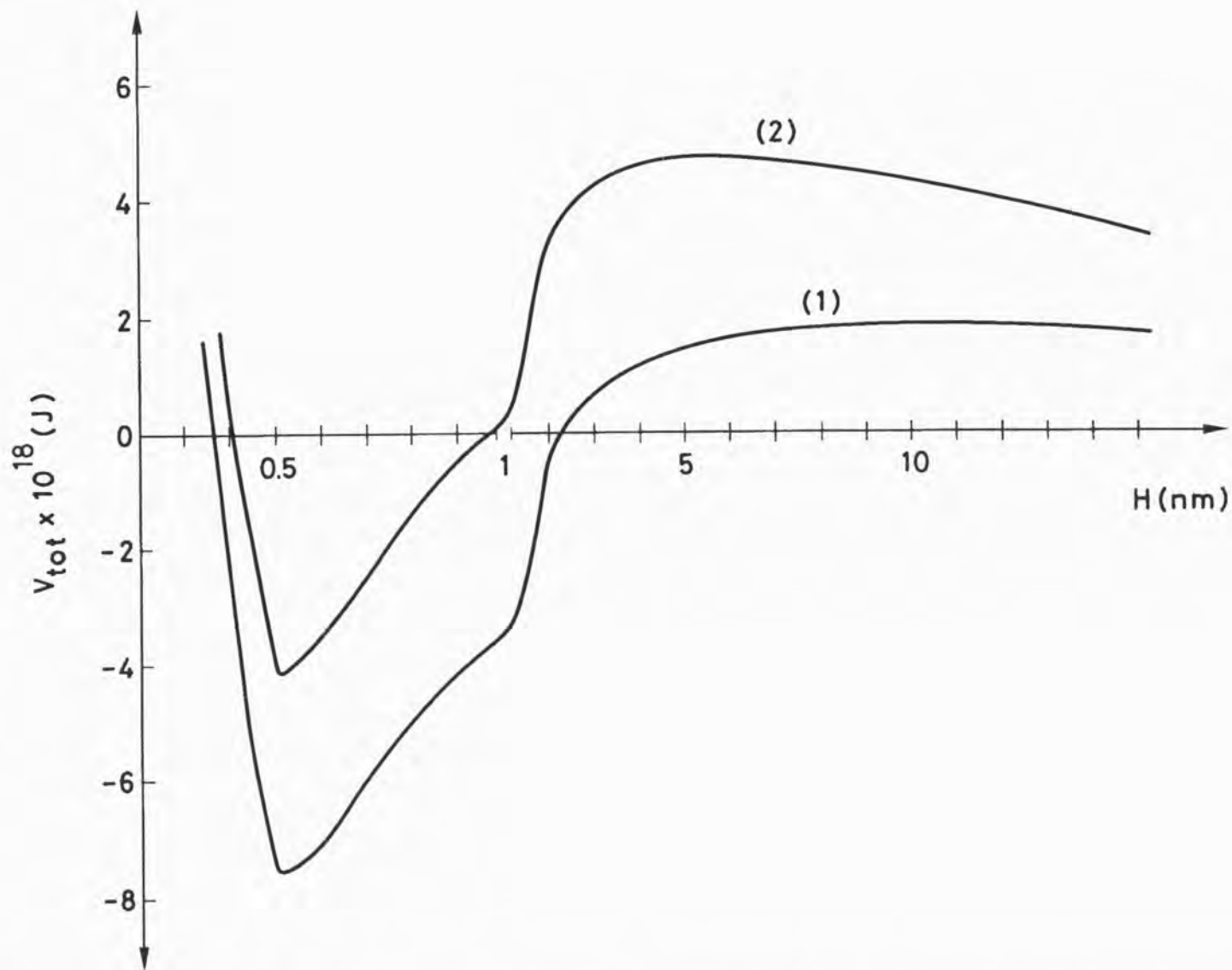


Figura 4.20 - Energia potencial total de interacção entre uma partícula de magnetite e uma superfície de cobre a potencial constante em função da distância de separação: **Curva (1)** - pH = 7.5 (Na_2CO_3); **Curva (2)** - pH = 9.5 (Na_2CO_3).

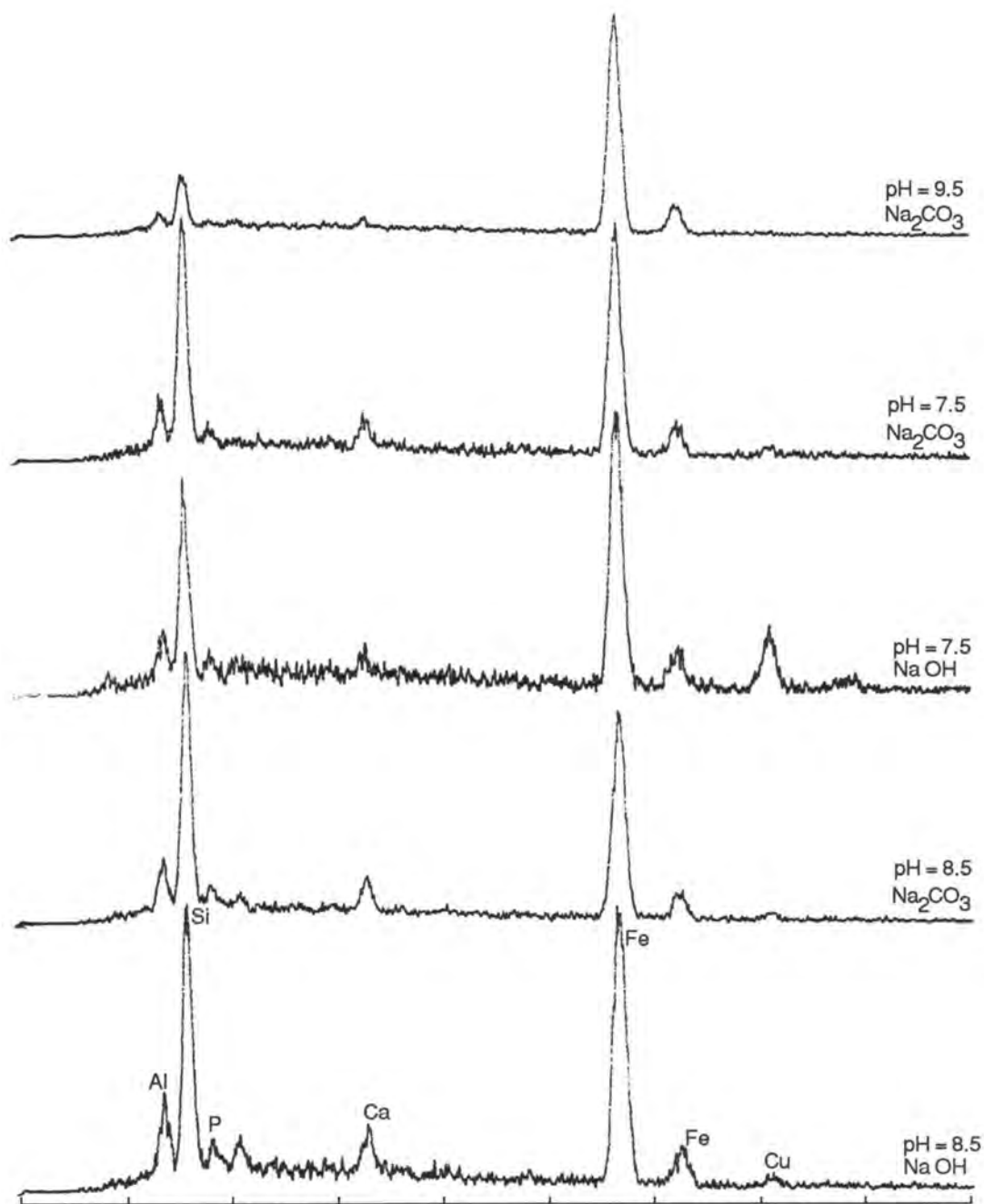


Figura 4.21 - Análise elementar qualitativa de alguns depósitos de magnetite.

O aspecto anómalo da curva **(a)** da Figura 4.18, onde se verifica que ocorre um máximo de espessura para $\text{pH} = 8.5$ pode também, encontrar explicação na Figura 4.21, pois como se pode observar houve uma elevada deposição dos materiais siliciosos, sendo eles os responsáveis pelo aumento da espessura do depósito face ao que seria previsível se se tratasse unicamente de magnetite.

Comparando as Figuras 4.19 e 4.20, vê-se que a curva correspondente a $\text{pH} = 9.5$ respeitante à deposição feita em presença de NaOH é muito semelhante à curva para $\text{pH} = 7.5$ quando é usado Na_2CO_3 . Esta situação parece ser incongruente, pois no primeiro caso o depósito é quase inexistente, enquanto no segundo atinge valores de espessura bastante consideráveis.

A explicação deste fenómeno baseia-se nos seguintes pontos:

- a $\text{pH} = 7.5$ (Na_2CO_3) há deposição de materiais siliciosos que por si só tenderão a aumentar a espessura do depósito;
- a diferença entre os electrólitos - NaOH e Na_2CO_3 - deve ter também uma certa influência devido à diferente natureza dos aniões, não esquecendo que Na_2CO_3 não é um electrólito simétrico;
- à medida que se aumenta o pH , torna-se mais difícil manter as partículas de magnetite em suspensão. Tal poderá ser devido a uma maior facilidade de coagulação entre partículas, provavelmente decorrente do aumento da força iónica, provocando eventuais reduções na concentração e, portanto, no fluxo de partículas transportadas para a superfície.

A Figura 4.22 traduz o efeito do tamanho das partículas na curva de energia total de interacção. Para um raio 5 vezes maior há um aprofundamento do poço de energia, sensivelmente na mesma proporção, mas também aumenta a barreira de energia. Isto significa que se torna difícil determinar se o facto de não se depositarem partículas de

tamanhos muito superiores a 5 μm , se deve ou não a um controlo por parte dos mecanismos de transporte.

Para verificar qual a implicação que teria na discussão dos resultados, a escolha do outro valor para a constante de *Hamaker*, isto é se $A_{132} = 1.5 \times 10^{-19}$ J, traçaram-se as curvas correspondentes às anteriormente apresentadas, respeitantes às energias potenciais de interacção, tendo-se verificado que não havia diferenças tão acentuadas entre os diferentes valores de pH, pelo que não seria tão fácil a interpretação dos resultados.

4.6.4 Coesão dos depósitos

Relativamente aos depósitos de magnetite pretendeu-se seguir um procedimento idêntico ao tido com os depósitos de caulino. Contudo, não foi possível conseguir a remoção de quantidades significativas de depósitos, mesmo no caso dos de maior espessura e como é óbvio, dentro das velocidades de rotação permitidas pela célula de cilindros concêntricos. É provável que para velocidades superiores fosse possível efectuar a remoção.

Isto leva a pensar que existem nestes depósitos forças de interacção de grande intensidade responsáveis pela forte coesão dos mesmos. Saliente-se que se está em presença de partículas cujas propriedades magnéticas, bem conhecidas, poderão ser a causa desta forte coesão.

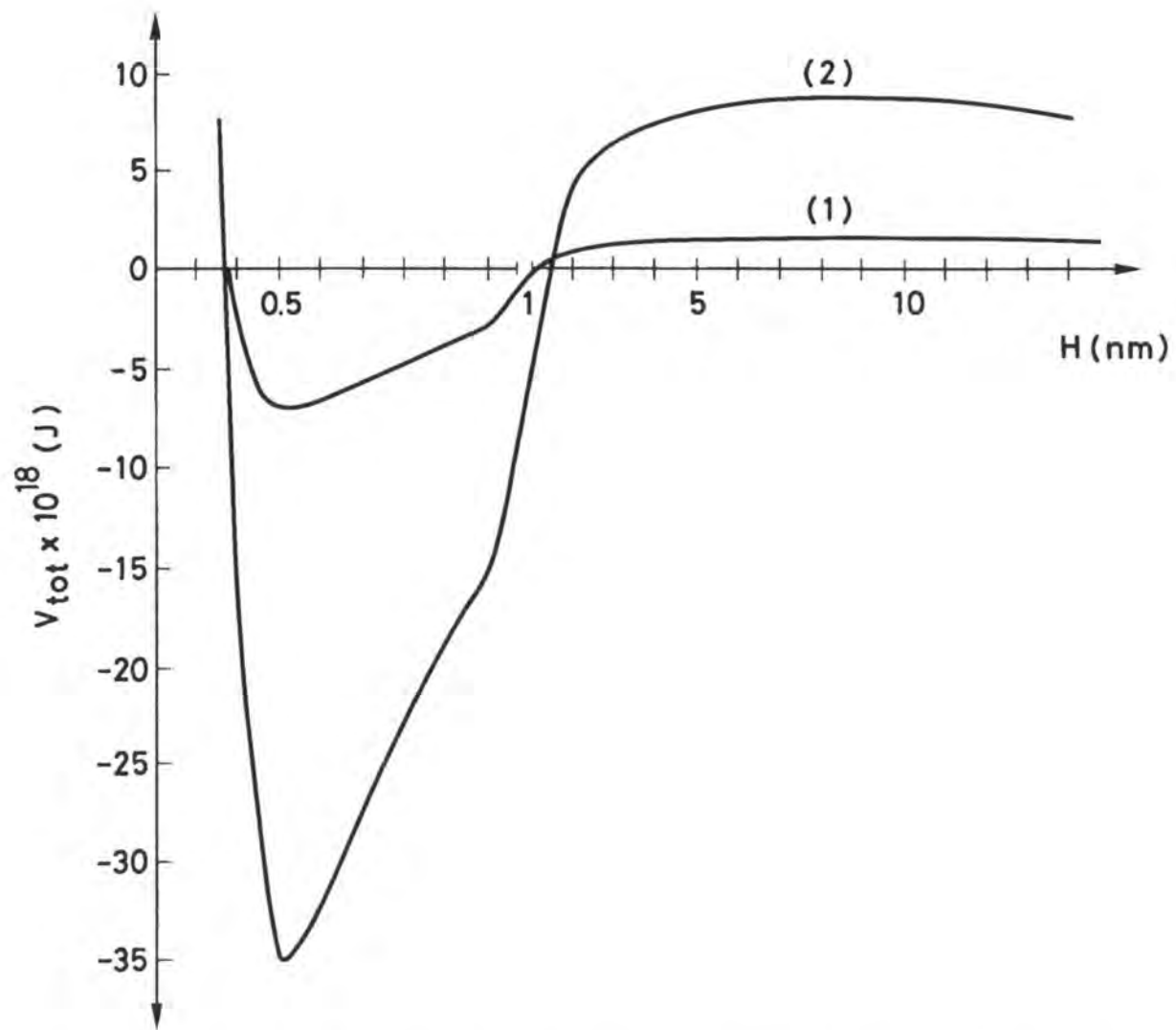


Figura 4.22 - Energia potencial total de interacção entre uma partícula de magnetite e uma superfície de cobre a potencial constante e $\text{pH} = 7.5$ (NaOH) em função da distância de separação: **Curva (1)** - raio da partícula 0.4 μm ; **Curva (2)** - raio da partícula 2.0 μm .

4.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Muitas das justificações até agora apresentadas basearam-se na actuação das forças de remoção; no entanto, quer para o caulino quer para a magnetite, se forem consideradas como forças de remoção a força de arrasto e a força de elevação (1.2.3), estas não terão intensidade suficiente para promover o arranque das partículas que tenham atingido o mínimo primário. Para a força de atrito, obtêm-se valores da ordem dos 10^{-11} N, enquanto que as forças de interacção, no mínimo primário, apresentam valores da ordem dos 10^{-8} N. Por exemplo, no caso da deposição ser feita com NaOH seria necessário que o mínimo primário fosse deslocado para perto do 5 nm de modo a que as forças de remoção apresentassem a mesma ordem de grandeza da força de interacção.

Para os materiais argilosos é conhecida a existência de forças de hidratação. É possível que também para a magnetite possam surgir forças deste tipo, uma vez que estas têm tendência a gerar-se quando as superfícies apresentam grupos iónicos ou grupos que permitam ligações por pontes de hidrogénio [80], sendo este último caso o que se verifica à superfície da magnetite.

Sendo assim, parece lícito admitir que a acção destas forças se faça sentir predominantemente na camada exterior do depósito, dado estarem em contacto permanente com o meio líquido. As distâncias entre as partículas nesta camada são, por via do efeito repulsivo introduzido pelas forças de hidratação, maiores do que na camada interior facilitando a sua remoção.

A camada aderente à superfície do cobre é constituída por partículas pouco sujeitas àquelas forças, uma vez que a presença de líquido nessa zona interior do depósito é menos significativa. As curvas de energia potencial de interacção calculadas de acordo com a teoria DLVO aplicar-se-ão, então, essencialmente a esta camada mais rígida.

CAPÍTULO 5

SUJAMENTO POR SUSPENSÕES MISTAS DE CAULINO E MAGNETITE RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ENSAIOS NO PERMUTADOR ANULAR

5.2 MÉTODOS DE CÁLCULO NO PERMUTADOR

5.2.1 Resistência térmica dos depósitos

5.2.2 Coeficiente global de transferência de calor

5.2.3 Coeficiente local de transferência de calor por convecção

5.2.4 Factor de atrito

5.3 ENSAIOS EM BRANCO NO PERMUTADOR - RESULTADOS

5.3.1 Coeficientes locais de transferência de calor

5.4 ENSAIOS COM SUSPENSÕES MISTAS DE CAULINO E MAGNETITE NO PERMUTADOR - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.4.1 Efeito da velocidade da suspensão. Mecanismos controladores

5.4.2 Interação caulino - magnetite. Coesão dos depósitos

CAPÍTULO 5

SUJAMENTO POR SUSPENSÕES MISTAS DE CAULINO E MAGNETITE RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ENSAIOS NO PERMUTADOR ANULAR

Os ensaios efectuados no permutador de calor destinaram-se essencialmente a uma abordagem preliminar da formação de depósitos por suspensões mistas de dois tipos diferentes de partículas: caulino e magnetite. Observou-se o efeito da velocidade do fluido, como indicador dos mecanismos de deposição, tendo-se também comparado as espessuras dos depósitos para duas concentrações distintas. A fim de se obterem curvas da resistência térmica dos depósitos em função do tempo ("curvas de sujamento"), realizaram-se ensaios "em branco" conducentes à determinação dos valores dos coeficientes de transferência de calor, globais e convectivos, com a superfície limpa.

Frequentemente, referir-se-á a dependência dos resultados obtidos, não relativamente à velocidade, mas ao número de *Reynolds*, por uma questão de facilidade de comparação com resultados constantes da literatura. Saliente-se que, nos ensaios efectuados as alterações no número de *Reynolds* são fundamentalmente devidas a variações da velocidade, pois as outras grandezas mantêm-se, sem alterações apreciáveis, de ensaio para ensaio.

As condições em que foram realizados os ensaios (caudais, velocidades médias, números de *Reynolds*) são as apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1
Condições hidrodinâmicas dos ensaios no permutador anular

caudal da suspensão (l/h)	velocidade média \bar{u} (m/s)	número de Reynolds
700	0.37	3 000
1 000	0.53	4 150
1 500	0.79	6 230
2 000	1.05	8 300
2 500	1.32	10 400

5.2 MÉTODOS DE CÁLCULO NO PERMUTADOR

5.2.1 Resistência térmica dos depósitos

Na célula de teste utilizada (Figura 3.3) pode admitir-se, sem grande erro, que o coeficiente de transferência de calor do lado do fluido quente se mantém constante ao longo do tempo, uma vez que nesse lado o sujamento é praticamente inexistente. Pelo que, o coeficiente global de transferência de calor (U) será expresso por:

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h} + \frac{Y_f}{K_f} + C^{te}} \quad (5.1)$$

em que

h - coeficiente convectivo de transferência de calor, na interface superfície de deposição - fluido frio.

Y_f - espessura do depósito de sujamento.

K_f - condutividade térmica do depósito de sujamento.

C^{te} - engloba as resistências térmicas entre a superfície do tubo de cobre e o termopar mais próximo do fluido quente.

Ou, em termos de resistência térmica dos depósitos R_f ($R_f = Y_f / K_f$), virá:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h} + R_f + C^{te} \quad (5.2)$$

No início, ainda não existe sujamento e $R_f = 0$. Nessa condição, o coeficiente global de transferência de calor com a superfície limpa (U_0) é dado por:

$$\frac{1}{U_0} = \frac{1}{h_0} + C^{te} \quad (5.3)$$

Por subtracção membro a membro das equações (5.3) e (5.4) e após rearranjo obtém-se:

$$R_f = \left(\frac{1}{U} - \frac{1}{U_0} \right) - \left(\frac{1}{h} - \frac{1}{h_0} \right) \quad (5.4)$$

A formação de depósitos introduz um aumento de rugosidade e, eventualmente também, um aumento da área de transferência se os depósitos atingirem espessuras muito apreciáveis, o que não se registou nos ensaios em questão.

A correcção ao efeito hidrodinâmico da rugosidade no fenómeno de transferência de calor é frequentemente feita através da correlação de *Norris* [54]

$$\frac{Nu}{Nu_0} = \left(\frac{f}{f_0} \right)^P \quad (5.5)$$

em que

$$P = 0.68 Pr^{0.215} \quad (5.6)$$

e

$$Nu = \frac{h D_e}{k} \quad \text{- número de Nusselt}$$

com Pr - número de Prandtl $\left(\frac{c_p \mu}{k} \right)$
(no presente caso $Pr = 10.3$)

h - coeficiente convectivo de transferência de calor

D_e - diâmetro equivalente

k - condutividade térmica do fluido

f - factor de atrito

As grandezas afectadas do índice "0" referem-se às condições iniciais.

A equação (5.4) toma então a seguinte forma:

$$R_f = \left(\frac{1}{U} - \frac{1}{U_0} \right) + \frac{1}{h_0} \left[1 - \left(\frac{f_0}{f} \right)^P \right] \quad (5.7)$$

5.2.2 Coeficiente global de transferência de calor

Para calcular o coeficiente global de transferência de calor (U), numa dada secção (A, B ou C - Figura 3.3) da célula de teste, poder-se-ia recorrer a um sistema de duas equações, obtido a partir da definição geral de U e da equação de condução unidimensional, o que dá respectivamente:

$$\frac{Q}{A} = U_0 (T_2 - T_a) \quad (5.8)$$

$$\frac{Q}{A_{mli}} = \frac{K_p}{Y_p} (T_2 - T_1) \quad (5.9)$$

donde resulta

$$U_0 = \frac{A_{mli}}{A_e} \frac{K_p}{Y_p} \frac{T_2 - T_1}{T_2 - T_a} \quad (5.10)$$

com

- A_{mli} - área média logarítmica interna - 0.122 m²
- A - área exterior do tubo de cobre - 0.157 m²
- K_p - condutividade térmica entre os termopares T_1 e T_2 - 0.19 W/mK (perspex)
- Y_p - distância entre os termopares T_2 e T_1 - 2.5 mm
- T_2 - temperatura do termopar mais próximo da água quente (Figura 3.3)
- T_1 - temperatura do termopar junto à parede de cobre
- T_a - temperatura da água fria

Este método de cálculo é válido na ausência de transferência de calor do meio exterior para o sistema, ou quando muito, se a temperatura exterior se mantivesse

constante o que se traduziria na transferência de uma quantidade fixa de calor do meio ambiente para o sistema, ao longo do tempo. Porém, em determinadas épocas do ano verificam-se amplitudes térmicas diárias apreciáveis e em outras épocas há variações acentuadas de temperatura de uns dias para os outros. Houve pois, necessidade de corrigir o efeito da temperatura exterior.

A quantidade de calor recebida do exterior (Q_e) vai afectar as temperaturas T_a , T_1 e T_2 por esta ordem. Significa isto que o valor de T_a não é afectado apenas pela troca de calor com o fluido quente que circula no interior do permutador de calor, pois é influenciado também por Q_e .

Se Q_e fosse nulo, o que implicaria que a temperatura exterior (T_e) fosse igual à temperatura da água fria (T_a), o calor permutado no interior (Q_i) seria dado por:

$$Q_i = UA (T_2 - T_a) \tag{5.11}$$

ou seja

$$U = \frac{Q_i}{A (T_2 - T_a)} \tag{5.12}$$

com

A - área exterior do tubo de cobre.

Pelo que o valor de U pode ser determinado regredindo linearmente $\frac{Q_i - Q_e}{A (T_2 - T_a)}$ em função de $T_e - T_a$ e extrapolando para zero (situação em que $T_e = T_a$).

Q_e é calor transferido para o sistema essencialmente por convecção, sendo pois

$$Q_e = h_e A_e (T_e - T_{pe}) \tag{5.13}$$

com

h_e - coeficiente convectivo de transferência de calor na interface ar - perspex

A_e - área exterior do tubo de perspex envolvente do sistema - 0.264 m^2

T_e - temperatura do ar ambiente

T_{pe} - temperatura da parede exterior do tubo de perspex

h_e pode ser calculado recorrendo a uma correlação para convecção natural. Na

presente situação, pode-se admitir fluxo laminar em torno de um cilindro horizontal, pelo que [46]

$$Nu = 0.47 (Gr \cdot Pr)^{1/4} \quad (5.14)$$

onde

$$Gr = \frac{g \beta \rho^2 (T_e - T_{pe}) D_o}{\mu^2} \quad (5.15)$$

com

- g - aceleração da gravidade
- β - coeficiente de expansibilidade
- D_o - diâmetro exterior do cilindro

As outras grandezas têm o significado já anteriormente mencionado.

Como só A_e e T_e são valores mensuráveis é necessário recorrer a um processo iterativo para determinar T_{pe} . Para tal, recorre-se às seguintes equações:

$$\frac{1}{U' A_e} = \frac{1}{h_e A_e} + \frac{Y_p'}{K_p A_{mle}} + \frac{1}{h_i A_i} \quad (5.16)$$

e

$$Q_e = U' A_e (T_e - T_a) \quad (5.17)$$

onde

U' - coeficiente global de transferência de calor baseado na área exterior do tubo de perspex (A_e)

Y_p' - espessura da parede do tubo de perspex exterior - 3 mm

A_{mle} - área média logarítmica (relativa à espessura do tubo de perspex exterior) - 0.244 m²

h_i - coeficiente convectivo de transferência de calor na interface água de arrefecimento - perspex

A_i - área interna do tubo de perspex envolvente do sistema - 0.226 m²

As restantes grandezas têm o significado já atrás referido.

Sistematizando, o processo de cálculo consiste em: arbitrar um valor para T_{pe} e através da equação (5.14) calcular h_e , cujo valor é substituído em (5.16) para determinar U' ; com o valor de U' obtém-se T_e igualando as equações 5.13 e 5.17; quando houver convergência entre este valor e o valor experimental usado em (5.14) calcula-se Q_e (programa de cálculo no Apêndice D).

5.2.3 Coeficiente local de transferência de calor por convecção

Para a determinação de h_0 , em função dos diferentes valores do número de *Reynolds* usou-se a seguinte relação [68]:

$$\frac{1}{U_0} = R_\omega + \frac{1}{h_0} \quad (5.18)$$

com

$$h_0 = \alpha Re^n \quad (5.19)$$

sendo

R_ω - resistência térmica da parede entre a água quente e a água de arrefecimento

Re - número de *Reynolds* $\left(\frac{D_e \bar{u}}{\nu} \right)$

α e n - são constantes

O cálculo de R_ω , α e n , foi feito através de um método de ajuste não linear, conhecido por método de "Hooke-Jeeves", tendo-se adaptado à situação em causa um programa já existente (Apêndice D).

5.2.4 Factor de atrito

Os valores do factor de atrito (f), foram calculados a partir dos registos de queda de pressão feitos ao longo dos ensaios.

A relação entre a queda de pressão (ΔP) numa conduta e o factor de atrito cinético é dada pela equação de *Darcy-Weisbach*:

$$\Delta P = \frac{2 L \rho \bar{u}^2}{\mu D_e} \cdot f \quad (5.20)$$

sendo L a distância entre as tomadas de pressão.

Quando há formação de depósitos a queda de pressão pode sofrer alterações, quer por haver variação de rugosidade, quer por haver alteração apreciável do diâmetro equivalente (D_e). Na situação vertente, não parece ser necessário introduzir correcções devidas à variação do diâmetro equivalente, visto que as espessuras dos depósitos obtidos nunca atingiram valores que pudessem alterar de forma significativa a secção de escoamento.

5.3 ENSAIOS EM BRANCO NO PERMUTADOR - RESULTADOS

5.3.1 Coeficientes locais de transferência de calor

Os valores dos coeficientes locais de transferência de calor, com a superfície limpa, calculam-se a partir dos valores de U_0 , sendo estes obtidos a partir da medição das temperaturas T_a , T_1 e T_2 (Apêndice C), em cada uma das posições, A, B e C da secção de teste.

Os valores médios de U_0 são os indicados na Tabela 5.2, sendo os de h_0 apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.2

Coefficientes globais de transferência de calor com a superfície limpa (U_0) nas posições A, B e C

\bar{u} (m/s)	número de <i>Reynolds</i>	U_0 (W/m ² . K)		
		A	B	C
0.53	4 150	92.5	138.2	159.6
0.79	6 230	93.0	140.5	165.3
1.05	8 300	93.4	142.5	170.4
1.32	10 400	95.0	144.2	177.1

Tabela 5.3

Coefficientes convectivos locais de transferência de calor h_0 , para as secções A, B e C

número de <i>Reynolds</i>	h_0 (W/m ² . K)		
	A	B	C
4 150	1 233	1 359	1 036
6 230	1 349	1 620	1 334
8 300	1 415	1 932	1 759
10 400	1 900	2 300	2 886

Recorde-se que para o cálculo de h_0 foi necessário determinar R_{ω} , α e n , por ajuste dos dados à equação (5.18). Os valores obtidos são os constantes da Tabela 5.4.

Tabela 5.4

Valores de R_{ω} , α e n obtidos em ensaios em branco para as posições A, B e C

	A	B	C
R_{ω}	0.0100	0.0065	0.0053
α	2.86	1.91	1.386
n	0.71	0.78	0.80
% erro médio relativo	0.9	0.7	1.0

As diferenças verificadas nos valores de R_{00} devem-se ao facto dos termopares que indicam os valores de T_1 se encontrarem diferentemente embebidos na parede de perspex. Como a inserção destes termopares é feita mesmo à superfície, houve necessidade de os fixar com cola (araldite), variando a quantidade usada, de uns pontos para os outros e, por isso também, as resistências térmicas.

Os valores do expoente n podem considerar-se aceitáveis, se comparados com os valores usualmente referidos na literatura, designadamente os propostos por *Hausen* [43] para regime transitório e por *Mc Adams* [67] para regime turbulento desenvolvido, respectivamente:

$$\begin{aligned} h_0 &\propto Re^{2/3} \\ e \\ h_0 &\propto Re^{0.8} \end{aligned} \tag{5.21}$$

5.4 ENSAIOS COM SUSPENSÕES MISTAS DE CAULINO E MAGNETITE NO PERMUTADOR - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.4.1 Efeito da velocidade da suspensão. Mecanismos controladores

Realizaram-se ensaios com a duração média de 15 dias, usando-se concentrações de partículas iguais a 2,2 g/l para o caulino e 0.4 g/l para a magnetite, e operando-se numa gama de números de *Reynolds* entre 4 150 ($\bar{u} = 0.53$ m/s) e 8 300 ($\bar{u} = 1.05$ m/s).

Efectuou-se também um outro conjunto de ensaios onde não foi possível calcular as resistências térmicas devido a deficiências surgidas no sistema de medição de temperatura. Nestes últimos ensaios a suspensão circulou com caudais entre 700 l/h e

2 500 l/h, a que correspondem números de *Reynolds*, respectivamente, entre cerca de 3 000 e 10 400. As concentrações de cada uma das espécies de partículas foram de 1.5 g/l para o caulino e 0.7 g/l para a magnetite, tendo os ensaios decorrido a pH = 7.5 por períodos não inferiores a 30 dias.

No final de cada ensaio, foram medidas as espessuras dos depósitos em diferentes locais.

Os depósitos apresentaram-se, em todos os casos, com uma cor acinzentada e para os números de *Reynolds* mais elevados tinham um aspecto muito homogêneo, parecendo a superfície de cobre ter sido recoberta por um filme. Para os números de *Reynolds* mais baixos, principalmente para $Re = 3000$, os depósitos apresentavam um aspecto mais irregular, pois de onde em onde surgiam agregados de partículas de magnetite.

A Tabela 5.5 apresenta as espessuras médias locais dos depósitos em função dos números de *Reynolds* ensaiados.

Tabela 5.5
Espessura local dos depósitos (μm)

Nº de <i>Reynolds</i>	caulino 2.2 g/l magnetite 0.4 g/l			caulino 1.5 g/l magnetite 0.7 g/l		
	posição			posição		
	A	B	C	A	B	C
3 000	—	—	—	70	80	90
4 150	80	76	70	75	75	70
6 230	73	72	50	64	70	50
8 300	45	45	40	40	45	38
10 400	42	40	41	38	40	38

Admitindo que o ponto B é o mais significativo, pois situa-se numa zona de fluxo perfeitamente desenvolvido, [68] e fora dos possíveis efeitos da zona de saída, representam-se na Figura 5.1 os valores das espessuras dos depósitos formados nesse ponto (em função do número de *Reynolds*), para os depósitos mistos de caulino e

magnetite - curva (a) - e para depósitos de caulino - curva (b). Os valores correspondentes à curva (b) foram obtidos por Melo [68], na mesma instalação experimental e no mesmo ponto, com suspensões contendo unicamente partículas de caulino, usando uma concentração de 2.2 g/l a pH = 7.5.

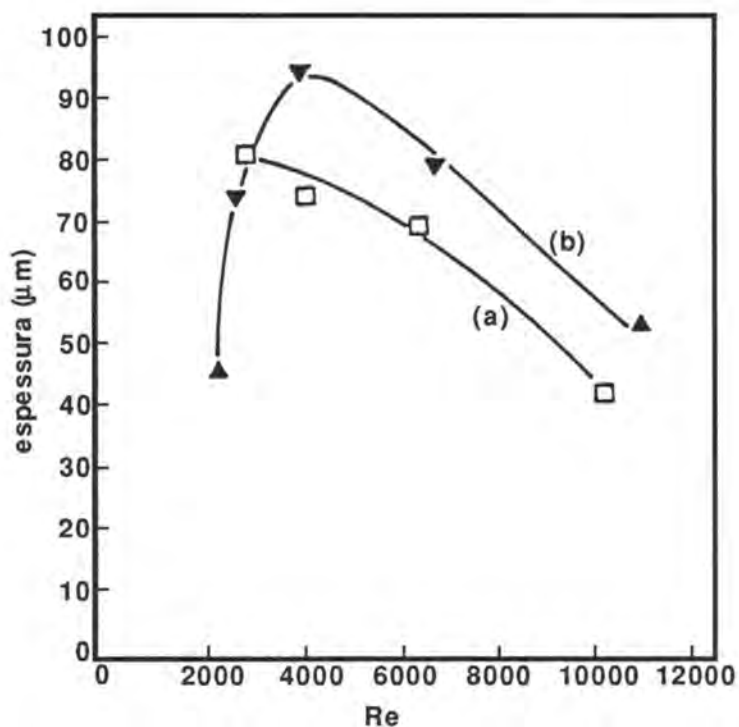


Figura 5.1 - Espessura dos depósitos em função do número de *Reynolds* (pH = 7.5). (a) caulino-magnetite; (b) caulino.

Comparando as duas curvas verifica-se que os depósitos mistos de caulino e magnetite são em geral menos espessos que os formados nas mesmas condições com suspensões contendo somente partículas de caulino. Observa-se também, uma tendência distinta de evolução da espessura dos depósitos em função do número de *Reynolds*. Como se pode ver há uma diminuição da espessura dos depósitos mistos quando aumenta o número de *Reynolds* (ou seja a velocidade do fluido) enquanto que os depósitos de caulino apresentam um máximo por volta de $Re = 4000$, passando só então, a decrescer com o aumento da velocidade.

Nos ensaios em que foi possível medir temperaturas, calcularam-se as

resistências térmicas dos depósitos (R_f) para cada uma das posições A, B e C, bem como o respectivo valor médio para as diferentes velocidades de circulação do fluido.

Na Figura 5.2 apresentam-se as curvas de sujamento (R_f vs tempo) para as velocidades mais baixas. Como se pode observar, as resistências térmicas apresentam valores muito baixos e para velocidades superiores torna-se extremamente difícil calcular os valores de R_f , pois diferem muito pouco da resistência inicial imposta pela parede.

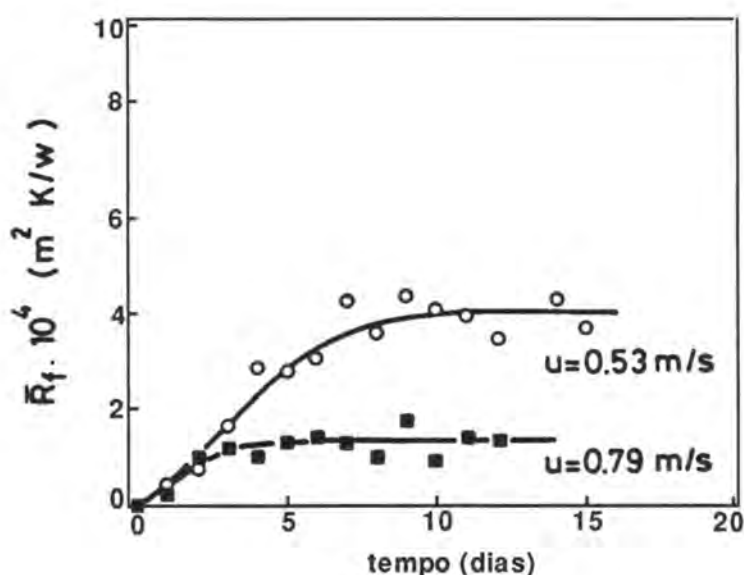


Figura 5.2 - Resistências térmicas dos depósitos em função do tempo.

A Figura 5.3 mostra a variação de R_f^∞ com a velocidade do fluido em cada uma das posições A, B e C - curva (b). A curva (a) refere-se a depósitos de caulino (concentração 2,2 g/l) obtidos em idênticas condições hidrodinâmicas e de pH [68]. Comparando as duas curvas, conclui-se que as resistências térmicas dos depósitos constituídos só por caulino atingem valores superiores às dos depósitos mistos, tal como sucedeu com as espessuras dos mesmos.

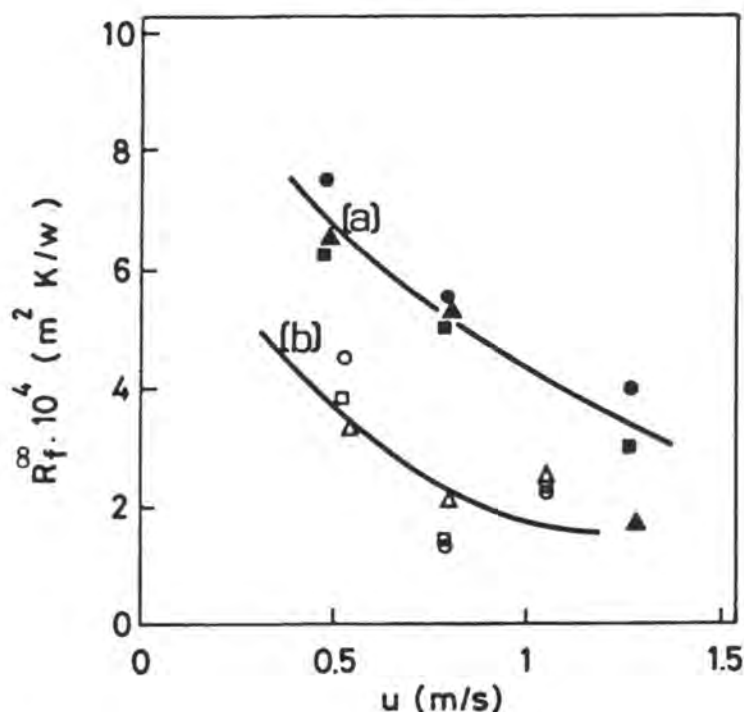


Figura 5.3 - Variação de R_f^∞ com a velocidade do fluido.
Curva (a) caulino; Curva (b) caulino-magnetite

Pretendia-se determinar os valores dos fluxos de deposição Φ_d , para identificar os fenómenos que controlam a deposição das partículas. Todavia, não se faz recurso aos valores de Φ_d , visto estes não se poderem considerar fiáveis: o seu cálculo implica a determinação de $\frac{dR_f}{dt}$ para $t = 0$, mas devido ao facto de R_f^∞ ser atingido muito cedo, especialmente para velocidades elevadas, o número de pontos na parte inicial da curva é muito pequeno para permitir um ajuste com a exactidão desejada.

Quanto à questão dos fenómenos controladores, na discussão dos resultados obtidos, *Melo* [72] sugeriu que, para $2300 < Re < 3850$, a deposição do caulino era limitada pela transferência de massa, enquanto que para $Re > 4000$ o passo controlador passaria a ser a adesão. As suas considerações basearam-se nos valores do tempo de relaxação adimensional das partículas, das resistências térmicas do sujamento e dos fluxos de deposição.

Para as suspensões mistas aqui estudadas, e na gama de números de *Reynolds* considerada, a formação dos depósitos parece ser controlada pela adesão, ou mais propriamente pelos fenómenos de interacção superficial.

Apesar de não se terem determinado os fluxos de deposição, no caso das misturas caulino-magnetite, se o processo controlador fosse a transferência de massa, as quantidades de depósito formadas esperar-se-iam ser substancialmente maiores. Isto porque, para $Re = 5000$, as suspensões de caulino apresentam $t_p^+ \ll 0.1$ e as de magnetite $t_p^+ > 0.1$ (valores relativos às dimensões médias das partículas), o que sugere a existência de uma modificação no mecanismo de transporte para a magnetite, próximo deste valor do número de *Reynolds*. Ou seja, para velocidades superiores, a transferência de massa, no que respeita à magnetite, ocorrerá provavelmente por um mecanismo de inércia, o que se traduziria num maior aumento dos valores do fluxo de massa com o aumento do número de *Reynolds*. Uma vez que, no transporte por inércia, o coeficiente de transferência de massa aumenta com a velocidade elevada à potência 3 ou 5 [71] e, por outro lado, o fluxo de remoção aumenta apenas com o quadrado da velocidade (no máximo), seria de esperar uma maior espessura final dos depósitos, no caso de a deposição ser controlada pela transferência de massa. Como a espessura não aumenta admite-se que os fenómenos de interacção superficial constituirão o passo limitante da deposição.

Estes ensaios deixam ainda patente que a variação das concentrações de caulino e magnetite, dentro da gama de valores utilizada, não influenciam visivelmente a quantidade de depósito formado.

5.4.2 Interação caulino-magnetite. Coesão dos depósitos

A fim de avaliar a resistência mecânica (coesão) dos depósitos mistos, realizaram-se ensaios de remoção na célula de cilindros concêntricos, usando amostras retiradas da posição B do tubo interior do permutador anular. Estas amostras foram obtidas em ensaios de sujamento efectuados a diferentes números de *Reynolds* com suspensões de caulino-magnetite. A Figura 5.4 mostra a percentagem de massa removida em função da velocidade de rotação do cilindro exterior da célula.

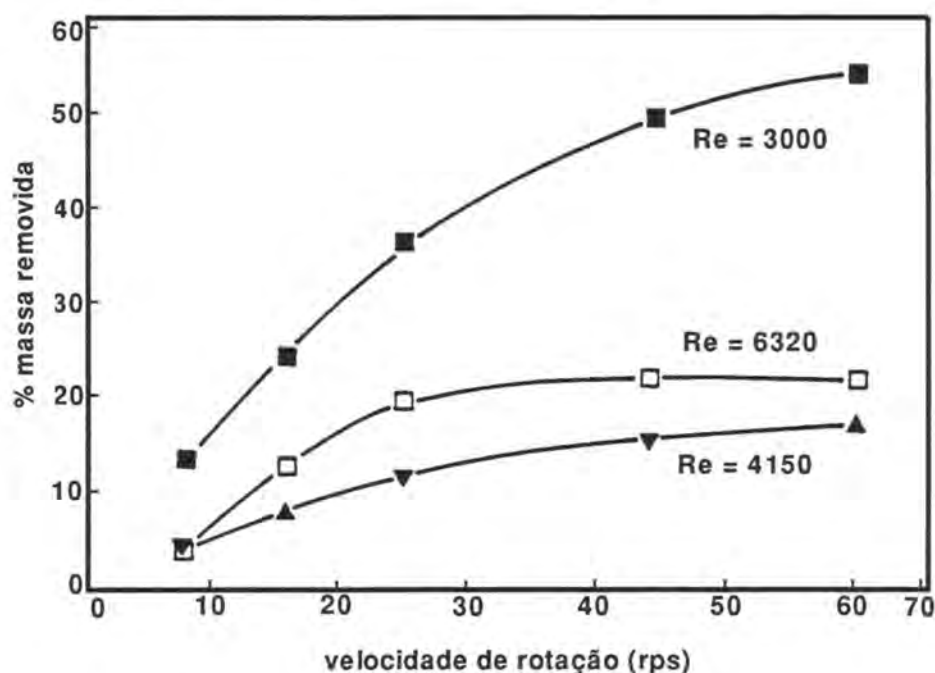


Figura 5.4 - Percentagem de massa removida em função da velocidade de rotação.

Como se pode observar, os depósitos obtidos para números de *Reynolds* (isto é, velocidades de suspensão) maiores apresentam maior coesão, sendo muito pequena a fracção que é possível remover.

O resultado correspondente a $Re = 3000$ surge mascarado pelo facto de o depósito formado nessas condições ser muito pouco homogêneo, apresentando, de onde em onde, agregados de partículas de magnetite que foram removidos com muita facilidade. Uma

vez que estas partículas são muito densas, a sua contribuição para o peso de um depósito pouco espesso é muito significativo.

Comparando com os resultados dos ensaios de remoção efectuados nos depósitos de caulino (Figura 4.15), verifica-se que, de uma forma geral a percentagem de massa que é possível remover é inferior no caso dos depósitos mistos. Mais uma vez se confirma que a fracção de camada (solta) é tanto menor quanto menor for a espessura do depósito.

A curva de interacção caulino-magnetite (Figura 5.5) mostra, por sua vez, um mínimo primário com uma energia atractiva que é menor do que a verificada nas interacções caulino-cobre ou magnetite-cobre. Isto é, a adesão do depósito ao cobre é mais forte do que a adesão entre as partículas nas camadas superiores do depósito. Além disso, se se tiver em conta o efeito, já referido, das forças de hidratação, melhor se compreende a maior fragilidade das camadas superiores do depósito.

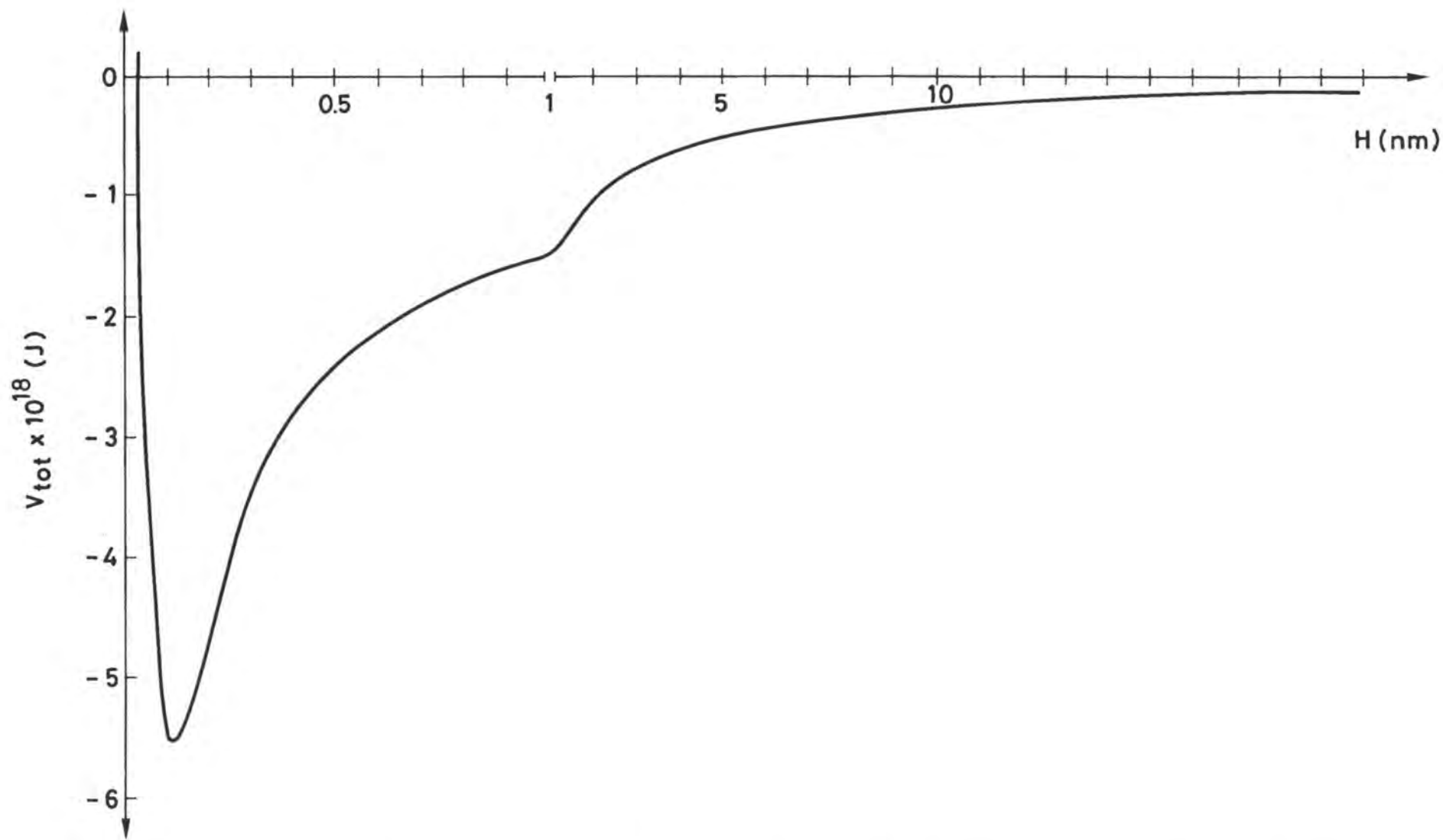


Figura 5.5 - Energia potencial total de interação entre partículas de caulino e de magnetite a pH = 7.5 (Na_2CO_3) em função da distância de separação.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

6.1 CONCLUSÕES

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

6.1 CONCLUSÕES

- i - O estudo experimental do sujamento provocado por suspensões aquosas de caulino em superfícies de cobre revelou o seguinte:
 - . o aumento do pH reduz a quantidade de depósito obtida;
 - . para iguais valores de pH, a quantidade de depósito depende da substância utilizada para controlar o pH. Em presença de NaOH forma-se menos depósito do que na presença de Na_2CO_3 . Isto parece traduzir um efeito importante do tipo de iões presentes em solução.
- ii - Idênticos resultados experimentais foram obtidos para a deposição de magnetite sobre cobre a partir de suspensões aquosas.
- iii - A presença simultânea de partículas de caulino e magnetite em suspensão traduziu-se em depósitos menos espessos do que os constituídos apenas por caulino.
- iv - A quantidade de depósito obtido diminui com o aumento da velocidade da suspensão. A análise deste efeito conduziu à conclusão de que o fluxo de deposição seria limitado pelos fenómenos de adesão superficial.
- v - Os estudos de remoção dos depósitos de caulino e mistos confirmaram a existência de camadas de diferente coesão no mesmo depósito, sendo a resistência à remoção muito superior nas camadas interiores do depósito (isto é, próximas da superfície metálica).

- vi - Para interpretar as situações experimentais observadas, recorreu-se ao cálculo da energia potencial de interacção em função da distância entre as superfícies aderentes, tendo por base a teoria DLVO. Esta teoria foi complementada pela introdução do efeito das repulsões de *Born*, tendo para tal sido deduzidas as equações aplicáveis às geometrias em causa. O método desenvolvido para o cálculo da distância mínima de aproximação entre superfícies, permitiu localizar e quantificar a profundidade do mínimo primário. Verificou-se que as curvas resultantes traduzem de forma mais adequada os fenómenos de adesão ao nível partículas-superfície.
- vii - Analisadas as diferentes hipóteses possíveis conclui-se que as curvas que melhor explicam os fenómenos observados correspondem a interacções do tipo superfície/esfera a potencial electrostático constante.
- viii - Calculadas as forças de interacção em função da distância e as forças hidrodinâmicas responsáveis pela remoção, verifica-se que estas últimas têm uma ordem de grandeza muito inferior. Isto significa que as forças hidrodinâmicas só poderão efectuar a remoção se o mínimo primário for deslocado para distâncias superiores. A existência de forças de hidratação, com carácter repulsivo, frequentes em materiais argilosos, ou que possam estabelecer ligações por pontes de hidrogénio, pode ser o factor responsável pela remoção no mínimo primário. Será necessário efectuar estudos de química-física fundamental para a quantificação daquelas forças.
- ix - O facto de não ter sido possível remover a camada mais interior dos depósitos enquadra-se na hipótese anterior, presumindo-se que as partículas naquela camada beneficiaram de condições de adesão ao cobre a uma distância muito menor do que a adesão nas camadas exteriores, dado estarem separadas do contacto directo com a água pelas camadas superiores, minimizando a acção das forças de hidratação. Deste modo, o mínimo primário situar-se-á numa zona em

que as forças hidrodinâmicas de remoção são de intensidade muito inferior às de adesão.

- x - Tendo sido aqui estudados sistemas reais (e.g. partículas com diferentes tamanhos e formas) onde existe um grande número de factores que não é possível ainda quantificar, as curvas de energia potencial de interacção não traduzem toda a realidade. No entanto, a análise efectuada com base nestas curvas demonstrou ser possível interpretar e, em alguns casos, prever os fenómenos de adesão, sem prejuízo da necessidade de ter em conta outros factores não abrangidos pela teoria DLVO.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

Até ao momento, os estudos por sujamento por partículas em suspensão incidiram, numa 1ª fase, sobre questões hidrodinâmicas e, numa 2ª fase, sobre os aspectos associados aos fenómenos de adesão (presente trabalho).

Os sistemas estudados no grupo de investigação do C.Q.P.A. utilizam partículas existentes na Natureza, apresentando, portanto, um grau de complexidade significativo. A modelação de sistemas deste género é particularmente difícil, mas apresenta a vantagem de suscitar uma série de questões que merecem tratamento em trabalhos de investigação, com vista a descrever mais adequadamente os sistemas reais.

O progresso neste domínio exige um aprofundamento da teoria e técnicas experimentais típico das ciências de base, nomeadamente da química-física das superfícies.

Para além do desenvolvimento a efectuar no campo das energias e forças de interacção, torna-se necessário estabelecer modelos de adesão que introduzam o factor tempo, indispensável para uma previsão quantitativa mais completa, do fenómeno de sujamento.

Deste modo sugere-se:

- o estudo de sistemas contendo partículas reais com forma mais próxima da esférica (por ex.: halosite) e apresentando desvios menores relativamente à teoria que se pretende aplicar;
- o estabelecimento de equações para tipos de forças não abrangidos pela teoria DLVO (e.g. forças de hidratação);
- a determinação experimental de constantes de *Hamaker*, dos sistemas usados, por métodos espectroscópicos (determinação da frequência característica de absorção);
- o desenvolvimento de modelos matemáticos para o coeficiente de adesão (K_a) e o factor de remoção β , tendo em atenção o factor tempo;
- a extensão do trabalho teórico e experimental efectuado a sistemas biológicos e, em particular, aos microorganismos e células immobilizadas;
- o estudo de sistemas com superfícies de deposição de diferentes materiais ou com pre-revestimento para minimizar a adesão.

BIBLIOGRAFIA

- [1] - Absolom D.R., Lamberti F.V., Policova Z., Zingg W., van Oss C.J., Neumann A.W.; *App. Env. Microbiology* 1983 **46** 90.
- [2] - Barouch E., Matijevic E.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 1985 **81** 1797.
- [3] - Barouch E., Matijevic E., Ring T.A., Finlan M.J.; *J. Coll Int. Sci.* 1979 **70** 400.
- [4] - Beal S.K.; *Nucl. Sci. and Eng.* 1970 **40** 1.
- [5] - Bellon-Fontaine M.N., Mozes N., van der Mei H.C., Sjollemma J., Cerf O., Rouxhet P.G., Busscher H.J.; *Cell Biophysics* a publicar.
- [6] - Bennet C.O., Myers J.E.; "Fenómenos de Transporte" (ed. brasileira), McGraw-Hill, 1978.
- [7] - Bier M., "Electrophoresis. Theory Methods and Applications" Vol. II Academic Press, New York and London 1967.
- [8] - Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E. "Transport Phenomena" John Wiley and Sons, 1960.
- [9] - Bott T.R., Walker R.A., "Fouling in Heat Transfer Equipment", *The Chem. Engineer* 391-395, 1971.
- [10] - Busscher H.J., Tese de doutoramento, Universidade de Groningen 1984.
- [11] - Busscher H.J., Kip G.A.M., van Silfhout A., Arends J.; *J. Coll. Int. Sci.* 1986 **114** 307.
- [12] - Busscher H.J., van Pelt A.W.J.; *J. Materials Sci. Letters* 1987 **6** 815.
- [13] - Busscher H.J., van Pelt A.W.J., de Jong H.P., Arends J.; *J. Coll. Int. Sci.* 1983 **95** 23.
- [14] - Caillère S., Hénin S., Rautureau M., "Minérologie des Argiles - 1. Structure et Propriétés Physico-Chimiques 2^{ème} ed. Masson, 1982.
- [15] - Claesson P., Horn R.G., Pashley R.M.; *J. Coll. Int. Sci.* 1984 **100** 250.
- [16] - Chibowski E., Holysz L., Kip G.A.M. van Silfhout A., Busscher H.J.; *J. Coll. Int. Sci.* 1989 **132** 54.
- [17] - Chibowski E., Staszczuk P., *Clays and Clay Minerals* 1988 **36** 455.
- [18] - Cleaver J.D. e Yates B.Y.; *J. Coll. Int. Sci.* 1973 **44** 464.
- [19] - Cleaver J.D. e Yates B.Y.; *Chem. Eng. Sci.* 1976 **31** 147.

- [20] - Cleaver J.D. e Yates B.Y.; Chem. Eng. Sci. 1975 **30** 983.
- [21] - Crittenden B.; Kolaczowski S., "Mass Transfer and Chemical Kinetics in Hydrocarbon Fouling" Conf. "Fouling-Art or Science?" 169-184, University Surrey, Inglaterra 1979.
- [22] - Danheke B.; J. Coll. Int. Sci. 1975 **50** 89.
- [23] - Dann J.R.; J. Coll. Int. Sci. 1970 **32** 321.
- [24] - Deer W.A., Howie R.A., Zussman J.; "An Introduction to the Rock Forming Minerals" Longmans, Green and Co. Ltd. London 1966.
- [25] - Delgado A., González-Caballero F., Bruque J.M.; J. Coll. Int. Sci. 1986 **113** 203.
- [26] - Derjaguin B.V., Landau L.D.; Acta Phys. Chim. USSR, 1941 **14** 633.
- [27] - Douglas R. III (Ed.), "Oxide Minerals" in reviews in Mineralogy vol. 3, Mineralogical Society of America.
- [28] - Epstein N.; "Fouling in Heat Exchangers" , 6th Intern. Heat Transfer Confer., Vol 6, 235-253, Toronto, Canadá, 1978.
- [29] - Epstein N.; "The Fouling of Heat Exchangers", University of Birmingham 15, 1981.
- [30] - Epstein N. in "Fouling Science and Technology", 143, Ed. Melo L., Bott T.R. e Bernard C.A., Kluwer Academic Publishers 1988.
- [31] - Fowkes F.M.; Ind. and Eng. Chem. 1964 **56** 40.
- [32] - Fowkes F.M. in "Surfaces and Interfaces" vol. 1, Eds Burke J.J., Reed N.L. e Weiss V., Syracuse University Press, Syracuse N.Y., 1967.
- [33] - Fowkes F.M. in "Contact Angle - wettability and adhesion" , Cap. 6 , Ed. American Chemical Society, Washington, D. C. , 1964.
- [34] - Frens G., Overbeek J. Th. G.; J. Coll. Int. Sci. 1972 **38** 376.
- [35] - Gomes C.S.F., Tese de doutoramento, Universidade de Leeds, 1979.
- [36] - Good R.J., Elbing E., Ind. Eng. Chem. 1979 **62** 54.
- [37] - Grass A. J. ; J. Fluid Mechanics, 1971, **50** (2) , 233.
- [38] - Gregory J.; J. Coll Int. Sci. 1975 **51** 44.
- [39] - Grim R. E. "Clay Mineralogy" 2nd Ed. McGraw-Hill 1968.

- [40] - Gudmundson J.S., "Particulate Fouling" in Fouling of Heat Transfer Equipment, Eds Somerscales e Knudsen 357 Hemisph. Publ. Corp./McGraw-Hill 1981.
- [41] - Hall J., Tese de doutoramento, Universidade de Liverpool 1978.
- [42] - Hamaker H.C.; Rec. Trav. Chim. 1937 **56** 3.
- [43] - Hausen H., "Heat Transfer in Counter - Parallel - and Cross Flow" 2nd ed. Springer Verlag, R.F.A. 1976.
- [44] - Hiemenz P.C., "Principles of Colloid and Surface Chemistry" Ed. Marcel Dekker N.Y.
- [45] - Hogg R., Heally T.W., Fuerstenau D.W.; Trans. Faraday Soc. 1966 **62** 1638.
- [46] - Holman J.P., "Transferência de Calor" Mc Graw-Hill do Brasil 1983.
- [47] - Hull M., Kitchener J.A.; Trans. Faraday Soc. 1969 **65** 3093.
- [48] - Hunter R.J., "Zeta Potential in Colloid Science" Academic Press 1988.
- [49] - Hunter R.J., Alexander A.E., J. Coll Sci. 1963 **18** 820.
- [50] - Israelachvili J.N.; Faraday Discussions Chem. Soc. 1978 **65** 20.
- [51] - Israelachvili J.N., Adams G.E., Faraday Trans. 1 1978 **74** 975.
- [52] - Kallay N., Biskup B., Tomić M., Matijević E.; J. Coll Int. Sci. 1986 **114** 357.
- [53] - Kar G., Chander S., Mika T.S.; J. Coll. Int. Sci. 1973 **44** 347.
- [54] - Kays W.M., Crawford M., "Convective Heat and Mass Transfer" Ed. McGraw-Hill, 1980.
- [55] - Kern D., Seaton R.; Brit. Chem. Eng. 1959 **4** 258.
- [56] - Kitchener J.A.; J. Soc. Cosmetic Chem. 1973 **24** 709.
- [57] - Kline S.J., Reynolds W. C., Schraup F. A., Runstadler P. W.; J. Fluid Mechanics 1967 **30** (4) 741.
- [58] - Kostov I., "Mineralogy" ed. by Oliver and Boyd Ltd., Edimburgh and London 1968.
- [59] - Krupp H., Schnabel W. and Walter G.; J. Coll. Int. Sci. 1972 **39** 421.
- [60] - Kuo R.J., Matijević E.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 1979 **75** 2014.
- [61] - Kuo R.J., Matijević E.; J. Coll. Int. Sci. 1980 **78** 407.

- [62] - Levich V.G. " Physicochemical Hydrodynamics", Prentice-Hall Inc., N.J. (U.S.A.) 1962.
- [63] - Lin C.S., Moulton R.W., Putnam G.I.; Ind. Eng. Chem. 1953 **45** 636.
- [64] - Lowe M.J., Duddridge J.E., Bott T.R.; "The interaction between suspended particles and biofouling", Chem. Eng. Department, University of Birmingham, U.K., private communication.
- [65] - Lyklema J.; Pure & App. Chem. 1980 **52** 1221.
- [66] - Marshall J.K., Kitchener J.A.; J. Coll. Int. Sci. 1966 **22** 342.
- [67] - McAdams W., "Heat Transmission" 3th ed. McGraw-Hill 1954.
- [68] - Melo L.M.F., Tese de doutoramento, Universidade do Minho, 1985.
- [69] - Melo L.M.F. e Pinheiro J.D. "Fouling Tests: Equipment and Methods" in Fouling in Heat Exchanger Equipment Vol 35, 43-49, Ed. Suitor & Pritchard, Amer. Soc. Mech. Eng. - HTD, 1984.
- [70] - Melo L., Pinheiro J.D.; 8th Int. Heat Transfer Conference, Paper HX-16, S. Francisco, U.S.A., 1986.
- [71] - Melo, L., Pinheiro J.D.; Canadian Journal of Chem. Eng. 1988 **66** 36.
- [72] - Melo L., Pinheiro J.D.; in "Fouling Science and Technology" Ed. Melo L., Bott T.R. e Bernardo C.A., Kluwer Academic Publishers 1988.
- [73] - Michael A.S., Bolger J.C.; I & E.C. Fundamentals 1962 **1** 24.
- [74] - Michael A.S., Bolger J.C.; I & E.C. Fundamentals 1964 **3** 14.
- [75] - Nelligan J.D., Kallay N., Matijevic E.; J. Coll. Int. Sci. 1982 **89** 9.
- [76] - Neumann A.W., Absolom D.R., Francis D.W., van Oss C.J.; Separation and Purification Methods 1980 **9** (1) 69.
- [77] - Neumann A.W., Omenyl S.N., van Oss C.J.; J. Phys. Chem. 1982 **86** 1267.
- [78] - Owens D.K., Wendt R.C.; J. Appl. Polymer Sci. 1969 **13** 1741.
- [79] - Parsegian V.A. and Weiss G.H. ; J. Coll. Int. Sci. 1981 **81** 285.
- [80] - Pashley R.M., Israelachvili J.N.; J. Coll. Int. Sci. 1984 **101** 511.
- [81] - Pinheiro J.D.; "Fouling of Heat Transfer Surfaces" in Heat Exchangers Thermal Hydraulic Fundamentals and Design", 1013 Eds. Kakaç, Bergles, Mayinger, McGraw-Hill 1981.

- [82] - Pinheiro M.M., Melo L.F., Pinheiro J.D., Bott T.R.; "A model for the interpretation of biofouling", 2nd UK National Confer. on Heat Transfer, Vol. 1, 187-197, Glasgow 1988.
- [83] - Pinheiro M.M. V.P., Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, 1987.
- [84] - Pratt-Terpstra I.H., Weerkamp A.H., Busscher H.J.; Current Microbiology 1988 **16** 311.
- [85] - Pratt-Terpstra I.H., Weerkamp A.H., Busscher H.J.; J. of Dental Research 1989 **68** 463.
- [86] - Pugh R.J.; Coll. Poll. Sci. 1974 **252** 400.
- [87] - Rajagopalan R., Kim J.S.; J. of Coll. Int. Sci. 1981 **83** 428.
- [88] - Ruckenstein E.; J. Coll. Int. Sci. 1978 **66** 531.
- [89] - Ruckenstein E., Kalthod D.G. in "Fundamentals and Applications of Surface Phenomena Associated with Fouling and Cleaning in Food Processing", 115-147, Universidade de Lund, Suécia, 1981.
- [90] - Ruckenstein E., Prieve D.C., A.I.C.H.E. Journal 1976 **22** 276.
- [91] - Salmang H. "Los Fundamentos Físicos e Químicos de la Cerámica" Ed. Reverté, Barcelona 1955.
- [92] - Schubert H. in "Fundamentals and Applications of Surface Phenomena Associated with Fouling and Cleaning in Food Processing", 57-73, Universidade de Lund, Suécia, 1981.
- [93] - Schultz J., Tsutsumi K., Donnet Jean-Baptiste; J. Coll. Int. Sci. 1977 **59** 272.
- [94] - Schultz J., Tsutsumik., Donnet Jean-Baptiste; J. Coll. Int. Sci. 1977 **59** 277.
- [95] - Shaw D.J. "Introduction to Colloid and Surface Chemistry" 3rd Edition Butterworths.
- [96] - Silva L.G. e Valadares J., "Física 3", Livraria Popular de Francisco Franco, Lisboa 1980.
- [97] - Sonntag H., Strenge K. "Coagulation Kinetics and Structure Formation", Plenum Press N.Y. and London 1987.
- [98] - Spelt J.K., Neumann A.W.; Langmuir 1987 **3** 588.
- [99] - Taborek J., Aoki T., Ritter R.B., Palen J.W., Knudsen J.G.; Chem. Eng. Prog. 1972 **68** (7) 69.
- [100] - van Olphen "An Introduction to Clay Colloid Chemistry" John Wiley & Sons N.Y. 1963.

- [101] - van Oss C.J., Good R.J.; Coll. and Surfaces 1984 **8** 373.
- [102] - van Oss C.J., Good R.J. e Chaudhury M.K.; J. Coll. Int. Sci. 1986 **111** 378.
- [103] - van Oss C.J., Good R.J. e Chaudhury M.K.; Langmuir 1988 **4** 884.
- [104] - van Oss C.J., Ju L., Chaudhury M.K., Good R.J.; J. Coll. Int. Sci. 1989 **128** 313.
- [105] - Verwey E.J.W., Overbeek J.Th. G.; "Theory of Stability of Lyophobic Colloids", Ed. Elsevier Amsterdam 1948.
- [106] - Visser J.; Tese de doutoramento, Council for National Academic Awards, Londres 1973.
- [107] - Visser J.; Adv. in Coll. Int. Sci. 1972 **3** 331.
- [108] - Visser J.; in "Surface and Colloid Science" 8, Ed. Matijevic E., John Wiley & Sons Inc., N.Y. 1975.
- [109] - Vold M.J.; J. Coll. Sci. 1954 **9** 451.
- [110] - Ward C.A., Neumann A.W.; J. Coll. Int. Sci. 1974 **49** 286.
- [111] - Watkinson A.P., Epstein N., in "Particulate Fouling of Sensible Heat Exchangers" Proc. of the 4th Int. Heat Transfer Conference, **1**, art. H.E. 1.6, França 1970.
- [112] - Weaver D.W., Feke D.L.; J. Coll. Int. Sci. 1985 **103** 267.
- [113] - Wendt F.; Ingenieur - Archiv. 1933 **4** 577.
- [114] - Wiese G.R., Healy T.W.; Trans. Faraday Soc. 1970 **66** 490.
- [115] - Williams D.J.A., Williams K.P.; J. Coll. Int. Sci. 1978 **65** 79.
- [116] - Wood N.B.; J. Aerosol Sci. 1981 **12** 275.
- [117] - Yung B.P.K., Tese de doutoramento, Universidade de Birmingham 1986.

APÊNDICE A

DUPLA CAMADA ELÉCTRICA - APROXIMAÇÃO DE *DEBYE-HÜCKEL* DEDUÇÃO DA EXPRESSÃO NO SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES

A variação do potencial eléctrico com a distância a uma dada superfície carregada é dada pela equação de *Poisson*

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = - \frac{\rho_e}{\epsilon} \quad (\text{A.1})$$

- ρ_e - densidade de carga eléctrica
- ϵ - permissividade do meio
- ψ - potencial eléctrico da superfície

Considere-se a distribuição de potencial adjacente a uma superfície plana que possui carga positiva. A direcção normal à parede será definida como x e a parede será considerada infinita nas direcções y e z . Neste caso virá:

$$\nabla^2 \psi = \frac{d^2 \psi}{dx^2} = - \frac{\rho_e}{\epsilon} \quad (\text{A.2})$$

para resolver esta equação será necessário exprimir ρ_e em função de ψ .

Considerando que o trabalho necessário para transportar um ião para a posição em que o potencial tem o valor ψ é dado por $z_i e \psi$, a probabilidade de encontrar o ião nessa posição é dada pelo factor de *Boltzmann*.

$$\frac{n_i}{n_{i0}} = \exp\left(\frac{- z_i e \psi}{K_B T}\right) \quad (\text{A.3})$$

- em que K_B - constante de *Boltzmann*
- T - temperatura absoluta
- n_i - número de iões por unidade de volume perto da superfície
- n_{i0} - concentração de iões afastada da superfície - concentração global
- e - carga do electrão
- z_i - valência do ião i (positiva ou negativa)

a densidade de carga ρ_e é

$$\rho_e = \sum_i z_i e n_i = \sum_i z_i e n_{i0} \exp\left(\frac{-z_i e \psi}{K_B T}\right) \quad (\text{A.4})$$

combinando (A.2) e (A.4) vem

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon} \sum_i z_i e n_{i0} \exp\left(\frac{-z_i e \psi}{K_B T}\right) \quad (\text{A.5})$$

a associação das equações de *Poisson* e *Boltzmann* não é congruente, na primeira há uma relação de aditividade entre cargas e potenciais, enquanto que na última essa relação é exponencial. Por isso, não há uma solução geral para a equação, a solução só é possível sob certas limitações.

Se $z_i e < K_B T$ a equação (A.4) pode ser desenvolvida em série e considerando só os termos de 1ª ordem em $z_i e / K_B T$ vem:

$$\rho_e = z_i e n_{i0} \left(1 - \frac{z_i e \psi}{K_B T}\right) \quad (\text{A.6})$$

pela lei da electroneutralidade os primeiros termos da equação (A.6) anulam-se dois a dois donde

$$\sum_{+e-} z_i e n_{i0} = 0$$

ficando $\rho_e = -\sum_i \frac{z_i^2 e^2 n_{i0} \psi}{K_B T}$ (A.7)

Neste caso os potenciais dos iões são aditivos e então pode-se substituir (A.7) em (A.2) resultando

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{e^2 \psi}{\epsilon K_B T} \sum_i z_i^2 n_{i0} \quad (\text{A.8})$$

fazendo $\kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon K_B T} \sum_i z_i^2 n_{i0}$ (A.9)

e sendo $n_{i0} = 1000 N_A M_i$

com N_A - número de Avogadro

M_i - molaridade de i

$$\text{Virá} \quad \kappa^2 = \frac{1000 e^2 N_A}{\epsilon K_B T} \sum_i z_i^2 M_i$$

Como a força iónica de uma solução de um electrólito simétrico (z:z) é dada por

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 M_i \quad (\text{A.10})$$

κ poderá ser expresso por

$$\kappa = \left(\frac{2000 e^2 N_A I}{\epsilon K_B T} \right)^{1/2} \quad (\text{A.11})$$

O inverso de κ tem as dimensões de um comprimento e por isso é vulgarmente designado por "espessura da dupla camada" ou por distância de "Debye-Hückel".

Suponha-se que há interacção de duas duplas camadas devidas a duas placas planas infinitas carregadas electricamente.

No caso de os potenciais serem baixos (< 25 mV) pode-se aplicar a equação (A.8)

[44]

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2\psi \quad (\text{A.12})$$

permitindo a seguinte solução

$$\psi = C_1 \cosh \kappa x + C_2 \sinh \kappa x \quad (\text{A.13})$$

em que C_1 e C_2 são calculadas tendo em conta que as duas placas se encontram a uma distância H e que $\psi = \psi_{01}$ para $x = 0$ e $\psi = \psi_{02}$ para $x = H$, sendo ψ_{01} e ψ_{02} os potenciais superficiais das placas 1 e 2. Logo, a equação (A.13) toma a forma

$$\psi = \psi_{01} \cosh \kappa x + \left(\frac{\psi_{02} - \psi_{01} \cosh \kappa x}{\sinh \kappa x} \right) \sinh \kappa x \quad (\text{A.14})$$

Seguindo a metodologia de Hogg *et al.* [45] a energia potencial de interacção entre as duas duplas camadas considera-se igual à variação de energia livre do sistema quando

as placas se aproximam desde uma distância infinita, pelo que

$$V_{DL} = \Delta G = G_H - G_{\infty} \quad (A.15)$$

a energia livre de uma dupla camada é dada por:

$$G = - \frac{1}{2} \sigma_e \psi_0 \quad (A.16)$$

em que σ_e é a densidade superficial de carga eléctrica.

A energia livre do sistema é igual à soma das energias livres das duplas camadas consideradas separadamente

$$G_H = - \frac{1}{2} (\sigma_{e1} \psi_{01} + \sigma_{e2} \psi_{02}) \quad (A.17)$$

Numa superfície plana a densidade de carga é expressa por

$$\sigma_e = - \epsilon \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0} \quad (A.18)$$

Pelo que derivando a equação (A.14) em ordem a x e fazendo σ_1 para $x = 0$ e σ_2 para $x = H$ virá

$$\sigma_{e1} = - \epsilon (\psi_{02} \operatorname{cosech} \kappa H - \psi_{01} \coth \kappa H) \quad (A.19)$$

e

$$\sigma_{e2} = \epsilon \kappa (\psi_{02} \coth \kappa H - \psi_{01} \operatorname{cosech} \kappa H) \quad (A.20)$$

substituindo em (A.17) vem

$$G_H = \frac{\epsilon \kappa}{2} \left[2\psi_{01} \psi_{02} \operatorname{cosech} \kappa H - \left(\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2 \right) \coth \kappa H \right] \quad (A.21)$$

$$G_{\infty} = - \frac{\epsilon \kappa}{2} \left(\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2 \right) \quad (A.22)$$

donde

$$V_{DL} = \frac{\epsilon \kappa}{2} \left[\left(\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2 \right) (1 - \coth \kappa H) + 2\psi_{01} \psi_{02} \operatorname{cosech} \kappa H \right] \quad (A.23)$$

Esta equação exprime a energia potencial de interacção entre as duplas camadas de duas placas planas, paralelas, infinitas, carregadas electricamente, em função do potencial de superfície e da distância entre as placas.

APÊNDICE B

BREVE CARACTERIZAÇÃO DO CAULINO E DA MAGNETITE

B.1 CAULINO

O caulino é um alumínio - silicato de fórmula química geral $(\text{SiO}_2)_2 \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{H}_2\text{O})_2$, pertencente à classe das argilas, englobando mais do que uma espécie mineralógica, sendo a caulinite a predominante [90].

O caulino utilizado nos ensaios de sujamento foi analisado por difracção de raiosX no laboratório de Geologia da Universidade do Minho, tendo revelado ser constituído, de forma aproximada por 85% de caulinite, 5% de quartzo e 5% de mica (moscovite). A análise química foi efectuada no Departamento Central de Estudos e Análises Industriais do LNETI e o seu resultado é apresentado na Tabela B.1.

Tabela B.1

Análise química do caulino

H ₂ O (110°C)	0.88%
Perda a 1000°C	13.2%
SiO ₂	44.2%
Al ₂ O ₃	37.9%
Fe ₂ O ₃	1.26%
FeO	< 0.10%
TiO ₂	0.16%
P ₂ O ₅	0.037%
K ₂ O	0.074%
CaO	0.074%
MgO	2.19%
MnO	0.012%

A análise da distribuição dos tamanhos, realizada no Serviço de Fomento Mineiro da Direcção Geral de Geologia e Minas (Porto), forneceu os seguintes valores:

Tamanhos das partículas (μm)	% de partículas menores que o tamanho	Frequência %
118.4	100.0	0.1
102.1	99.9	0.4
88.1	99.5	0.7
76.0	98.8	1.1
65.6	97.7	1.6
56.6	96.2	2.1
48.8	94.0	2.8
42.1	91.2	3.7
36.3	87.5	4.8
31.3	82.6	5.6
27.0	77.0	5.8
23.3	71.2	5.6
20.1	65.6	6.3
17.0	59.3	4.8
15.0	54.5	5.2
12.9	49.3	4.6
11.1	44.8	4.7
9.6	40.1	6.1
8.3	34.0	7.7
7.2	26.3	7.0
6.2	19.3	3.5
5.3	15.7	1.7
4.6	14.0	2.0
4.0	11.9	3.9
3.4	8.1	3.2
3.0	4.9	2.5
2.6	2.4	1.3
2.2	1.1	0.3
1.9	0.8	0.2
1.6	0.5	0.0
1.4	0.5	0.2
1.2	0.3	0.3

Por frequência entende-se a percentagem de partículas em cada um dos intervalos de tamanhos.

Para esta distribuição obtém-se um valor médio de tamanho de 18.6 μm .

B.1.1 Breve caracterização da caulinite

A unidade estrutural fundamental da caulinite é uma lâmina (ou folheto) alongada, formada por um estrato tetraédrico com a composição $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{-4}$ e um estrato octaédrico com composição $(\text{OH})_6\text{Al}_4(\text{OH})_2\text{O}_4$. Os estratos sucessivos da caulinite estão

sobrepostos de tal modo que os oxigénios na base de um estão emparelhados com os hidroxiliões na parte superior do seu vizinho (Figuras B.1 e B.2) [24, 39].

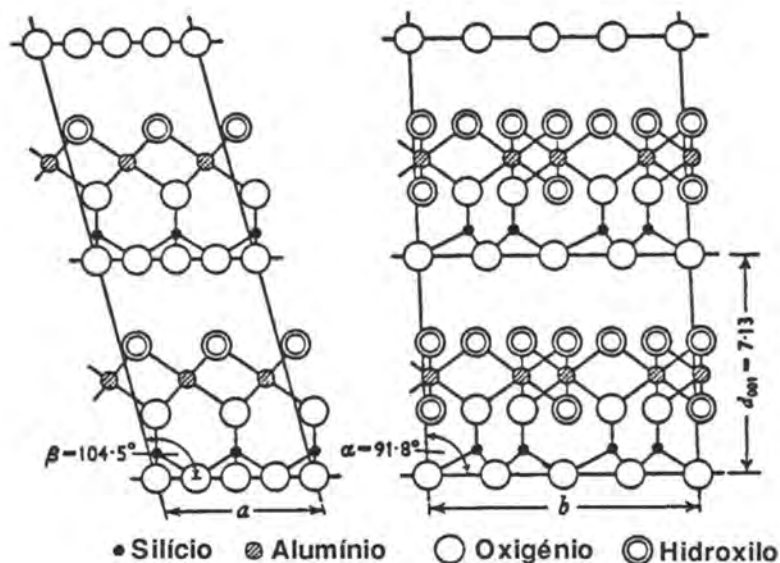


Figura B.1 - Estrutura da caulinite vista ao longo do eixo dos y e dos x, mostrando o empilhamento de estratos sucessivos nas direcções x e y respectivamente.

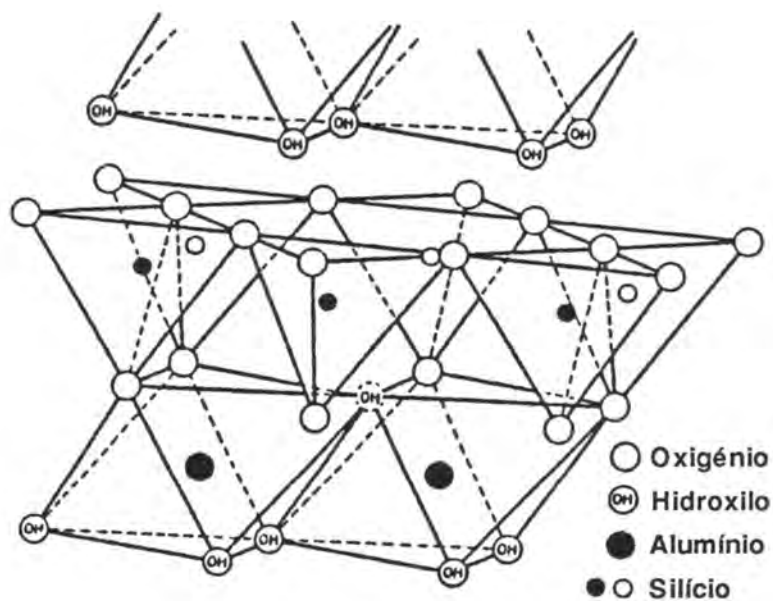


Figura B.2 - Esquema de um estrato de caulinite.

As partículas são formadas por diversos conjuntos de folhetos e apresentam-se

com um hábito pseudo-hexagonal, sendo a distância entre folhetos de 7.2 Å. Apresenta clivagem perfeita segundo {001}, correspondendo os planos de fragilidade à separação entre estratos sucessivos.

As forças no interior dos folhetos são de natureza iônica e particularmente estáveis, enquanto que as forças entre folhetos sucessivos são de natureza variada (forças de *van der Waals* e pontes de hidrogénio) e sempre mais fracas, o que permite separar os diferentes folhetos, como se fossem páginas de um livro (capacidade de exfoliação) [14].

A caulinite tem uma baixa capacidade de troca catiónica (≈ 10 meq/100g) comparada com a maior parte dos minerais das argilas, apresentando porém, uma elevada capacidade de troca aniónica, a qual pode ser atribuída à presença de iões OH⁻ substituíveis que se situam no exterior das lâminas estruturais [24].

Em suspensão aquosa a pH < 6 as partículas apresentam carga negativa nas superfícies basais e carga positiva nas arestas, sendo estas cargas positivas devidas aos protões que se ligam à alumina que se encontra exposta nas superfícies de fractura. Quando o pH aumenta, a natureza anfotérica da alumina, origina a neutralização da carga das arestas ou, na presença de elevada quantidade de electrólito, a inversão da mesma. Nestas condições a interacção mais favorável é entre as bases das partículas, resultando agregados densos do tipo "*baralho de cartas*" [73].

A caulinite apresenta um índice de refração de 1.56, uma massa molecular de 242 kg Kmol⁻¹ e uma massa volúmica de 2600 kg m⁻³.

B.2 MAGNETITE

A magnetite é um óxido de Ferro que em termos mineralógicos pertence à classe das espinelas, cuja formula química geral é XY₂O₄ (ou X₈Y₁₆O₃₂ por célula unitária), em que X e Y são catiões com valências distintas, na magnetite X = Fe²⁺ e Y = Fe³⁺ [27].

Tendo a estrutura de uma espinela inversa, pois metade dos Fe^{3+} ocupa a camada tetraédrica, enquanto os Fe^{2+} partilham com os restantes Fe^{3+} a camada octaédrica do empacotamento cúbico, apresenta-se invariavelmente cristalizada sob um hábito octaédrico [1].

Apresenta clivagem imperfeita segundo {111}, um índice de refração de 2.42, uma massa molecular de 232 kg Kmol^{-1} e uma massa volúmica de 5200 kg m^{-3} .

A magnetite utilizada nos ensaios de sujamento foi moída a menos de 230 mesh, pelo que a observação ao microscópio electrónico de varrimento não mostrou o hábito octaédrico típico, antes sim, um número elevado de formas variadas, o que se deverá em parte ao facto de a clivagem não ser perfeita.

A análise da distribuição dos tamanhos, revelou os seguintes valores:

Tamanhos das partículas (μm)	% de partículas menores que o tamanho	Frequência %
65.6	100.0	0.0
56.6	100.0	0.2
48.8	99.8	0.3
42.1	99.5	0.2
36.3	99.3	1.4
31.3	97.9	6.6
27.0	91.3	6.8
23.3	84.6	3.2
20.1	81.3	3.0
17.0	78.3	3.5
15.0	74.9	3.1
12.9	71.8	1.5
11.1	70.2	3.1
9.6	67.1	4.2
8.3	62.9	10.7
7.2	52.2	8.0
6.2	44.3	1.8
5.3	42.4	1.5
4.6	40.9	1.1
4.0	39.8	6.5
3.4	33.3	9.2
3.0	24.1	6.8
2.6	17.3	3.1
2.2	14.2	0.7
1.9	13.5	0.9
1.6	12.6	1.0
1.4	11.6	1.4
1.2	10.3	1.7

Para esta distribuição de tamanhos obtém-se um valor médio de 10 μm .

À difracção de raios X a magnetite revelou conter bastantes impurezas, as quais por ordem decrescente da sua abundância são:

clorite - alumínio - silicato de fórmula geral $(\text{Mg, AL, Fe})_{12}[(\text{Si, Al})_8 \text{O}_{20}] (\text{OH})_{16}$ com uma estrutura foliar semelhante à das micas;

quartzo (SiO_2)
e hematite (Fe_2O_3) - sensivelmente na mesma proporção;

goethite - $\text{FeO} (\text{OH})$ em muito pouca quantidade.

APÊNDICE C

**DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NO PERMUTADOR ANULAR COM
SUSPENSÕES MISTAS DE CAULINO E MAGNETITE**

TABELA C.1

ENSAIO A N^o DE REYNOLDS = 4 150

Dia	ΔP (N/m ²)
0	2 258.4
1	2 260.8
2	2 245.2
3	2 242.3
4	2 244.0
5	2 250.9
6	2 237.6
7	2 212.8
8	2 237.6
9	2 216.8
10	2 229.5
11	2 227.2
12	2 246.3

PONTO A

DIA 0

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
8.2	16.5	31.2	23.5	32.423	15.300
8.7	16.9	31.6	27.3	31.171	18.600
8.2	16.5	31.2	28.9	30.117	20.700
8.7	16.9	31.6	24.9	32.194	16.200
9.3	17.4	32.0	23.2	33.186	13.900

DIA 1

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.4	17.5	31.9	24.0	32.666	14.600
9.2	17.3	31.9	29.1	30.625	19.900
8.1	16.2	31.1	29.2	30.453	21.100
8.1	16.3	31.2	26.7	31.403	18.600
8.7	16.8	31.6	24.4	32.661	15.700

DIA 2

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.2	17.2	31.7	23.0	33.260	13.800
8.7	16.7	31.1	25.1	32.275	16.400
8.8	16.7	31.4	29.0	30.882	20.200
9.2	16.9	31.3	30.8	30.149	21.600
8.9	16.7	31.7	29.7	31.124	20.800

DIA 3

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
8.6	16.6	31.5	26.5	31.986	17.900
8.2	16.2	31.1	29.9	30.322	21.700
8.9	16.9	31.9	28.1	31.549	19.200

DIA 4

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.1	17.0	31.7	31.4	29.949	22.300
8.6	16.6	31.4	33.8	28.625	25.200
8.2	16.3	31.6	30.1	30.595	21.900

DIA 5

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
7.9	15.9	31.0	31.5	29.723	23.600
8.2	16.2	31.4	27.8	31.604	19.600
8.9	16.8	31.9	23.9	33.580	15.000
9.0	16.9	31.9	23.1	33.841	14.100

DIA 6

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.2	17.2	32.2	26.1	32.535	16.900
9.1	16.9	32.1	30.9	30.930	21.800
8.9	16.8	31.9	28.8	31.503	19.900
8.4	16.4	31.8	23.7	33.635	15.300

DIA 7

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.2	17.1	32.1	24.2	33.473	15.00
8.7	16.7	31.9	25.0	33.007	16.300
9.2	17.1	32.2	22.8	34.156	13.600
8.1	16.2	31.6	20.3	34.721	12.200
8.6	16.6	31.9	19.8	35.159	11.200

PONTO A

DIA 8

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.4	17.2	32.3	23.7	34.021	14.300
8.9	16.8	31.9	24.3	33.415	15.400
8.0	16.1	31.4	26.2	32.176	18.200
9.2	17.1	32.1	24.3	33.431	15.100
8.8	16.7	31.8	21.8	34.394	13.000

DIA 9

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.1	16.9	32.1	21.1	35.051	12.000
8.2	16.2	31.6	26.2	32.515	18.000
8.6	16.5	31.8	29.4	31.345	20.800
8.4	16.3	31.6	25.6	32.881	17.200
9.2	17.1	32.2	25.1	33.211	15.900

DIA 10

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.0	16.8	31.9	30.3	31.027	21.300
9.2	17.0	31.7	31.2	30.219	22.000
9.2	16.9	31.9	27.5	32.363	18.300
8.6	16.4	31.7	26.6	32.687	18.000
8.0	15.9	31.3	30.1	30.889	22.100
8.3	16.2	31.2	31.5	29.912	23.200

DIA 11

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
8.9	16.6	31.5	28.4	31.715	19.500
8.8	16.6	31.8	25.1	33.295	16.300
8.3	16.2	31.6	24.0	33.164	15.700
8.4	16.3	31.7	24.0	33.656	15.600
9.5	17.2	32.2	24.9	33.604	15.400
9.5	17.2	32.2	27.8	32.367	18.300

DIA 12

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.5	17.2	32.2	25.3	33.435	15.800
9.0	16.7	31.9	23.4	34.233	14.400
8.8	16.4	31.6	27.6	32.516	18.800
8.6	16.3	31.6	24.4	33.758	15.800
8.1	15.9	31.4	23.5	33.988	15.400
8.3	16.1	31.5	23.6	33.924	15.300

PONTO B

DIA 0

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
8.1	16.9	32.9	23.5	33.115	15.400
8.7	17.4	33.3	28.9	30.846	20.800
8.1	17.0	33.0	28.9	30.846	20.800
8.7	17.4	33.2	24.9	32.723	16.200
9.4	17.9	33.7	23.2	33.947	13.800
8.8	17.5	33.4	22.1	33.956	13.300

DIA 1

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.4	17.9	33.6	24.0	33.533	14.600
9.3	17.8	33.6	29.1	31.553	19.800
8.0	16.7	32.8	29.2	31.043	21.200
8.2	16.8	32.9	26.7	32.267	18.500
8.7	17.3	33.2	24.4	33.169	15.700
9.2	17.7	33.5	23.0	33.945	13.800

DIA 2

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
8.6	17.2	33.1	25.1	32.853	16.500
8.7	17.2	33.1	29.0	31.452	20.300
9.0	17.4	33.3	30.8	30.962	21.800

DIA 3

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
8.6	17.2	33.2	26.5	32.404	17.900
8.8	17.3	33.1	29.1	31.091	20.900
8.2	16.8	32.8	29.9	30.853	21.700
9.0	17.6	33.4	28.1	31.706	19.100

DIA 4

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.2	17.7	33.4	31.4	30.438	22.200
8.7	17.2	32.8	33.8	29.070	25.100

DIA 5

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
8.3	16.6	32.4	31.5	29.863	23.500
8.9	17.4	33.3	23.9	33.581	15.000
9.1	17.6	33.4	23.1	33.867	14.000

DIA 6

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.3	17.8	33.6	26.1	32.769	16.800
9.1	17.6	33.4	30.9	30.721	21.800
9.0	17.4	33.2	28.8	31.680	19.800
8.4	17.1	33.1	23.7	33.291	15.300

DIA 7

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.3	17.7	33.4	24.2	33.553	14.900
8.8	17.3	33.2	25.0	33.109	16.200
9.3	17.7	33.5	22.8	34.202	13.500
8.2	16.8	32.9	20.3	34.739	12.100
8.7	17.3	33.2	19.8	34.914	11.100

PONTO B

DIA 8

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.4	17.2	32.3	23.7	34.015	14.300
8.9	17.4	33.2	24.3	33.319	15.400
8.1	16.8	32.8	26.2	32.187	18.100
9.2	17.7	33.4	24.3	33.335	15.100
8.8	17.3	33.2	21.8	34.349	13.000

DIA 9

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.1	17.7	33.4	21.1	34.385	12.000
8.2	16.9	32.9	26.2	32.228	18.000
8.6	17.2	33.1	29.4	31.116	20.800
8.4	17.1	32.9	25.6	32.332	17.200
9.3	17.8	33.5	25.1	33.060	15.800

DIA 10

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.1	17.6	33.3	30.3	30.856	21.200
9.3	17.7	33.3	31.2	30.575	21.900
9.2	17.6	33.3	27.5	32.187	18.300
8.6	17.2	33.1	26.6	32.255	18.000
8.1	16.7	32.7	30.1	30.727	22.000
8.3	16.9	32.6	31.5	29.876	23.200

DIA 11

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
8.9	17.3	33.1	28.4	31.802	19.500
8.8	17.3	33.2	25.1	33.069	16.300
8.4	17.0	32.9	24.0	33.205	15.600
8.4	17.1	33.0	24.0	33.070	15.600
9.6	18.0	33.6	24.9	33.292	15.300
9.5	17.9	33.5	27.8	32.079	18.300

DIA 12

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.6	17.9	33.6	25.3	33.378	15.700
9.0	17.5	33.3	23.4	33.711	14.400
8.8	17.2	32.9	27.6	31.976	18.800
8.6	17.1	32.9	24.4	33.158	15.800
8.1	16.7	32.7	23.5	33.384	15.400
8.3	16.8	32.8	23.6	33.561	15.300

PONTO C

DIA 0

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
8.2	16.9	33.3	23.5	33.699	15.300
8.8	17.4	33.6	27.3	32.385	18.500
8.3	17.1	33.4	28.9	31.391	20.600
8.8	17.4	33.6	24.9	33.329	16.100
9.4	18.1	34.0	23.2	33.774	13.800

DIA 1

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.6	18.1	34.1	24.0	33.925	14.400
9.4	17.9	33.9	29.1	31.822	19.700
8.2	16.8	33.1	29.2	31.479	21.000
8.2	16.9	33.2	26.7	32.354	18.500
8.8	17.4	33.6	24.4	33.522	15.600

DIA 2

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.2	17.8	33.9	23.0	34.113	13.800
8.7	17.2	33.5	25.1	33.449	16.400
8.8	17.3	33.5	29.0	31.831	20.200
9.1	17.5	33.6	30.8	31.236	21.700
8.7	17.2	33.4	26.5	32.793	17.800

DIA 3

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
8.9	17.3	33.5	29.7	31.716	20.800
8.3	16.9	33.2	29.9	31.237	21.600
9.1	17.6	33.7	28.1	32.211	19.000

DIA 4

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.3	17.7	33.7	31.4	30.959	22.100
8.6	17.2	33.1	33.8	29.277	25.200

DIA 5

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
8.4	17.2	33.1	33.8	29.277	25.200
8.1	16.6	32.7	31.5	30.386	23.400
8.3	16.9	33.2	27.8	32.086	19.500
8.9	17.4	33.6	23.9	33.891	15.000
9.1	17.6	33.7	23.1	34.174	14.000

DIA 6

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.4	17.8	33.8	26.1	33.161	16.700
9.2	17.6	33.7	30.9	31.238	21.700
9.0	17.5	33.6	28.8	31.886	19.800
8.4	17.1	33.4	23.7	33.600	15.300

DIA 7

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.2	17.8	33.8	24.2	33.552	15.000
8.7	17.3	33.5	25.0	33.250	16.300
9.2	17.8	33.8	22.8	34.088	13.600
8.1	16.9	33.3	20.3	34.716	12.200
8.6	17.3	33.6	19.8	35.124	11.200

PONTO C

DIA 8

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.4	17.9	33.9	23.7	33.961	14.300
8.9	17.5	33.6	24.3	33.498	15.400
8.1	16.8	33.2	26.2	32.616	18.100
9.2	17.8	33.8	24.3	33.513	15.100
8.8	17.4	33.5	21.8	34.410	13.000
9.4	18.0	33.9	19.8	35.175	10.400

DIA 9

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.1	17.7	33.6	21.1	34.587	12.000
8.2	16.9	33.2	26.2	32.551	18.000
8.7	17.2	33.3	29.4	31.514	20.700
8.5	17.1	33.3	25.6	32.935	17.100
9.3	17.8	33.7	25.1	33.274	15.800

DIA 10

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.2	17.6	33.6	30.3	31.373	21.100
9.3	17.8	33.6	31.2	30.685	21.900
9.2	17.7	33.6	27.5	32.277	18.300
8.6	17.2	33.3	26.6	32.474	18.000
8.1	16.7	32.9	30.1	30.957	22.000
8.5	17.0	33.2	31.5	30.675	23.000

DIA 11

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
8.9	17.4	33.4	28.4	31.896	19.500
8.8	17.4	33.4	25.1	33.042	16.300
8.4	17.1	33.2	24.0	33.280	15.600
8.4	17.1	33.3	24.0	33.383	15.600
9.6	18.1	33.8	24.9	33.262	15.300
9.6	17.9	33.8	27.8	32.589	18.200

DIA 12

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.6	18.0	33.8	25.3	33.348	15.700
9.1	17.6	33.6	23.4	33.958	14.300
8.8	17.3	33.3	27.6	32.179	18.800
8.6	17.2	33.3	24.4	33.339	15.800
8.1	16.8	33.1	23.5	33.559	15.400
8.3	16.9	33.1	23.6	33.633	15.300

TABELA C.2

ENSAIO A Nº DE *REYNOLDS* = 6 230

Dia	ΔP (N/m²)
0	1 000.3
1	1 017.6
2	1 040.8
3	1 029.2
4	1 035.0
5	1 029.2
6	1 046.5
7	1 046.5
8	1 046.5
9	1 052.3
10	1 029.2
11	1 046.5
12	1 040.8
13	1 035.0
14	1 035.0
15	1 040.8
16	1 040.8
17	1 046.5
18	1 046.5

PONTO A

DIA 0

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.2	16.1	31.7	25.7	35.004	16.500
10.4	17.3	32.4	22.9	36.182	12.500
9.2	16.3	31.9	21.1	36.595	11.900
9.6	16.8	32.2	19.8	36.910	10.200
10.2	17.3	32.4	21.2	36.464	11.000
9.3	16.3	31.8	23.9	35.549	14.600

DIA 1

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.4	17.2	32.4	23.4	36.242	13.000
9.4	16.4	31.9	21.5	36.580	12.100
9.9	16.8	32.6	20.1	37.789	10.200
10.8	17.3	32.4	26.1	35.649	15.300
10.5	16.8	32.2	25.3	36.514	14.800

DIA 2

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.3	16.7	32.1	24.9	36.431	14.600
9.8	16.6	32.1	21.9	36.911	12.100
10.3	17.1	32.4	20.4	37.523	10.100
10.0	16.8	32.2	19.8	37.736	9.800
9.3	16.1	31.8	20.7	37.384	11.400
9.9	16.7	32.1	21.4	37.057	11.500

DIA 3

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.8	16.3	31.7	24.3	36.302	14.500
10.0	16.7	32.1	21.7	37.144	11.700
10.5	17.2	32.4	20.2	37.758	9.700
9.4	16.2	31.8	19.6	37.765	10.200
9.5	16.2	31.8	21.1	37.376	11.600
10.6	17.0	32.3	23.6	37.017	13.000

DIA 4

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.8	16.2	31.8	24.1	36.758	14.300
10.0	16.9	32.3	19.5	37.684	9.500
10.1	16.3	31.8	24.3	37.041	14.200
10.3	16.8	32.2	22.3	37.362	12.000

DIA 5

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.1	15.9	31.7	21.2	37.198	12.100
9.4	16.1	31.8	20.3	37.752	10.900
10.4	16.9	32.2	23.1	36.971	12.700

DIA 6

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.3	15.8	31.5	23.1	36.898	13.800
10.1	16.7	32.1	21.5	37.436	11.400
10.3	16.9	32.3	21.0	37.722	10.700
9.8	16.1	31.6	24.4	36.696	14.600

DIA 7

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.6	16.2	31.7	22.1	37.078	12.500
9.3	16.1	31.7	21.2	37.086	11.900
9.8	16.3	31.8	23.2	36.872	13.400

PONTO A

DIA 8

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.5	17.1	32.2	22.6	36.851	12.100
10.1	16.7	32.1	20.5	37.841	10.400
9.7	16.4	31.9	21.0	37.402	11.300
10.8	16.9	32.2	25.7	36.710	14.900

DIA 9

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.9	16.2	31.6	24.1	36.767	14.200
10.3	16.8	32.2	20.6	38.055	10.300
10.2	17.1	32.2	17.9	38.088	7.700
10.1	17.1	32.3	17.3	38.196	7.200
10.6	16.9	32.3	22.4	37.792	11.800
10.0	16.3	31.7	24.6	36.595	14.600

DIA 10

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.0	16.2	31.7	24.5	36.911	14.500
9.6	16.3	31.8	20.9	37.401	11.300
9.6	16.6	31.9	18.5	37.648	8.900
9.5	16.5	31.9	18.5	37.648	8.900
10.0	16.6	31.9	21.7	37.214	11.700
10.5	16.7	32.0	22.8	37.658	12.300

DIA 11

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.3	16.8	31.9	24.0	36.339	13.700
9.3	16.1	31.6	21.9	36.702	12.600
9.4	16.4	31.7	18.9	37.415	9.500
9.3	16.4	31.8	17.1	37.987	7.800
9.3	16.2	31.8	19.3	37.675	10.000
9.3	16.6	31.8	24.2	34.637	14.900

DIA 12

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
8.2	15.7	31.2	24.9	33.890	16.700
9.2	16.6	31.8	22.1	35.309	12.900
9.5	16.8	32.1	18.4	37.148	8.900
9.4	16.8	32.1	16.8	37.539	7.400
9.3	16.7	32.1	20.1	36.352	10.800
9.3	16.6	31.9	24.5	34.618	15.200

DIA 13

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.6	16.9	32.2	24.3	34.831	14.700
8.7	16.1	31.7	22.3	35.434	13.600
9.2	16.6	32.1	19.7	36.566	10.500
9.3	16.6	32.2	17.9	37.544	8.600
9.3	16.6	32.2	19.1	37.093	9.800
9.3	16.6	32.2	25.1	34.687	15.800

DIA 14

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
8.9	16.1	31.8	23.9	35.273	15.000
9.7	16.8	32.2	22.3	36.117	12.600
8.4	15.7	31.6	19.8	36.757	11.400
8.6	15.9	31.8	17.9	37.558	9.300
8.3	15.9	31.8	20.5	35.979	12.200
8.8	16.2	31.9	23.3	35.171	14.500

DIA 15

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
8.9	16.2	31.9	23.6	35.243	14.700
9.7	16.9	32.3	22.4	35.917	12.700
8.5	15.8	31.6	21.2	36.150	12.700
9.1	16.3	32.0	20.4	36.769	11.300
9.7	16.9	32.3	20.7	36.598	11.000
8.5	15.8	31.7	22.2	35.849	13.700

PONTO A

DIA 16

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.7	16.8	32.2	24.5	35.207	14.800
9.0	16.1	31.8	22.6	36.006	13.600
9.7	16.8	32.3	20.1	37.094	10.400
9.7	16.9	32.4	18.5	37.543	8.800
8.2	15.6	31.5	23.3	35.125	15.100
9.5	16.7	32.2	26.0	34.439	16.500

DIA 17

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.0	16.5	32.1	27.3	35.297	17.300
9.7	16.2	31.9	24.6	36.437	14.900
9.3	16.1	31.8	21.9	36.900	12.600
8.9	15.5	31.4	23.9	36.017	15.200
8.7	15.5	31.4	23.9	36.017	15.200
10.2	16.6	32.1	25.7	36.144	15.500

DIA 18

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.9	16.3	31.8	25.8	35.966	15.900
9.3	15.8	31.6	23.9	36.661	14.600
10.2	16.8	32.2	22.4	37.109	12.200
9.2	15.8	31.6	21.7	37.368	12.500
10.1	16.6	32.1	23.4	36.917	13.300
10.1	16.3	31.8	26.9	35.901	16.800

PONTO B

DIA 0

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.4	17.1	33.1	25.7	34.305	16.300
10.3	18.2	33.8	22.9	35.084	12.600
9.1	17.3	33.3	21.1	35.260	12.000
9.6	17.7	33.7	19.8	36.079	10.200
10.2	18.2	33.8	21.2	35.548	11.000

DIA 1

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.3	18.2	33.8	23.4	34.889	13.100
9.6	17.4	33.3	21.5	35.798	11.900
9.9	17.8	33.6	20.1	36.192	10.200
11.2	18.2	33.7	26.1	35.440	14.900
10.8	17.7	33.4	25.3	35.967	14.500

DIA 2

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.7	17.7	33.4	24.9	35.931	14.200
10.1	17.6	33.4	21.9	36.002	11.800
10.4	18.1	33.7	20.4	36.386	10.000
10.2	17.8	33.6	19.8	36.882	9.600
9.6	17.1	33.1	20.7	36.660	11.100
10.2	17.7	33.4	21.4	36.338	11.200

DIA 3

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.1	17.1	33.1	24.3	36.226	14.200
10.3	17.7	33.4	21.7	36.418	11.400
10.7	18.2	33.8	20.2	36.891	9.500
9.6	17.2	33.2	19.6	36.917	10.000
9.7	17.2	33.2	21.1	36.546	11.400
10.9	18.1	33.7	23.6	36.127	12.700

DIA 4

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.1	17.2	33.1	24.1	36.051	14.000
10.3	17.9	33.6	19.5	36.936	9.200
10.7	17.8	33.5	22.3	36.822	11.600
9.6	17.0	32.9	21.2	36.529	11.600

DIA 5

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.7	17.1	33.1	20.3	37.008	10.600
10.9	17.9	33.5	23.1	36.648	12.200
9.8	16.8	32.8	23.1	36.587	13.300

DIA 6

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.6	17.7	33.4	21.5	37.096	10.900
10.3	17.0	32.9	24.4	36.649	14.100

DIA 7

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.1	17.2	33.1	22.1	36.852	12.000
9.7	17.1	32.9	21.2	36.472	11.500
10.3	17.3	33.1	23.2	36.558	12.900
10.7	17.9	33.6	21.0	37.166	10.300

PONTO C

DIA 8

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
11.4	17.8	33.7	22.6	38.346	11.200
10.7	17.4	33.6	20.5	38.647	9.800
10.7	17.2	33.4	21.0	38.795	10.300
11.9	17.7	33.7	25.7	38.414	13.800

DIA 9

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
11.2	17.1	33.2	24.1	38.704	12.900
10.8	17.6	33.7	20.6	38.390	9.800
10.7	17.8	33.8	17.9	38.752	7.200
10.6	17.8	33.9	17.3	38.846	6.700
11.6	17.7	33.8	22.4	39.211	10.800
11.3	17.1	33.3	24.6	38.805	13.300

DIA 10

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
11.4	17.0	33.3	24.5	39.337	13.100
10.6	17.1	33.4	20.9	38.883	10.300
10.3	17.4	33.5	18.5	38.481	8.200
10.2	17.3	33.5	17.6	38.853	7.400
11.2	17.4	33.6	21.7	39.240	10.500
11.9	17.6	33.6	22.8	39.805	10.900

DIA 11

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.8	17.6	33.6	24.0	36.962	13.200
9.8	16.9	33.2	21.9	37.192	12.100
9.9	17.3	33.5	18.9	37.789	9.000
9.7	17.3	33.4	17.1	37.946	7.400
9.9	17.1	33.3	19.3	37.964	9.400
10.5	17.4	33.6	24.2	36.789	13.700

DIA 12

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.3	16.6	32.9	24.9	35.489	15.600
10.0	17.4	33.5	22.1	36.534	12.100
10.1	17.7	33.7	18.4	37.542	8.300
9.8	17.6	33.7	16.8	37.766	7.000
10.1	17.5	33.7	20.1	37.423	10.000
10.7	17.4	33.6	24.5	37.072	13.800

DIA 13

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.8	17.7	33.7	24.3	36.680	13.500
9.9	16.9	33.2	22.3	37.235	12.400
10.1	17.4	33.6	19.7	37.730	9.600
10.0	17.5	33.6	17.9	37.933	7.900
10.2	17.5	33.6	19.1	37.898	8.900
10.9	17.4	33.6	25.1	37.236	14.200

DIA 14

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.4	17.1	33.3	23.9	37.191	13.500
10.9	17.6	33.7	22.3	37.940	11.400
9.4	16.6	33.1	19.8	37.858	10.400
9.5	16.8	33.2	17.9	38.340	8.400
9.7	16.8	33.2	20.5	37.781	10.800
10.7	17.1	33.4	23.3	38.146	12.600

DIA 15

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.8	17.1	33.3	23.6	38.143	12.800
11.4	17.6	33.8	22.4	38.517	11.000
10.2	16.8	33.1	21.2	38.440	11.000
10.6	17.2	33.4	20.4	38.816	9.800
11.1	17.7	33.8	20.7	38.807	9.600
10.7	16.8	33.2	22.2	39.190	11.500

PONTO C

DIA 16

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
12.0	17.7	33.7	24.5	39.143	12.500
11.2	17.1	33.3	22.6	39.411	11.400
11.2	17.7	33.7	20.1	39.158	8.900
11.2	17.8	33.8	18.5	39.576	7.300
10.8	16.5	33.0	23.3	39.578	12.500
12.6	17.6	33.6	26.0	40.061	13.400

DIA 17

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
12.7	17.4	33.5	27.3	40.195	14.600
11.9	17.2	33.4	24.6	39.970	12.700
11.3	17.1	33.3	21.9	39.914	10.600
10.6	16.9	33.2	20.1	39.535	9.500
11.3	16.5	32.9	23.9	40.367	12.600
12.7	17.6	33.6	25.7	40.430	13.000

DIA 18

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
12.3	17.3	33.4	25.8	40.104	13.500
11.4	16.8	33.2	23.9	40.40	12.500
11.9	17.7	33.7	22.4	39.784	10.500
11.0	16.8	33.2	21.7	40.043	10.700
12.1	17.6	33.6	23.4	40.011	11.300
12.8	17.2	33.4	26.9	41.099	14.100

TABELA C.3

ENSAIO A N^o DE REYNOLDS = 8 300

Dia	ΔP (N/m ²)
0	1 705.7
1	1 711.5
2	1 757.7
3	1 746.2
4	1 763.5
5	1 763.5
6	1 757.7
7	1 757.7
8	1 757.7
9	1 757.7
10	1 711.5
11	1 723.0
12	1 700.9
13	1 700.9

PONTO A

DIA 0

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.1	16.8	32.4	23.9	34.500	14.800
8.5	16.4	32.2	26.1	33.272	17.600
9.8	17.5	32.9	23.9	34.581	14.100
8.4	16.4	32.3	20.2	35.531	11.800
9.5	17.2	32.7	24.7	34.236	15.600
9.0	16.7	32.3	26.6	33.344	17.600

DIA 1

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.1	16.8	32.5	26.6	33.946	17.500
8.7	16.5	32.3	24.7	34.073	16.000
9.6	17.3	32.8	20.5	35.945	10.900
9.9	17.6	33.0	18.3	36.786	8.400
10.0	17.8	33.1	19.2	36.237	9.200
9.1	16.7	32.4	24.2	34.631	15.100

DIA 2

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
8.9	16.5	32.3	26.3	33.787	17.400
9.8	17.4	32.8	24.3	34.568	14.500
8.9	16.7	32.4	21.3	35.406	12.400
9.3	17.1	32.7	19.3	36.227	10.000
9.9	17.5	32.9	23.2	35.056	13.300
9.4	17.1	32.7	23.8	34.665	14.400

DIA 3

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.6	17.1	32.6	27.6	33.360	18.000
9.0	16.7	32.3	25.5	33.802	16.500
9.9	17.6	32.9	21.7	35.396	11.800
8.7	16.6	32.3	20.2	35.600	11.500
9.3	16.9	32.6	23.7	34.917	14.400
8.7	16.3	32.1	30.4	31.956	21.700

DIA 4

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
8.7	16.2	32.0	29.6	32.440	20.900
9.3	16.8	32.4	26.8	33.679	17.500
9.4	17.1	32.6	21.8	35.360	12.400
9.9	17.7	33.0	20.3	35.784	10.400
8.7	16.6	32.3	23.9	34.147	15.200
9.7	17.0	32.5	30.3	32.524	20.600

DIA 5

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.8	17.3	32.7	28.3	33.037	18.500
9.7	17.2	32.6	24.2	34.718	14.500
8.8	16.6	32.2	22.1	34.950	13.300
9.4	17.2	32.7	20.5	35.712	11.100
9.7	17.4	32.8	21.2	35.613	11.500
9.4	17.4	32.8	22.8	34.412	13.400

DIA 6

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.0	16.9	32.4	21.9	34.858	12.900
9.7	17.5	32.9	19.6	36.071	9.900
9.2	17.2	32.7	18.9	35.933	9.700
8.5	16.4	32.2	19.4	35.925	10.900
9.0	16.9	32.6	20.4	35.641	11.400
9.8	17.6	32.9	21.6	35.242	11.800

DIA 7

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
8.9	16.8	32.4	20.8	35.349	11.900
9.4	17.3	32.8	19.4	35.976	10.000
8.6	16.6	32.3	19.8	35.563	11.200
9.4	17.2	32.7	22.8	34.813	13.400

PONTO A

DIA 8

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
8.6	16.4	32.2	25.2	33.826	16.600
9.7	17.3	32.8	21.7	35.673	12.000
8.4	16.4	32.2	20.5	35.318	12.100
9.1	16.9	32.6	19.7	36.097	10.600
9.7	17.4	32.8	21.2	35.613	11.500
8.8	16.7	32.3	22.8	34.524	14.000

DIA 9

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.7	17.4	32.9	24.1	34.564	14.400
9.1	16.9	32.4	21.1	35.362	12.000
9.6	17.4	32.8	19.6	36.033	10.000
9.9	17.7	33.0	17.7	36.749	7.800
8.7	16.6	32.3	21.8	34.981	13.100
9.2	16.9	32.4	23.2	35.720	14.000

DIA 10

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
8.4	16.2	31.9	23.6	34.289	15.200
9.3	17.1	32.5	20.4	35.611	11.100
9.6	17.4	32.8	17.4	36.843	7.800
9.6	17.7	32.8	15.1	36.877	5.500
9.5	17.2	32.7	17.9	36.880	8.400
9.8	17.4	32.8	22.4	35.335	12.600

DIA 11

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.2	16.8	32.4	23.9	34.691	14.700
9.4	17.1	32.6	20.5	35.866	11.100
8.7	16.6	32.2	17.4	36.547	8.700
8.7	16.6	32.3	15.3	37.380	6.600
8.6	16.5	32.3	19.1	36.075	10.500
9.3	17.0	32.6	23.3	34.825	14.000

DIA 12

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
8.9	16.6	32.2	24.9	34.007	16.000
9.4	17.0	32.6	22.2	35.456	12.800
8.9	16.7	32.3	19.0	36.187	10.100
9.2	16.9	32.5	16.9	37.225	7.700
9.3	17.1	32.6	20.8	35.557	11.500
8.3	16.1	31.9	26.1	33.328	17.800

DIA 13

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.8	17.3	32.6	25.7	34.030	15.900
9.4	17.0	32.4	22.7	35.051	13.300
9.1	16.9	32.4	19.0	36.165	9.900
8.4	16.3	32.1	16.4	36.984	8.000
8.5	16.4	32.1	20.4	35.446	11.900
9.7	17.3	32.6	25.3	34.006	15.600

DIA 14

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.1	16.8	32.2	26.4	33.250	17.300
9.1	16.9	32.4	22.6	34.770	13.500
8.7	15.7	30.5	26.3	33.470	17.600

DIA 15

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
8.8	16.6	32.1	26.7	32.962	17.900
8.6	16.3	31.9	24.3	34.127	15.700
9.7	17.4	32.6	21.3	35.370	11.600
9.6	17.3	32.6	20.5	35.744	10.900
8.8	16.5	32.1	22.8	34.820	14.000
8.2	16.0	31.7	24.8	33.715	16.600

PONTO A

DIA 16

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.5	17.1	32.4	23.4	34.704	13.900
9.1	16.7	32.2	22.0	35.312	12.900
9.7	17.4	32.6	19.8	35.952	10.100
8.7	16.4	32.0	18.4	36.491	9.700
9.2	16.9	32.3	20.0	35.880	10.800
9.5	17.1	32.4	25.2	33.962	15.700

DIA 17

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.7	17.2	32.4	24.7	34.297	15.000
9.3	16.9	32.3	22.0	35.291	12.700
8.9	16.6	32.1	19.7	35.978	10.800
8.9	16.7	32.1	18.2	36.291	9.300
9.6	17.2	32.6	20.9	35.845	11.300
9.2	16.7	32.2	25.0	34.282	15.800

DIA 18

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
8.9	16.5	32.0	23.7	34.542	14.800
8.9	16.4	32.1	21.4	35.824	12.500
9.2	16.7	32.2	19.1	36.638	9.900
9.8	17.3	32.6	18.3	36.974	8.500
8.7	16.0	31.7	25.4	34.412	16.700

PONTO B

DIA 0

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.5	17.9	33.8	23.9	33.965	14.400
9.2	17.6	33.4	26.1	32.872	16.900
10.3	18.7	34.2	23.9	33.868	13.600
8.9	17.6	33.6	20.2	34.804	11.300
10.0	18.3	34.0	24.7	33.786	14.700
9.6	17.8	33.6	26.6	33.110	17.000

DIA 1

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.6	18.0	33.8	26.6	32.837	17.000
9.1	17.7	33.6	24.7	33.220	15.600
9.9	18.4	34.1	20.5	35.057	10.600
10.1	18.7	34.3	18.3	35.671	8.200
10.3	18.9	34.4	19.2	35.329	8.900
9.6	17.8	33.7	24.2	34.170	14.600

DIA 2

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.3	17.6	33.5	26.3	33.077	17.000
10.3	18.4	34.1	24.3	34.349	14.000
9.3	17.8	33.7	21.3	34.734	12.000
9.7	18.2	34.0	19.3	35.515	9.600
10.3	18.6	34.2	23.2	34.385	12.900
9.8	18.2	33.9	23.8	33.916	14.000

DIA 3

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.8	18.2	33.8	27.6	32.297	17.800
9.4	17.8	33.7	25.5	33.299	16.100
10.2	18.5	34.2	21.7	34.771	11.500
9.0	17.7	33.6	20.2	34.743	11.200
9.6	18.1	33.8	23.7	33.736	14.100
9.3	17.5	33.4	30.4	31.530	21.100

DIA 4

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.5	17.3	33.3	29.6	32.600	20.100
9.9	17.9	33.7	26.8	33.433	16.900
9.8	18.9	33.9	21.8	32.969	12.000
10.3	18.7	34.2	20.3	35.227	10.000
9.3	17.6	33.6	23.9	34.128	14.600
10.3	18.1	33.8	30.3	32.318	20.000

DIA 5

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.6	18.3	28.3	21.9	34.628	12.400
10.3	18.2	33.9	24.2	34.679	13.900
9.3	17.6	33.6	22.1	34.819	12.800
9.9	18.2	33.9	20.5	35.349	10.600
10.2	18.3	34.1	21.2	35.597	11.000
10.0	18.4	34.1	22.8	34.380	12.800

DIA 6

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.5	17.9	33.7	21.9	34.628	12.400
10.0	18.5	34.2	19.6	35.420	9.600
9.6	18.2	34.0	18.9	35.475	9.300
8.8	17.6	33.5	19.4	34.817	10.600
9.4	18.1	33.8	20.4	34.621	11.000
10.2	18.6	34.2	21.6	34.809	11.400

DIA 7

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.3	17.8	33.7	20.8	34.919	11.500
9.8	18.3	34.0	19.4	35.419	9.600
9.0	17.7	33.6	19.8	34.888	10.800
9.9	18.2	33.9	22.8	34.484	12.900

PONTO B

DIA 8

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.2	17.5	33.4	25.2	33.474	16.000
10.1	18.4	34.0	21.7	34.878	11.600
9.0	17.4	33.4	20.5	35.159	11.500
9.5	18.0	33.8	19.7	35.298	10.200
10.2	18.4	34.1	21.1	35.351	11.000
9.4	17.7	33.6	22.8	34.491	13.400

DIA 9

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.4	18.4	34.1	24.1	34.613	13.700
9.6	17.8	33.7	21.1	35.356	11.500
10.0	18.4	34.1	19.6	35.567	9.600
10.2	18.7	34.2	17.7	35.966	7.500
9.3	17.6	33.6	21.8	34.932	12.500
9.9	17.9	33.7	23.2	34.866	13.300

DIA 10

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.2	17.3	33.2	23.6	34.387	14.400
9.8	18.1	33.7	20.4	35.250	10.600
9.9	18.3	34.0	17.4	36.305	7.500
9.8	18.7	34.1	15.1	35.999	5.300
9.9	18.6	33.9	17.0	35.300	8.000
10.4	18.4	34.0	22.4	35.171	12.000

DIA 11

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.0	17.8	33.7	23.9	35.028	13.900
9.8	18.1	33.8	20.5	35.312	10.700
9.1	17.5	33.4	17.4	36.212	8.300
9.0	17.9	33.6	15.3	35.959	6.300
9.1	17.6	33.5	19.1	35.464	10.000
9.9	18.1	33.8	23.3	34.435	13.400

DIA 12

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.7	17.6	33.4	24.9	34.260	15.200
10.0	18.0	33.7	22.2	35.191	12.200
9.3	17.7	33.5	19.0	35.623	9.700
9.4	17.9	33.7	16.9	36.246	7.500
9.8	18.1	33.7	20.8	35.101	11.000
8.9	17.1	33.1	26.1	33.235	17.200

DIA 13

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.4	18.3	22.8	25.7	33.910	15.300
9.9	17.9	33.6	22.7	34.959	12.800
9.6	17.8	33.6	19.0	36.031	9.400
8.7	17.3	33.3	16.4	36.213	7.700
9.1	17.4	33.3	20.4	35.281	11.300
10.2	18.2	33.9	25.3	34.056	15.100

DIA 15

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.8	17.4	33.2	26.7	34.003	16.900
9.4	17.3	33.2	24.3	34.480	14.900
10.3	18.4	33.8	21.3	35.451	11.000
10.2	18.2	33.8	20.5	35.813	10.300
9.5	17.5	33.3	22.8	34.863	13.300
9.2	17.0	33.0	24.8	34.446	15.600

DIA 16

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.3	18.1	33.6	23.4	34.938	13.100
9.7	17.7	33.4	22.0	35.150	12.300
10.2	18.3	33.9	19.8	35.920	9.600
9.1	17.4	33.2	18.4	35.914	9.300
9.7	17.8	33.6	20.0	35.853	10.300
10.3	18.1	33.6	25.2	34.217	14.900

PONTO B

DIA 17

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.5	18.1	33.7	24.7	34.904	14.200
9.9	17.8	33.5	22.0	35.378	12.100
9.5	17.6	33.4	19.7	35.889	10.200
9.4	17.6	33.4	18.2	36.244	8.800
10.1	18.2	33.7	20.9	35.375	10.800
10.0	17.7	33.4	25.0	34.531	15.000

DIA 18

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.7	17.6	33.2	23.7	34.531	14.000
9.6	17.6	33.3	21.4	35.341	11.800
9.6	17.7	33.4	19.1	36.049	9.500
10.2	18.3	33.8	18.3	36.364	8.100
9.4	17.0	32.9	25.4	34.474	16.000

PONTO C

DIA 0

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.1	17.7	33.9	23.9	35.671	13.800
9.7	17.3	33.7	26.1	34.836	16.400
10.7	18.4	34.4	23.9	35.564	13.200
9.2	17.3	33.8	20.2	36.260	11.000
10.5	18.1	34.2	24.7	35.419	14.200
10.2	17.6	33.8	26.6	34.932	16.400

DIA 1

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.0	17.8	33.9	26.6	34.164	16.600
9.4	17.5	33.8	24.7	34.451	15.300
10.0	18.2	34.3	20.5	35.925	10.500
10.2	18.5	34.5	18.3	36.533	8.100
10.5	18.7	34.6	19.2	36.383	8.700
9.9	17.7	33.9	24.2	35.177	14.300

DIA 2

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.9	17.4	33.7	26.3	34.883	16.400
10.6	18.3	34.3	24.3	35.368	13.700
9.4	17.6	33.9	21.3	35.598	11.900
9.8	18.1	34.2	19.3	36.134	9.500
10.6	18.3	34.4	23.2	35.892	12.600
10.2	17.9	34.2	23.8	35.698	13.600

DIA 3

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.3	18.0	34.1	27.6	34.028	17.300
9.8	17.6	33.9	25.5	34.726	15.700
10.5	18.5	34.5	21.7	35.873	11.200
9.3	17.4	33.8	20.2	36.204	10.900
10.2	17.8	34.1	23.7	35.886	13.500
10.4	17.3	33.7	30.4	34.380	20.000

DIA 4

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.1	17.2	33.6	29.6	34.294	19.500
10.7	17.7	33.9	26.8	35.665	16.100
10.4	18.0	34.1	21.8	36.500	11.400
10.8	18.5	34.4	20.3	36.866	9.500
10.1	17.4	33.8	23.9	36.319	13.800
11.1	17.8	34.1	30.3	34.927	19.200

DIA 5

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
11.4	18.2	34.2	28.3	35.445	16.900
10.8	18.2	34.2	24.2	35.942	13.400
9.9	17.5	33.8	22.1	36.382	12.200
10.4	18.1	34.2	20.5	36.830	10.100
10.8	18.2	34.3	21.2	37.191	10.400
10.8	18.3	34.3	22.8	36.333	12.000

DIA 6

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.2	17.8	34.0	21.9	36.480	11.700
10.6	18.4	34.4	19.6	36.983	9.000
10.3	18.1	34.2	18.9	37.216	8.600
9.6	17.4	33.8	19.4	37.055	9.800
10.1	17.9	34.1	20.4	36.694	10.300
10.9	18.4	34.4	21.6	36.828	10.700

DIA 7

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.9	17.8	34.0	20.8	36.320	10.900
10.3	18.2	34.3	19.4	36.883	9.100
9.7	17.5	33.8	19.8	36.856	10.100
10.7	18.2	34.2	22.8	36.294	12.100

PONTO C

DIA 8

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.1	17.4	33.7	25.2	35.706	15.100
10.8	18.3	34.3	21.7	36.752	10.900
9.7	17.3	33.8	20.5	37.090	10.800
10.1	17.9	34.1	19.7	36.948	9.600
10.9	18.4	34.4	21.2	36.978	10.300
10.4	17.6	33.9	22.8	36.928	12.400

DIA 9

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
11.4	18.4	34.4	24.1	36.852	12.700
10.3	17.8	34.0	21.1	36.974	10.800
10.7	18.3	34.3	19.6	37.333	8.900
10.8	18.6	34.6	17.7	37.718	6.900
10.2	17.5	33.8	21.8	37.077	11.600
10.7	17.9	34.1	23.2	36.798	12.500

DIA 10

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.2	17.2	33.6	23.6	36.944	13.400
10.5	18.0	34.1	20.4	37.217	9.900
10.4	18.4	34.3	17.4	37.278	7.000
10.1	18.7	34.4	15.1	36.824	5.000
10.4	18.5	34.3	17.9	36.860	7.500
11.3	18.3	34.3	22.4	37.478	11.100

DIA 11

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.8	17.8	34.1	23.9	36.974	13.100
10.7	18.1	34.2	20.5	37.413	9.800
9.6	17.6	33.8	17.4	37.272	7.800
9.4	17.9	33.9	15.3	36.960	5.900
9.8	17.5	33.8	19.1	37.300	9.300
11.0	18.1	34.1	23.3	36.846	12.300

DIA 12

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.7	17.6	33.8	24.9	36.596	14.200
11.0	18.1	34.1	22.2	37.275	11.200
10.0	17.7	33.9	19.0	37.318	9.000
10.0	17.9	34.0	16.9	37.646	6.900
10.7	18.1	34.1	20.8	37.210	10.100

DIA 13

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
11.8	18.3	34.2	25.7	37.086	13.900
10.8	18.0	33.9	22.7	36.746	11.900
10.4	17.9	33.9	19.0	37.599	8.600
9.3	17.3	33.6	16.4	37.597	7.100
9.8	17.4	33.7	20.4	36.981	10.600

DIA 14

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.7	18.3	34.1	25.3	34.959	14.600
10.4	17.9	34.0	22.6	35.402	12.700
9.9	17.9	34.0	22.6	35.402	12.700
9.8	16.8	32.4	26.3	34.865	16.500
9.8	17.5	33.6	26.7	34.184	16.900

DIA 15

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
9.6	17.4	33.5	24.3	34.917	14.700
10.6	18.4	34.2	21.3	36.170	10.700
10.4	18.3	34.1	20.5	36.239	10.100
9.7	17.6	33.6	22.8	35.296	13.100
9.4	17.1	33.3	24.8	34.885	15.400

PONTO C

DIA 16

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.6	18.2	34.0	23.4	35.672	12.800
10.0	17.8	33.8	22.0	35.869	12.000
10.7	18.4	34.2	19.8	36.918	9.100
9.3	17.5	33.5	18.4	36.329	9.100
10.0	17.9	33.8	20.0	36.369	10.000
10.8	18.2	34.0	25.2	35.342	14.400

DIA 17

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.8	18.3	34.0	24.7	35.289	13.900
10.2	17.9	33.9	22.0	36.098	11.800
9.9	17.7	33.7	19.7	36.689	9.800
9.7	17.7	33.7	18.2	36.847	8.500
10.4	18.3	34.1	20.9	36.091	10.500
10.4	17.8	33.7	25.0	35.359	14.600

DIA 18

Ta	T1	T2	Te	Qi-Qe	Te-Ta
10.0	17.6	33.6	23.7	35.512	13.700
9.8	17.6	33.8	21.4	36.210	11.600
9.8	17.8	33.9	19.1	36.656	9.300
10.4	18.4	34.2	18.3	36.876	7.900
9.7	17.1	33.3	25.4	35.211	15.700

APÊNDICE D

PROGRAMAS DE COMPUTADOR

```

1 REM * calculo de Qi-Qe *
10 WIDTH LPRINT 132:LPRINT CHR$(15)
20 CLS:LOCATE 2,10:INPUT "Nº de valores "; NV: LOCATE 4,10:INPUT "ponto ", P$
30 LOCATE 6,10 : INPUT "ha= ", HA :LOCATE 8,10: INPUT "dia- ",DIA
60 LPRINT TAB(66) " dia ";TAB(71) DIA:LPRINT
70 LPRINT TAB(66) "Ponto ";P$:LPRINT:LPRINT
80 LPRINT TAB(44) "Ta";TAB(53) "T1";TAB(62) "T2";TAB(71) "Te";TAB(87) "Qi-Qe";TAB(99) "Te-Ta"
90 LPRINT TAB(15) " ";:FOR I=1 TO 95:LPRINT CHR$(196);:NEXT I:LPRINT:LPRINT
120 FOR I=1 TO NV
130 LOCATE 23,15:INPUT "ta = ",TA
140 LOCATE 23,30:INPUT "t1 = ",T1:LOCATE 23,45:INPUT "t2 = ",T2:LOCATE 23,60:INPUT
"te = ",TE :LOCATE 23,75:INPUT "ok ? ",Q$:PRINT
150 IF Q$="n" THEN GOTO 130
160 TA=TA/10:T1=T1/10:T2=T2/10:TE=TE/10
170 TPE=TA:ITA=0
180 TPEI=TPE
195 ITA=ITA+1
200 TM=(TE+TPE)/2
210 BETA=1/(TM+273)
220 IF TM>27 THEN GOTO 280
230 X1=(.2354*(27-TM))/50 : RO=1.1774+X1
240 X2=(.495*(27-TM))/50 : VIS=(1.983-X2)*.00001
250 X3=(.014*(27-TM))/50 : PR=.708+X3
260 X4=(.00397*(27-TM))/50 : K=.02624-X4
270 GOTO 320
280 X1=(.1794*(TM-27))/50 : RO=1.1774-X1
290 X2=(.092*(TM-27))/50 : VIS=(1.983+X2)*.00001
300 X3=(.011*(TM-27))/50 : PR=.708-X3
310 X4=(.00379*(TM-27))/50 : K=.02624+X4
320 GR=(9.8*BETA*(RO^2)*(TE-TPE)*(.042^3))/(VIS^2)
330 NU=.47*((GR*PR)^.25)
340 HE=(NU*K)/.042
350 INVU=.264*(1/(HE*.264)+.064711+(1/(HA*.226))):UL=1/INVU
360 Q1=UL*.264*(TE-TA)
370 TPE=TE-(Q1/(HE*.264))
380 IF ABS(TPE-TPEI)<.000001 OR ITA>50 THEN GOTO 390 ELSE GOTO 180
390 QI=9.257*(T2-T1)
400 QE=HE*.264*(TE-TPE)
402 Q=(QI-QE)/(.157*(T2-TA))
405 T=TE-TA
410 LPRINT TAB(40) " ";:LPRINT USING "###.# " ;TA;T1;T2;TE;
420 LPRINT TAB(80) " ";:LPRINT USING "#####.### " ;Q;T
430 NEXT I
1000 END

```

```

10 REM : método de hooke-jeeves
20 DIM R(10),E(10),Q(10),Z(10),W(10)
30 K6=0:K7=0:K9=0:Q7=0
35 CLS : LOCATE 2,10 : PRINT "METODO DE HOOKE-JEEVES-CALCULO DE h0"
40 N9=3
50 LOCATE 6,7 : INPUT "NO DE ITERACOES ";I8
60 LOCATE 7,7 : INPUT "NO DE REDUCOES DO INCREMENTO";N8
70 LOCATE 8,7 : INPUT "EXTENSAO DO INCREMENTO";A9
80 LOCATE 9,7 : INPUT "REDUCAO DO INCREMENTO ";B7
90 LOCATE 10,7 : INPUT "ERRO ABSOLUTO ";E9
100 LOCATE 11,7:INPUT "NO DE PONTOS EXPERIMENTAIS";D
110 LOCATE 20,10 : INPUT "PRIMA 'ENTER' PARA INICIAR ENTRADA DOS DADOS EXPERIMENTAIS",NADA
120 CLS
130 REM ENTRADA DOS DADOS EXPERIMENTAIS"
135 LOCATE 2,20 :PRINT "DADOS EXPERIMENTAIS A AJUSTAR"
140 LOCATE 5,5 : PRINT "PONTO NO"
145 LOCATE 5,27 :PRINT " RE "
150 LOCATE 5,52 :PRINT " Uo "
155 LOCATE 6,3 : PRINT "-----"
160 FOR I=1 TO D
170 LOCATE 6+I,7: PRINT I
180 LOCATE 6+I,27 :INPUT X(I):LOCATE 6+I,26:PRINT USING "##### ";X(I)
190 LOCATE 6+I,50 :INPUT Y(I):LOCATE 6+I,50:PRINT USING "###.## ";Y(I)
200 NEXT I
205 LOCATE 20,10 :INPUT "PRIMA 'ENTER' PARA CONTINUAR " ,NADA
210 CLS
215 K6=0:K7=0:K9=0:Q7=0
220 LOCATE 5,7 :PRINT "ESTIMATIVAS INICIAIS DOS PARAMETROS"
230 FOR I=1 TO N9
240 LOCATE 7+I,5 :PRINT "R";I;"=":LOCATE 7+I,10:INPUT R(I)
250 NEXT I
260 LOCATE 12,7 :PRINT "INCREMENTOS INICIAIS DOS PARAMETROS"
270 FOR I=1 TO N9
280 LOCATE 14+I,5 :PRINT "E";I;"=":LOCATE 14+I,10:INPUT E(I)
290 NEXT I
300 FOR I=1 TO N9: Q(I)=R(I):NEXT I
330 K8=0:W8=W(N9)
340 GOSUB 2500
350 K6=K6+1:B9=S0
360 IF K6>1 THEN GOTO 380
370 Q7=S0:GOTO 420
380 IF B9<=Q7 THEN GOTO 400
390 K9=1
400 IF B9>=Q7 THEN GOTO 420
410 Q7=B9
420 FOR I=1 TO N9 :Z(I)=R(I):T9=R(I):R(I)=R(I)+E(I)
430 GOSUB 2500: K6=K6+1:W(I)=S0
440 IF W(I)<Q7 THEN GOTO 530
450 R(I)=R(I)-2*E(I):GOSUB 2500: K6=K6+1:W(I)=S0
460 IF W(I)<Q7 THEN GOTO 530
480 R(I)=T9
490 IF I=1 THEN GOTO 510
500 W(I)=W(I-1): GOTO 520
510 W(I)=B9
520 K8=K8+1 :GOTO 540

```

```

530 Q7=W(I):Z(I)=R(I)
540 NEXT I
550 IF I9=0 THEN GOTO 570
570 IF K6>I8 THEN GOTO 680
580 IF K7>=N8 THEN GOTO 680
590 IF E9<0 THEN GOTO 610
600 IF ABS (W(N9)-W8)<E9 THEN GOTO 680
610 IF K8>=N9 THEN GOTO 640
620 FOR I=1 TO N9 : R(I)=R(I)+A9*(R(I)-Q(I))
630 Q(I)=Z(I):NEXT I: GOTO 330
640 K7=K7+1:IF K9<>1 THEN GOTO 660
650 K9=0:FOR I=1 TO N9:R(I)=Q(I): NEXT I
660 FOR I=1 TO N9:E(I)=E(I)*B7:NEXT I :GOTO 330
670 CLS: LOCATE 2,20:PRINT "RESULTADOS FINAIS"
680 CLS: LOCATE 2,20:PRINT "RESULTADOS FINAIS"
681 LOCATE 4,15 : PRINT "AJUSTE PELO METODO DE HOOKE-JEEVES"
690 LOCATE 6,10 :PRINT "1/Uo=Rw+1/aRE^n"
700 LOCATE 8,12:PRINT "Rw":A
710 LOCATE 9,12:PRINT "a=":B
715 LOCATE 10,12:PRINT "n=":C
720 LOCATE 11,7:PRINT "1/Uo=":INT(A*100+.5)/100
730 LOCATE 11,18:PRINT "+1/":INT(B*100+.5)/100
735 LOCATE 11,26:PRINT "RE ^":INT(C*100+.5)/100
736 LOCATE 15,20: PRINT "SOMA DO QUADRADO DOS DESVIOS":S0
737 SOM=0:U=0
738   FOR I=1 TO D : U=U+Y(I):NEXT I :U=U/D
739 SOM=(S0/D)^.5: SOM=SOM*U
740 LOCATE 16,20: PRINT "erro medio relativo=" :SOM
750 LOCATE 20,20 :INPUT "QUER NOVAS ESTIMATIVAS DOS PARAMETROS(s/n)":E$
760 IF E$="S" GOTO 210
770 LOCATE 21,20:INPUT "QUER INTRODUIZIR NOVOS DADOS PARA AJUSTAR(S/N)":M$
780 IF M$="S" GOTO 30
790 END
2500 REM SUBROTINA FUNCAO OBJECTIVO
2510 S0=0:A=R(1):B=R(2):C=R(3) :SOM=0:U=0
2520 FOR J=1 TO D
2521 S0=S0+(1/Y(J)-A-1/(B*X(J)^C))*(1/Y(J)-A-1/(B*X(J)^C))
2540 NEXT J
2541 RETURN

```

```

900 REM * tracado de curvas de sujamento *
1000 DIM DIA (30),R(60),J(30),BOXZ (10000),BXZ (10000):CLS
1010 CLS: LOCATE 10,18:PRINT "programa para tracar graficos"
1020 INPUT " ", W$
1030 REM * os dados podem ser gravados num programa em ASCII,ex:save "nome.dat",
a e depois faz-se o merge*
1040 REM * o programa de dados nao deve ter nenhuma linha com o mesmo numero das
do programa de graficos*
1050 CLS:LOCATE 2,4:INPUT "nº de pontos ",NDUR
1060 REM * input dos dados de escala *
1070 SCREEN 2 :SCREEN 0
1080 CLS:INPUT "xo(inicio da escala do eixo dos xx) =",XD:PRINT:PRINT:INPUT "xt(
valor final da escala do eixo dos xx) =",XT:PRINT:PRINT:INPUT "xd(distancia entr
e dois tracos principais consecutivos no eixo dos xx) =",XD
1090 CLS:INPUT "yo(inicio da escala do eixo dos yy) =",YD:PRINT:PRINT:INPUT "yt(
valor final da escala do eixo dos yy) =",YT:PRINT:PRINT:INPUT"yd(distancia entre
dois tracos principais consecutivos do eixo dos yy) =",YD
1100 CLS:INPUT "Numero de tracos menores entre dois tracos principais no eixo xx
) =",XPI:PRINT:PRINT:INPUT "Numero de tracos menores entre dois tracos principai
s no eixo yy) =",YPI
1110 SCREEN 2: SCREEN 0
1120 CLS:INPUT "No de pontos a eliminar no grafico=",NEL
1130 IF NEL=0 THEN GOTO 1180
1140 FOR W=1 TO NEL
1150 INPUT "a eliminar ponto no. ";I
1160 J(I)=DIA(I)
1170 NEXT W
1180 CLS: INPUT "legenda do eixo yy - ",Y$:PRINT:PRINT
1190 INPUT "legenda do eixo xx - ",X$
1200 XP=(XT-XD)/XD+1 : XE=INT (168/(XP-1))
1210 YP=(YT-YD)/YD+1 : YE=INT (128/(YP-1))
1220 CLS :SCREEN 1:LOCATE 5,2 :PRINT "1-":PSET (29,37):A=3:DRAW "u=a;r=a;d=a;l=
a;"
1230 LOCATE 8,2:PRINT "2-":PSET (29,61): A=3: DRAW "u=a;r=a;d=a;l=a;"
1240 PSET (30,61):A=2: DRAW "u=a;r=a;d=a;l=a;":PSET (31,61):A=1:DRAW "u=a;r=a;d=
a;l=a;"
1250 LOCATE 11,2:PRINT "3-":CIRCLE (30,83),2
1260 LOCATE 14,2:PRINT "4-":CIRCLE (30,106),2:CIRCLE (30,106),1
1270 LOCATE 17,2:PRINT "5-":PSET (28,131):A=4:B=2:DRAW "r=a;h=b;g=b;"
1280 LOCATE 20,2:PRINT "6-":PSET (30,155):A=2:B=4:DRAW "u=a;d=a;r=a;l=b;r=a;d=a;"
"
1290 KEY OFF:LOCATE 22,1:INPUT"indique o numero do simbolo que pretendeutilizar_
",MARCA
1300 CLS: INPUT "quer o grafico com esquadria a toda a volta (s/n) - ",E$:IF
E$="n" THEN GOTO 1540
1310 REM *tracado do grafico com esquadria*
1320 CLS:PSET (70,36):A=168:B=128:DRAW "r=a;d=b;l=a;u=b;"
1330 FOR C=YE TO 129 STEP YE:PSET (74,164-C):A=4:DRAW "l=a;"
1340 NEXT C
1350 FOR M=XE TO 168 STEP XE: PSET (70+M,164):A=4:DRAW "u=a;"
1360 NEXT M
1370 FOR D=XE/(XPI+1) TO 169 STEP XE/(XPI+1):PSET ((70+D),164):A=2:DRAW "u=a;":
NEXT D
1380 FOR Z=YE/(YPI+1) TO 128 STEP YE/(YPI+1):PSET (70,(164-Z)):A=1:DRAW "r=a;":
NEXT Z

```

```

1390 REM *marcaao dos números na escala dos yy*
1400 FOR Q=0 TO YP-1
1410 NY=Y0+Q*YD:PLY=LEN(STR$(NY)):LY=B-PLY
1420 LOCATE (21-Q*YE/8),LY : PRINT NY
1430 NEXT Q
1440 REM * marcaao dos numeros na escala dos xx *
1450 FOR P=0 TO XP-1
1460 NX=X0+P*XD
1470 IF NX<0 THEN LOCATE 23, (8+P*XE/8.100001) : PRINT NX:GOTO 1490
1480 LOCATE 22, (8+P*XE/8.100001): PRINT NX
1490 NEXT P
1500 REM * escrita das legendas nos eixos *
1510 LOCATE 4,4:PRINT Y$
1520 LOCATE 23, (33-LEN(X$)):PRINT X$
1530 GOTO 1820
1540 REM * tracado do grafico sem esquadria (dois eixos) *
1550 CLS: PX=8+(XE*(XP-1)*(0-X0)/(XT-X0))/8
1560 PY=22-(YE*(YP-1)*(0-Y0)/(YT-Y0))/4
1570 IF X0<0 AND XT>0 THEN PSET ((70+XE*(XP-1)*(0-X0)/(XT-X0)),36):A=128:DRAW
"d=a;"
1580 IF X0>=0 THEN PSET (70,36):A=128:DRAW "d=a;"
1590 IF Y0<0 AND YT>0 THEN PSET (70, (164-YE*(YP-1)*(0-Y0)/(YT-Y0))):A=168:DRAW
"r=a;"
1600 IF Y0>=0 THEN PSET (70,164):A=168:DRAW "r=a;"
1610 IF X0<0 GOTO 1630
1620 FOR C=YE TO 129 STEP YE:PSET ((70+XE*(XP-1)*(0-X0)/(XT-X0)),164-C):A=4:DRAW
"r=a;":NEXT C
1630 FOR D=XE TO 168 STEP XE:PSET (70+D, (160-YE*(YP-1)*(0-Y0)/(YT-Y0))):A=4:DRAW
"d=a;"
1640 NEXT D
1650 FOR M=XE/(XPI+1) TO 169 STEP XE/(XPI+1):PSET ((70+M), (162-YE*(YP-1)*(0-Y0)/(
YT-Y0))):A=2:DRAW "d=a;":NEXT M
1660 FOR Z=YE/(YPI+1) TO 129 STEP YE/(YPI+1):PSET ((70+XE*(XP-1)*(0-X0)/(XT-X0)
, (164-Z)):A=2:DRAW "r=a;":NEXT Z
1670 REM * marcaao dos numeros no eixo dos yy *
1680 FOR Q=0 TO YP-1
1690 NY=Y0+Q*YD:PLY=LEN (STR$(NY)):LY=PX-PLY
1700 LOCATE (21-Q*YE/8),LY:PRINT NY
1710 NEXT Q
1720 REM * marcaao dos numeros no eixo dos xx *
1730 FOR P=0 TO XP-1
1740 NX=X0+P*XD
1750 IF NX<0 THEN LOCATE 22, (8+P*XE/8) : PRINT NX :GOTO 1770
1760 LOCATE 22, (P*XE/8)+8 : PRINT NX
1770 NEXT P
1780 REM * escrita das legendas nos eixos *
1790 IF X0<0 THEN LOCATE 3, (4-X0):PRINT Y$:GOTO 1810
1800 LOCATE 3,4:PRINT Y$
1810 LOCATE 23, (36-LEN(X$)):PRINT X$
1820 FOR I=1 TO NDUR: READ DIA(I),R(I)
1830 X=DIA(I):Y=R(I)
1840 IF DIA(I)=J(I) THEN GOTO 1980
1850 IF MARCA=1 THEN GOTO 1910
1860 IF MARCA=2 THEN GOTO 1920

```



```

1870 IF MARCA=3 THEN GOTO 1940
1880 IF MARCA=4 THEN GOTO 1950
1890 IF MARCA=5 THEN GOTO 1960
1900 IF MARCA=6 THEN GOTO 1970
1910 PSET ((69+XE*(X-XD)*(XP-1)/(XT-XD)),(165-YE*(Y-YD)*(YP-1)/(YT-YD)):A=3:
DRAW "u=a;r=a;d=a;l=a;":GOTO 1980
1920 PSET ((69+XE*(X-XD)*(XP-1)/(XT-XD)),(165-YE*(Y-YD)*(YP-1)/(YT-YD)):A=3:
DRAW "u=a;r=a;d=a;l=a;":PSET ((70+XE*(X-XD)*(XP-1)/(XT-XD)),(165-YE*(Y-YD)*(YP-1)/(YT-YD)):A=2:
DRAW "u=a;r=a;d=a;l=a;":
1930 PSET ((71+XE*(X-XD)*(XP-1)/(XT-XD)),(165-YE*(Y-YD)*(YP-1)/(YT-YD)):A=1:
DRAW "u=a;r=a;d=a;l=a;":GOTO 1980
1940 CIRCLE (INT ((70+XE*(X-XD)*(XP-1)/(XT-XD))+.5),INT ((164-YE*(Y-YD)*(YP-1)/(YT-YD))+.5),2 :GOTO 1980
1950 CIRCLE (INT ((70+XE*(X-XD)*(XP-1)/(XT-XD))+.5),INT ((164-YE*(Y-YD)*(YP-1)/(YT-YD))+.5),2:
CIRCLE (INT ((70+XE*(X-XD)*(XP-1)/(XT-XD))+.5),INT ((164-YE*(Y-YD)*(YP-1)/(YT-YD))+.5),1:
GOTO 1980
1960 PSET ((68+XE*(X-XD)*(XP-1)/(XT-XD)),(164-YE*(Y-YD)*(YP-1)/(YT-YD)):A=4:B=2:
DRAW "r=a;h=b;g=b;":GOTO 1980
1970 PSET ((70+XE*(X-XD)*(XP-1)/(XT-XD)),(164-YE*(Y-YD)*(YP-1)/(YT-YD)):A=2:B=4:
DRAW "u=a;d=a;r=a;l=b;r=a;d=a;": GOTO 1980
1980 NEXT I
1990 GET(25,15)-(280,195),BOX%
2000 LOCATE 24,1 :INPUT "quer desenhar a curva (s/n) -",B$:IF B$="n" THEN GOTO 2390
2010 REM * tracado da curva da equacao Y=f(X) *
2020 S=(XT-XD)/100
2030 INPUT "A1=",A1: INPUT "B1=",B1
2040 INPUT "periodo de inducao ate ao ponto no. ",E
2050 IF E=0 THEN GOTO 2120
2060 CLS:PUT(25,15),BOX%
2070 FOR X=DIA(E) TO XT STEP S
2080 Y=A1*(1-EXP (-B1*(X-DIA(E))))
2090 PSET ((70+XE*(X-XD)*(XP-1)/(XT-XD)),(164-YE*(Y-YD)*(YP-1)/(YT-YD))
2100 NEXT X : GET(25,15)-(280,195),BX%
2110 GOTO 2170
2120 CLS:PUT(25,15),BOX%
2130 FOR X=0 TO XT STEP S
2140 Y=A1*(1-EXP (-B1*(X)))
2150 PSET ((70+XE*(X-XD)*(XP-1)/(XT-XD)),(164-YE*(Y-YD)*(YP-1)/(YT-YD)):NEXT X
2160 GET(25,15)-(280,195),BX%
2170 INPUT "quer calcular o desvio do ajuste (s/n) "; C$
2180 IF C$="n" THEN GOTO 2370
2190 REM * desvio do ajuste *
2200 S0=0: S1=0: RESTORE
2210 IF E=0 THEN GOTO 2290
2220 FOR I=E TO NDUR
2230 IF DIA(I)=J(I) THEN GOTO 2270
2240 S1=S1+R(I)
2250 X=DIA(I): Y=R(I)
2260 S0=S0+(Y-A1*(1-EXP (-B1*(X-DIA(E)))))*(Y-A1*(1-EXP (-B1*(X-DIA(E))))))
2270 NEXT I
2280 GOTO 2350
2290 FOR I=.5 TO NDUR
2300 IF DIA(I)=J(I) THEN GOTO 2340

```

```

2310 S1=S1+R(I)
2320 X=DIA(I):Y=R(I)
2330 SO=SO+(Y-A1*(1-EXP (-B1*(X))))*(Y-A1*(1-EXP (-B1*(X))))
2340 NEXT I
2350 ERRO=100*(SQR (SO/(NDUR-NEL)))*(NDUR-NEL)/S1
2360 CLS: PRINT "so=";SO:PRINT : PRINT "erro relativo medio =";ERRO;:PRINT "%"
2370 PRINT :INPUT "quer imprimir o grafico (s/n) - " , F$:IF F$<>"s" THEN GOTO 2
410
2380 CLS:PUT(25,15),BX%:LOCATE 24,1:INPUT " " ,Q$ : GOTO 2410
2390 INPUT "quer imprimir o grafico (s/n) - " , F$:IF F$<>"s" THEN GOTO 2410
2400 CLS:PUT(25,15),BOX%:LOCATE 24,1:INPUT " " ,Q$
2410 CLS: INPUT "pretende continuar (s/n) ";Q$ :IF Q$="n" THEN GOTO 4000 ELSE
RESTORE
2420 FOR I=1 TO NDUR:J(I)=0:NEXT I
2430 INPUT "pretende alterar a escala (s/n) "; A$ :IF A$="s" THEN GOTO 1070 ELSE
GOTO 2440
2440 INPUT "pretende eliminar pontos (s/n) "; B$ : IF B$="s" THEN GOTO 1110 ELSE
GOTO 1300
3000 DATA 0,0,1,1.71,2,4.05,3,3.43,4,2.48,5,5.63,6,5.07,7,5.58,8,4.51,9,5.38,10,
4.0,11,5.0,12,6.33,13,6.05,14,6.38,15,7.66,16,7.6,17,4.55,18,4.88
4000 END

```

```

2 REM * calculo da energia potencial de interacao placa/placa *
10 OPTION BASE 1
20 DEFDBL A-H,O-Z:DEFINT J-N:DEFSNG I
30 DIM H(100),VA(100),VR(100),V(100),VB(100)
40 FOR I=1 TO 100:H(I)=0:V(I)=0:VA(I)=0:VR(I)=0:NEXT I
50 Q%=STRING$(86,196):Q1%=STRING$(78,196):L=0
60 CLS: LOCATE 1,10 :INPUT "ensaio a pH = ",PH$:LOCATE 4,10
70 INPUT "pH controlado com - ",C$:LOCATE 7,10:INPUT "nº de dias - ",N$
80 LOCATE 10,10 : INPUT "inverso da espessura da dupla camada electrica, z = ",Z
82 LOCATE 13,10 : INPUT "constante de Hamaker, A = ",A
83 LOCATE 16,10 : INPUT "raio medio das particulas, R = ",R
84 LOCATE 19,10 : INPUT "potencial electrocinetico das particulas,P1 = ",P1
85 LOCATE 21,10 : INPUT "potencial electrocinetico da superficie,P2 = ",P2
90 LOCATE 23,10 : INPUT "dimetro de colisao, D = ",D
100 CLS:LOCATE 23,8:INPUT "valores inicial, final e passo de i ( h=i/10^10 ) : ",INIC,IFIM,IPASSO
110 LOCATE 23,1:FOR I=1 TO 76:PRINT " ";:NEXT I:PRINT
120 GOSUB 150:GOSUB 230
130 PRINT:LOCATE 23,15:INPUT "mais valores (s/n) ? ",W$
140 IF W$="s" THEN GOTO 100 ELSE GOTO 310
150 FOR I=INIC TO IFIM STEP IPASSO
160 L=L+1
170 H(L)=I/1E+10
180 VA(L)=-A/(37.68*(H(L)^2))
190 VR(L)=-7.08E-10*(EXP(-Z*H(L))*(P1^2+(P2)^2)-(2*P1*P2))*(1/(EXP(Z*H(L))-EXP(-Z*H(L))))
195 Y1=((A*(1E+30)*(D^2)*(1E+20)*(D^2)*(1E+20)*(D^2)*(1E+10))/150.72):Y2=R/((H(L)*1E+10)^8) : VB(L)=Y1*Y2
200 V(L)=VA(L)+VR(L)+VB(L)
210 NEXT I
220 RETURN
230 CLS:LOCATE 23,32:PRINT "ensaio a pH = ";PH$:PRINT TAB(2) Q1$
240 PRINT TAB(8) "h";TAB(23) "Va";TAB(40) "Vr";TAB(55) "Vb";TAB(72) "V"
250 PRINT TAB(7) "(m)";TAB(45) "(joule)":PRINT TAB(2) Q1$
260 FOR I=1 TO L
270 PRINT TAB(2) " ";:PRINT USING "##.###^" " ";H(I);VA(I);VR(I);VB(I);V(I)
280 NEXT I
290 PRINT
300 RETURN
310 CLS:LOCATE 5,25:INPUT "quer imprimir tabela (s/n) ? ",W$
320 IF W$<>"s" THEN GOTO 1000 ELSE LOCATE 10,30:INPUT "impressora pronta ?",W$
330 WIDTH LPRINT 132:LPRINT CHR$(15):LPRINT CHR$(27)+"1"+CHR$(25)
340 LPRINT TAB(40) "ensaio a pH = ";PH$:LPRINT TAB(7) Q$
350 LPRINT TAB(13) "H";TAB(30) "Va";TAB(49) "Vr";TAB(67) "Vb";TAB(86) "V"
360 LPRINT TAB(12) "(m)";TAB(46) "(joule)":LPRINT TAB(7) Q$
370 FOR I=1 TO L
380 LPRINT TAB(2) " ";:LPRINT USING " ##.###^" " ";H(I);VA(I);VR(I);VB(I);V(I)
390 NEXT I
400 LPRINT TAB(7) Q$
410 LPRINT TAB(8) " pH controlado com ";C$ ; ". Nº de dias do ensaio = ";N$
1000 END

```

```

2 REM * calculo da energia potencial de interacao esfera (carga const.)/placa (pot. const.)
10 OPTION BASE 1
20 DEFDBL A-H,O-Z:DEFINT J-N :DEFSNG I
30 DIM H(100),VA(100),VR(100),V(100),VB(100)
40 FOR I=1 TO 100:H(I)=0:V(I)=0:VA(I)=0:VR(I)=0:NEXT I
50 Q%=STRING$(86,196):Q1%=STRING$(78,196):L=0
60 CLS: LOCATE 1,10 :INPUT "ensaio a pH = ",PH$:LOCATE 4,10
70 INPUT "pH controlado com - ",C$:LOCATE 7,10:INPUT "nº de dias - ",N$
80 LOCATE 10,10 : INPUT "inverso da espessura da dupla camada electrica, z = ",Z
82 LOCATE 13,10 : INPUT "constante de Hamaker, A = ",A
83 LOCATE 16,10 : INPUT "raio medio das particulas, R = ",R
84 LOCATE 19,10 : INPUT "potencial electrocineticico das particulas,P1 = ",P1
85 LOCATE 21,10 : INPUT "potencial electrocineticico da superficie,P2 = ",P2
90 LOCATE 23,10 : INPUT "dimetro de colisao, D = ",D
100 CLS:LOCATE 23,8:INPUT "valores inicial, final e passo de i ( h=i/10^10 ) : ",INIC,IFIM,IPASSO
110 LOCATE 23,1:FOR I=1 TO 76:PRINT " ";:NEXT I:PRINT
120 GOSUB 150:GOSUB 230
130 PRINT:LOCATE 23,15:INPUT "mais valores (s/n) ? ",W$
140 IF W$="s" THEN GOTO 100 ELSE GOTO 310
150 FOR I=INIC TO IFIM STEP IPASSO
160 L=L+1
170 H(L)=I/1E+10
180 VA(L)=- (A*R)/(6*H(L))
190 VR(L)=7.08E-10*3.14*R*(2*P1*P2*(1.57-ATN((EXP(Z*H(L))-EXP(-Z*H(L)))/2))-((P2)^2-(P1)^2)*LOG(1+EXP(-2*Z*H(L))))
195 Y1=((A*(1E+30)*(D^2)*(1E+20)*(D^2)*(1E+20)*(D^2))/16B)+Y2=R/((H(L)*1E+10)^7) : VB(L)=Y1*Y2
200 V(L)=VA(L)+VR(L)+VB(L)
210 NEXT I
220 RETURN
230 CLS:LOCATE 23,32:PRINT "ensaio a pH = ";PH$:PRINT TAB(2) Q1$
240 PRINT TAB(8) "h";TAB(23) "Va";TAB(40) "Vr";TAB(55) "Vb";TAB(72) "V"
250 PRINT TAB(7) "(m)";TAB(45) "(joule)":PRINT TAB(2) Q1$
260 FOR I=1 TO L
270 PRINT TAB(2) " ";:PRINT USING "###.###^####" ;H(I);VA(I);VR(I);VB(I);V(I)
280 NEXT I
290 PRINT
300 RETURN
310 CLS:LOCATE 5,25:INPUT "quer imprimir tabela (s/n) ? ",W$
320 IF W$<>"s" THEN GOTO 1000 ELSE LOCATE 10,30:INPUT "impressora pronta ?",W$
330 WIDTH LPRINT 132:LPRINT CHR$(15):LPRINT CHR$(27)+"1"+CHR$(25)
340 LPRINT TAB(40) "ensaio a pH = ";PH$:LPRINT TAB(7) Q$
350 LPRINT TAB(13) "H";TAB(30) "Va";TAB(49) "Vr";TAB(67) "Vb";TAB(86) "V"
360 LPRINT TAB(12) "(m)";TAB(46) "(joule)":LPRINT TAB(7) Q$
370 FOR I=1 TO L
380 LPRINT TAB(2) " ";:LPRINT USING "###.###^####" ;H(I);VA(I);VR(I);VB(I);V(I)
390 NEXT I
400 LPRINT TAB(7) Q$
410 LPRINT TAB(8) " pH controlado com ";C$ ; ". Nº de dias do ensaio = ";N$
1000 END

```

```

2 REM # calculo da energia potencial de interacao esfera/esfera a pot. const. #
10 OPTION BASE 1
20 DEFDBL A-H,O-Z:DEFINT J-N :DEFSNG I
30 DIM H(100),VA(100),VR(100),V(100),VB(100)
40 FOR I=1 TO 100:H(I)=0:V(I)=0:VA(I)=0:VR(I)=0:NEXT I
50 Q#=STRING$(86,196):Q1#=STRING$(78,196):L=0
60 CLS: LOCATE 1,10 :INPUT "ensaio a pH = ",PH#:LOCATE 4,10
70 INPUT "pH controlado com - ",C#:LOCATE 7,10:INPUT "nº de dias - ",N#
80 LOCATE 10,10 : INPUT "inverso da espessura da dupla camada electrica, z = ",Z
82 LOCATE 13,10 : INPUT "constante de Hamaker, A = ",A
83 LOCATE 16,10 : INPUT "raio medio das particulas, R = ",R
84 LOCATE 19,10 : INPUT "potencial electrocinetico das particulas,P1 = ",P1
90 LOCATE 23,10 : INPUT "dimetro de colisao, D = ",D
100 CLS:LOCATE 23,8:INPUT "valores inicial, final e passo de i ( h=i/10^10 ) : ",INIC,IFIM,IPASSO
110 LOCATE 23,1:FOR I=1 TO 76:PRINT " ";:NEXT I:PRINT
120 GOSUB 150:GOSUB 230
130 PRINT:LOCATE 23,15:INPUT "mais valores (s/n) ? ",W#
140 IF W#="s" THEN GOTO 100 ELSE GOTO 310
150 FOR I=INIC TO IFIM STEP IPASSO
160 L=L+1
170 H(L)=I/1E+10
180 VA(L)=- (A#R)/(12#H(L))
190 VR(L)=(7.08E-10#3.14#R#(((P1+P2)^2)#LOG(1+EXP(-Z#H(L)))+(P1-P2)^2)#LOG(1-EXP(-Z#H(L))))/2
195 Y1=(A#(1E+30)#(D^2)#(1E+20)#(D^2)#(1E+20)#(D^2))/336:Y2=R/((H(L)#1E+10)^7) : VB(L)=Y1#Y2
200 V(L)=VA(L)+VR(L)+VB(L)
210 NEXT I
220 RETURN
230 CLS:LOCATE 23,32:PRINT "ensaio a pH = ";PH#:PRINT TAB(2) Q1#
240 PRINT TAB(8) "h";TAB(23) "Va";TAB(40) "Vr";TAB(55) "Vb";TAB(72) "V"
250 PRINT TAB(7) "(m)";TAB(45) "(joule)":PRINT TAB(2) Q1#
260 FOR I=1 TO L
270 PRINT TAB(2) " ";:PRINT USING "##.###^" " ";H(I);VA(I);VR(I);VB(I);V(I)
280 NEXT I
290 PRINT
300 RETURN
310 CLS:LOCATE 5,25:INPUT "quer imprimir tabela (s/n) ? ",W#
320 IF W#(">"s" THEN GOTO 1000 ELSE LOCATE 10,30:INPUT "impressora pronta ? ",W#
330 WIDTH LPRINT 132:LPRINT CHR$(15):LPRINT CHR$(27)+"1"+CHR$(25)
340 LPRINT TAB(40) "ensaio a pH = ";PH#:LPRINT TAB(7) Q#
350 LPRINT TAB(13) "h";TAB(30) "Va";TAB(49) "Vr";TAB(67) "Vb";TAB(86) "V"
360 LPRINT TAB(12) "(m)";TAB(46) "(joule)":LPRINT TAB(7) Q#
370 FOR I=1 TO L
380 LPRINT TAB(2) " ";:LPRINT USING " ##.###^" " ";H(I);VA(I);VR(I);VB(I);V(I)
390 NEXT I
400 LPRINT TAB(7) Q#
410 LPRINT TAB(8) " pH controlado com ";C# ; ". Nº de dias do ensaio = ";N#
1000 END

```

```

2 REM * calculo da energia potencial de interacao esfera/placa a potencial constante *
10 OPTION BASE 1
20 DEFDBL A-H,0-Z:DEFINT J-N :DEFSNG I
30 DIM H(100),VA(100),VR(100),V(100),VB(100)
40 FOR I=1 TO 100:H(I)=0:V(I)=0:VA(I)=0:VR(I)=0:NEXT I
50 Q%=STRING$(86,196):Q1%=STRING$(78,196):L=0
60 CLS: LOCATE 1,10 :INPUT "ensaio a pH = ",PH$:LOCATE 4,10
70 INPUT "pH controlado com - ",C$:LOCATE 7,10:INPUT "nº de dias - ",N$
80 LOCATE 10,10 : INPUT "inverso da espessura da dupla camada electrica, z = ",Z
82 LOCATE 13,10 : INPUT "constante de Hamaker, A = ",A
83 LOCATE 16,10 : INPUT "raio medio das particulas, R = ",R
84 LOCATE 19,10 : INPUT "potencial electrocinetico das particulas,P1 = ",P1
85 LOCATE 21,10 : INPUT "potencial electrocinetico da superficie,P2 = ",P2
90 LOCATE 23,10 : INPUT "dimetro de colisao, D = ",D
100 CLS:LOCATE 23,8:INPUT "valores inicial, final e passo de i ( h=i/10^10 ) : ",INIC,IFIM,IPASSO
110 LOCATE 23,1:FOR I=1 TO 76:PRINT " ":NEXT I:PRINT
120 GOSUB 150:GOSUB 230
130 PRINT:LOCATE 23,15:INPUT "mais valores (s/n) ? ",W$
140 IF W$="s" THEN GOTO 100 ELSE GOTO 310
150 FOR I=INIC TO IFIM STEP IPASSO
160 L=L+1
170 H(L)=I/1E+10
180 VA(L)=- (A*R)/(6*H(L))
190 VR(L)=7.08E-10*3.14*R*((P1+P2)^2)*LOG(1+EXP(-Z*H(L)))+(P1-P2)^2*LOG(1-EXP(-Z*H(L)))
195 Y1=((A*(1E+30)*(D^2)*(1E+20)*(D^2)*(1E+20)*(D^2))/168):Y2=R/((H(L)*1E+10)^7) : VB(L)=Y1*Y2
200 V(L)=VA(L)+VR(L)+VB(L)
210 NEXT I
220 RETURN
230 CLS:LOCATE 23,32:PRINT "ensaio a pH = ";PH$:PRINT TAB(2) Q1$
240 PRINT TAB(8) "h";TAB(23) "Va";TAB(40) "Vr";TAB(55) "Vb";TAB(72) "V"
250 PRINT TAB(7) "(m)";TAB(45) "(joule)";PRINT TAB(2) Q1$
260 FOR I=1 TO L
270 PRINT TAB(2) " ";:PRINT USING "##.###^" " ";H(I);VA(I);VR(I);VB(I);V(I)
280 NEXT I
290 PRINT
300 RETURN
310 CLS:LOCATE 5,25:INPUT "quer imprimir tabela (s/n) ? ",W$
320 IF W$<>"s" THEN GOTO 1000 ELSE LOCATE 10,30:INPUT "impressora pronta ? ",W$
330 WIDTH LPRINT 132:LPRINT CHR$(15):LPRINT CHR$(27)+"1"+CHR$(25)
340 LPRINT TAB(40) "ensaio a pH = ";PH$:LPRINT TAB(7) Q$
350 LPRINT TAB(13) "H";TAB(30) "Va";TAB(49) "Vr";TAB(67) "Vb";TAB(86) "V"
360 LPRINT TAB(12) "(m)";TAB(46) "(joule)";LPRINT TAB(7) Q$
370 FOR I=1 TO L
380 LPRINT TAB(2) " ";:LPRINT USING " ##.###^" " ";H(I);VA(I);VR(I);VB(I);V(I)
390 NEXT I
400 LPRINT TAB(7) Q$
410 LPRINT TAB(8) " pH controlado com ";C$ ; ". Nº de dias do ensaio = ";N$
1000 END

```

```

2 REM # calculo da energia potencial de interacao esfera/placa a carga const. #
10 OPTION BASE 1
20 DEFDBL A-H,0-Z:DEFINT J-N :DEFSNG I
30 DIM H(100),VA(100),VR(100),V(100),VB(100)
40 FOR I=1 TO 100:H(I)=0:V(I)=0:VA(I)=0:VR(I)=0:NEXT I
50 Q%=STRING$(86,196):Q1%=STRING$(78,196):L=0
60 CLS: LOCATE 1,10 :INPUT "ensaio a pH = ",PH$:LOCATE 4,10
70 INPUT "pH controlado com - ",C$:LOCATE 7,10:INPUT "nº de dias - ",N$
80 LOCATE 10,10 : INPUT "inverso da espessura da dupla camada electrica, z = ",Z
82 LOCATE 13,10 : INPUT "constante de Hamaker, A = ",A
83 LOCATE 16,10 : INPUT "raio medio das partículas, R = ",R
84 LOCATE 19,10 : INPUT "potencial electrocinético das partículas,P1 = ",P1
85 LOCATE 21,10 : INPUT "potencial electrocinético da superfície,P2 = ",P2
90 LOCATE 23,10 : INPUT "dimetro de colisao, D = ",D
100 CLS:LOCATE 23,8:INPUT "valores inicial, final e passo de i ( h=i/10^10 ) : ",INIC,IFIM,IPASSO
110 LOCATE 23,1:FOR I=1 TO 76:PRINT " ";:NEXT I:PRINT
120 GOSUB 150:GOSUB 230
130 PRINT:LOCATE 23,15:INPUT "mais valores (s/n) ? ",W$
140 IF W$="s" THEN GOTO 100 ELSE GOTO 310
150 FOR I=INIC TO IFIM STEP IPASSO
160 L=L+1
170 H(L)=I/1E+10
180 VA(L)=- (A*R)/(6*H(L))
190 VR(L)=-7.08E-10*3.14*R*((P1+P2)^2)*LOG(1-EXP(-Z*H(L)))+(P1-P2)^2*LOG(1+EXP(-Z*H(L)))
195 Y1=((A*(1E+30)*(D^2)*(1E+20)*(D^2)*(1E+20)*(D^2))/168):Y2=R/((H(L)*1E+10)^7) : VB(L)=Y1*Y2
200 V(L)=VA(L)+VR(L)+VB(L)
210 NEXT I
220 RETURN
230 CLS:LOCATE 23,32:PRINT "ensaio a pH = ";PH$:PRINT TAB(2) Q1$
240 PRINT TAB(8) "h";TAB(23) "Va";TAB(40) "Vr";TAB(55) "Vb";TAB(72) "V"
250 PRINT TAB(7) "(m)";TAB(45) "(joule)":PRINT TAB(2) Q1$
260 FOR I=1 TO L
270 PRINT TAB(2) " ";:PRINT USING "##.###^" ;H(I);VA(I);VR(I);VB(I);V(I)
280 NEXT I
290 PRINT
300 RETURN
310 CLS:LOCATE 5,25:INPUT "quer imprimir tabela (s/n) ? ",W$
320 IF W$<>"s" THEN GOTO 1000 ELSE LOCATE 10,30:INPUT "impressora pronta ?",W$
330 WIDTH LPRINT 132:LPRINT CHR$(15):LPRINT CHR$(27)+"1"+CHR$(25)
340 LPRINT TAB(40) "ensaio a pH = ";PH$:LPRINT TAB(7) Q$
350 LPRINT TAB(13) "H";TAB(30) "Va";TAB(49) "Vr";TAB(67) "Vb";TAB(86) "V"
360 LPRINT TAB(12) "(m)";TAB(46) "(joule)":LPRINT TAB(7) Q$
370 FOR I=1 TO L
380 LPRINT TAB(2) " ";:LPRINT USING " ##.###^" ;H(I);VA(I);VR(I);VB(I);V(I)
390 NEXT I
400 LPRINT TAB(7) Q$
410 LPRINT TAB(8) " pH controlado com ";C$ ; ". Nº de dias do ensaio = ";N$
1000 END

```

```

2 REM * calculo da força de interacção esfera/placa a pot. const. *
10 OPTION BASE 1
20 DEFDBL A-H,D-Z:DEFINT J-N:DEFSNG I
30 DIM H(100),VA(100),VR(100),V(100),VB(100)
40 FOR I=1 TO 100:H(I)=0:V(I)=0:VA(I)=0:VR(I)=0:NEXT I
50 Q$=STRING$(86,196):Q1$=STRING$(78,196):L=0
60 CLS:LOCATE 1,10:INPUT "ensaio a pH = ",PH$:LOCATE 4,10
70 INPUT "pH controlado com - ",C$:LOCATE 7,10:INPUT "nº de dias - ",N$
80 LOCATE 10,10:INPUT "inverso da espessura da dupla camada electrica, z = ",Z
82 LOCATE 13,10:INPUT "constante de Hamaker, A = ",A
83 LOCATE 16,10:INPUT "raio medio das particulas, R = ",R
84 LOCATE 19,10:INPUT "potencial electrocinetico das particulas,P1 = ",P1
85 LOCATE 21,10:INPUT "potencial electrocinetico da superficie,P2 = ",P2
90 LOCATE 23,10:INPUT "dimetro de colisao, D = ",D
100 CLS:LOCATE 23,8:INPUT "valores inicial, final e passo de i ( h=i/10^10 ): ",INIC,IFIM,IPASSO
110 LOCATE 23,1:FOR I=1 TO 76:PRINT " ";:NEXT I:PRINT
120 GOSUB 150:GOSUB 230
130 PRINT:LOCATE 23,15:INPUT "mais valores (s/n) ? ",W$
140 IF W$="s" THEN GOTO 100 ELSE GOTO 310
150 FOR I=INIC TO IFIM STEP IPASSO
160 L=L+1
170 H(L)=I/1E+10
180 VA(L)=- (A*R)/(6*(H(L))^2)
190 VR(L)=7.08E-10*3.14*R*Z*EXP(-Z*H(L))*(((P1+P2)^2)/LOG(1+EXP(-Z*H(L)))-((P1-P2)^2)/LOG(1-EXP(-Z*H(L))))
195 Y1=(A*(1E+30)*(D^2)*(1E+20)*(D^2)*(1E+20)*(D^2))/24:Y2=R/((H(L)*1E+10)^8):VB(L)=Y1*Y2
200 V(L)=VA(L)+VR(L)+VB(L)
210 NEXT I
220 RETURN
230 CLS:LOCATE 23,32:PRINT "ensaio a pH = ";PH$:PRINT TAB(2) Q1$
240 PRINT TAB(8) "h";TAB(23) "Va";TAB(40) "Vr";TAB(55) "Vb";TAB(72) "V"
250 PRINT TAB(7) "(m)";TAB(45) "(joule)":PRINT TAB(2) Q1$
260 FOR I=1 TO L
270 PRINT TAB(2) " ";:PRINT USING "##.###^~^~" ";H(I);VA(I);VR(I);VB(I);V(I)
280 NEXT I
290 PRINT
300 RETURN
310 CLS:LOCATE 5,25:INPUT "quer imprimir tabela (s/n) ? ",W$
320 IF W$(">")"s" THEN GOTO 1000 ELSE LOCATE 10,30:INPUT "impressora pronta ? ",W$
330 WIDTH LPRINT 132:LPRINT CHR$(15):LPRINT CHR$(27)+"1"+CHR$(25)
340 LPRINT TAB(40) "ensaio a pH = ";PH$:LPRINT TAB(7) Q$
350 LPRINT TAB(13) "H";TAB(30) "Va";TAB(49) "Vr";TAB(67) "Vb";TAB(86) "V"
360 LPRINT TAB(12) "(m)";TAB(46) "(joule)":LPRINT TAB(7) Q$
370 FOR I=1 TO L
380 LPRINT TAB(2) " ";:LPRINT USING " ##.###^~^~ " ";H(I);VA(I);VR(I);VB(I);V(I)
390 NEXT I
400 LPRINT TAB(7) Q$
410 LPRINT TAB(8) " pH controlado com ";C$ ; ". Nº de dias do ensaio = ";N$
1000 END

```