

CAPÍTULO 27 – MEDIDA DA TENSÃO SUPERFICIAL

José Aurélio Medeiros da Luz

Engenheiro de Minas/UFOP, Mestre e Doutor em
Tecnologia Mineral/UFMG
Professor Adjunto do Departamento de
Engenharia de Minas, Escola de Minas/UFOP

Rosa Malena Fernandes Lima

Engenheira de Minas/UFOP, Mestre e Doutora em
Tecnologia Mineral/UFMG
Professora Adjunta do Departamento de
Engenharia de Minas, Escola de Minas/UFOP

1. INTRODUÇÃO

Quando duas fases distintas são colocadas em contato físico, as propriedades da zona fronteira entre elas dependem do grau de afinidade termodinâmica entre tais fases. Mesmo no caso de fases com pouca afinidade mútua ou "imiscíveis", essa região de fronteira não é uma superfície de descontinuidade tal que se tenha, no equilíbrio, de um lado, uma região com propriedades da fase α e, de outro lado, outra com propriedades idênticas a da fase β (Figura 1).

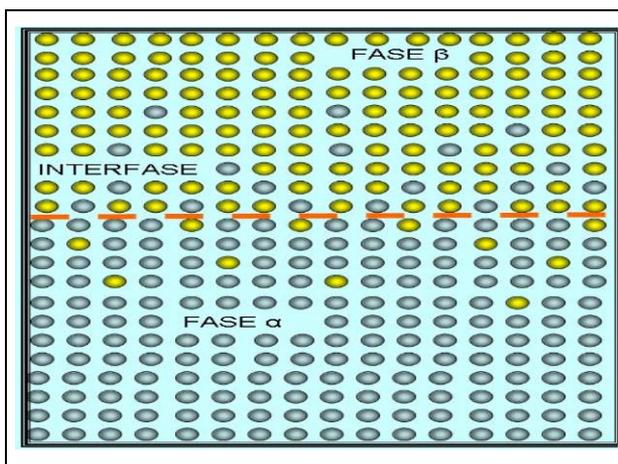


Figura 1 – Representação esquemática de um sistema binário de fases praticamente imiscíveis, visualizando-se a transição das propriedades da fase α para a fase β (e vice-versa); o tracejado representa a idealização da interfase, dita interface.

Em um experimento hipotético, se uma linha reta é admitida, tal que seja normal à superfície média de separação matematicamente idealizada, medidas (de precisão absoluta, por hipótese) de uma dada propriedade ao longo dessa normal indicarão um gradiente pelo qual haverá a transição de valores dessa propriedade, daquele da fase α para o da fase β , e não a variação abrupta de um valor para outro na interseção dessa normal com a superfície média. O termo gradiente médio foi usado por causa da hipótese subjacente de um "continuum" no espaço, quando na realidade há descontinuidades em decorrência da natureza atômica da matéria (Luz, 1996).

A rigor, portanto, não há fases completamente imiscíveis, já que haverá sempre, em maior ou menor grau, essa região de transição, embora macroscopicamente possa ser idealizada como superfície. Tal região tridimensional de fronteira é chamada interfase, segundo nomenclatura de Rabockai (1979). Usualmente, entretanto, esse conceito é substituído por sua idealização bidimensional, dita interface.

Os átomos e moléculas de cada fase sofrem atração mútua em decorrência das forças de dispersão de London - van der Waals. Com isso, as partículas (moléculas ou íons) na interfase estão sujeitas a um desbalanceamento provocada por essas forças, já que só sofrem atração com resultante em direção ao baricentro do sistema; desde que a outra fase (fase α) não contribua de maneira equivalente (ou superequivalente) para as interações de van der Waals, uma vez que tais forças não são exclusivas de átomos e/ou moléculas semelhantes. A Figura 2 ilustra esquematicamente a situação.

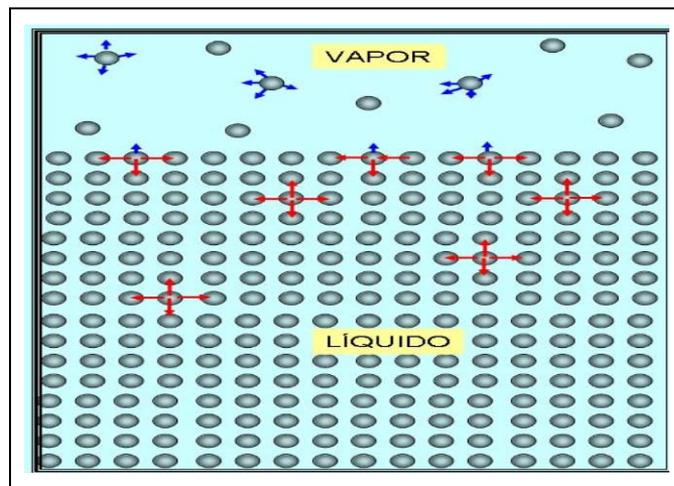


Figura 2 – Representação esquemática de um líquido em equilíbrio com seu vapor em sistema hermético, mostrando o desbalanceamento de forças atrativas na interface (ao contrário do que ocorre no seio das fases), o que leva ao surgimento da tensão superficial.

O resultado dessa configuração é a contração da matéria dessa fase α até que as forças elásticas criadas anulem a resultante das forças de London-van

der Waals. Desse modo, haverá uma espécie de película elástica estirada na região da interface. A energia necessária para o seu estiramento elementar em condição isotérmica reversível de quase-equilíbrio é uma energia interfacial específica, conseqüência da existência de forças intermoleculares (Borsato *et al.*, 2004). Ela é dimensionalmente expressa por energia sobre área (J/m^2), o que é equivalente à força por deslocamento (N/m), sendo o termo tensão interfacial (γ) mais usado. A tendência à contração é responsável pela forma esférica de gotículas de líquido livre.

Deve-se ressaltar que, a rigor, essa energia específica associada à extensão de uma superfície já existente pode diferir da energia livre interfacial específica (σ) de geração de uma superfície nova, dada pela equação de Gibbs. A mobilidade das partículas no seio de fluidos ideais possui três graus de liberdade, isto é: elas podem se mover, sem maior esforço, para qualquer das três direções do espaço, ao contrário dos sólidos, nos quais as partículas vibram “presas” à sua posição média no retículo, consumindo energia para se deslocarem permanentemente dessa posição de equilíbrio. Assim, nos fluidos ideais, os valores numéricos da tensão interfacial (γ) e da energia livre interfacial específica (σ) são coincidentes ($\sigma = \gamma$).

Entretanto, para os sólidos, pode haver expansão isotérmica reversível da interface sem migração das partículas (átomos e/ou moléculas) do seio do corpo para a região da interface. Em tal caso, após a expansão, o espaçamento entre as partículas na interface terá aumentado proporcionalmente, ao contrário do que ocorre no fluido no qual a expansão da superfície é conseguida graças ao aporte de novas partículas à interface na medida em que expansão da película progride, mantendo-se o espaçamento constante. Para os sólidos, portanto: $\sigma \neq \gamma$.

Quando as duas fases em contato são um líquido e um gás ou vapor, a interfase é usualmente referida como *superfície* e os termos, correspondentemente, passam a: tensão superficial e energia livre superficial específica.

Em função dos estados de agregação da matéria, as interfases e, conseqüentemente, as interfaces se classificam em: líquido/gás; líquido/líquido; líquido/sólido; sólido/gás; e sólido/sólido.

2. TENSÃO SUPERFICIAL DE SUBSTÂNCIAS PURAS

A tensão superficial (γ) pode ser definida como o trabalho para aumentar a superfície em uma unidade de área por um processo isotérmico e reversível. Cabe ressaltar aqui a existência de tensão interfacial entre quatro diferentes pares de fases: líquido/vapor, sólido/vapor, líquido/sólido e líquido/líquido. No Quadro 1 estão apresentados valores de tensões superficiais da água e de diversos líquidos (interface líquido/gás) e interfaciais da água com diversos líquidos (interface líquido/líquido).

Como pode ser observado pelo Quadro 1, a tensão interfacial de um líquido em contato com outro líquido possui valor intermediário entre as tensões superficiais dos dois líquidos.

Quadro 1 – Tensões superficiais e interfaciais de diversos líquidos e em sistema líquido/água a 20° C (mNm⁻¹).

| Líquido | γ_o | γ_i | Líquido | γ_o | γ_i |
|------------------|------------|------------|-----------|------------|------------|
| Água | 72,75 | 0,0 | Etanol | 22,3 | - |
| Benzeno | 28,88 | 35,0 | n-octanol | 27,5 | 8,5 |
| Áci. acético | 27,6 | - | n-Hexano | 18,4 | 51,1 |
| Acetona | 23,7 | - | n-Octano | 21,8 | 50,8 |
| CCl ₄ | 26,8 | 45,1 | Mercúrio | 485 | 375 |

Fonte: (Shaw, 1975).

A expressão geral que relaciona a tensão superficial (γ) com a energia livre e entropia para uma interação isotérmica na interface (volume interfacial nulo: $V = 0$), integrada a γ e μ_i constantes é dada pela fórmula abaixo (Rabockai, 1979):

$$G = \gamma \cdot A + \sum_{i=1}^n \mu_i n_i \quad [1]$$

onde:

G energia livre do sistema (J);

n_i número de moles da espécie i;

μ_i potencial químico da espécie i (J/kmol);

- γ tensão interfacial ou energia livre interfacial específica (J/m²);
 A área superficial do sistema (m²).

A equação de Gibbs é dada pela expressão da Equação [2].

$$d\mu = -\sum_{i=1}^n \frac{n_i}{A} d\mu_i = -\sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i \quad [2]$$

A concentração interfacial (excesso interfacial) ou adsorção, que é obtida através da equação de Gibbs, é dada por:

$$\Gamma = \frac{n_i}{A} \quad [3]$$

Como se deduz da equação de Gibbs, mudanças no valor do excesso interfacial de uma espécie levam a mudanças na tensão interfacial de um líquido. O seu sinal negativo mostra que o aumento do montante de adsorção leva à diminuição do valor da tensão interfacial. Agentes interfacialmente ativos ou surfatantes, portanto, diminuem a tensão interfacial do solvente.

Para um solvente puro, resulta:

$$\bullet = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,i} \quad [4]$$

Tanto a temperatura quanto a pressão têm influência sobre a tensão superficial. Existem diversas equações empíricas que relacionam a variação da tensão superficial com a temperatura. Uma das equações mais satisfatórias é a equação de Ramsay e Shields (Shaw, 1975):

$$\gamma \cdot \left(\frac{M \cdot x}{\rho} \right)^{\frac{2}{3}} = K \cdot (T_c - 6) \quad [5]$$

onde:

- M massa molecular do líquido (kg);
 X grau de associação do líquido;

T_c temperatura crítica (K);

K constante;

ρ massa específica do líquido (kgxm^3).

No Quadro 2 está apresentada a tensão superficial da água a diferentes valores de temperatura. Como se pode observar, há um decréscimo da tensão superficial com o aumento da temperatura.

Quadro 2 – Tensão superficial da água a diversos valores de temperatura.

| T (°C) | $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ (mN.m ⁻¹) | T (°C) | $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ (mN.m ⁻¹) |
|--------|---|--------|---|
| 0 | 75,6 | 60 | 66,18 |
| 20 | 72,75 | 80 | 62,6 |
| 40 | 69,56 | | |

Fonte: Rabockai, 1979

Medidas acuradas da tensão superficial de água pura em várias temperaturas permitem o estabelecimento de equações empíricas, como a de Gross-Young-Harkins, dada com unidades expressas no SI, por Becher (1972):

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 7,568 \cdot 10^{-2} - 1,38 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta T - 3,56 \cdot 10^{-7} \cdot \Delta T^2 + 4,7 \cdot 10^{-10} \cdot \Delta T^3 \quad [6]$$

onde:

$$\Delta T = T - 273,15$$

A expressão anterior permite a calibragem de sistemas experimentais com água pura.

Em geral, interface (não necessariamente em equilíbrio) pode ser idealizada por superfície polida arbitrária no espaço tridimensional. A tensão interfacial tenderá a minimizar a energia interfacial do sistema, o que significa minimizar a área e, por conseguinte, tentar planificar a interface. Se uma interface curva estiver em equilíbrio mecânico, deverá haver uma diferença de pressão através da mesma que contraponha tal tendência. O trabalho

realizado pela pressão (Δp) deve ser igual à variação de energia livre interfacial sofrida pela película (desconsiderando efeitos gravitacionais, e outros). Para interfaces curvas, a pressão (Δp) é dada pela equação de Young-Laplace (Hiemenz, 1977):

$$\Delta p = \gamma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad [7]$$

onde:

Δp diferença de pressão através da interface (Pa);

R_1 primeiro raio principal de curvatura da superfície (m);

R_2 segundo raio principal de curvatura, em plano ortogonal ao que contém R_1 (m);

γ tensão interfacial (superficial, para interface líquido/gás) (J/m²)

Para superfícies esféricas: $R_1 = R_2 = R$ e $\Delta p = 2\gamma_0/R$; para cilindros: $R_1 = \infty$ e, assim, $\Delta p = \gamma_0/R_2$; para superfície plana: $R_1 = R_2 = \infty$, com $\Delta p = 0$.

É de notar, como o faz Hiemenz (1977), que a condição $\Delta p = 0$ não acarreta necessariamente uma superfície plana. Uma outra alternativa é $R_1 = -R_2$, ou seja, superfícies com curvatura negativa (tipo sela), muitas das quais podem ser visualizadas em películas de sabão vinculadas a armações de arame.

Existem substâncias (álcoois, ácidos carboxílicos, etc.) que levam à diminuição de tensão superficial de soluções aquosas, pelo fato de serem constituídas por moléculas contendo uma parte polar, a qual tem afinidade com a água, e uma parte apolar (cadeia hidrocarbônica), a qual não tem afinidade com a água. Logo, essas moléculas se arranjam na solução de tal sorte que a cabeça polar fica voltada para o meio aquoso e a parte apolar fica voltada para o ar (apolar): são os agentes tensoativos. Os agentes tensoativos tendem a se adsorverem na interface líquido/gás, diminuindo, dessa forma, a tensão superficial da água (Borsato *et al.*, 2004). O sinal negativo da equação de Gibbs – Equação 2 – indica precisamente esse fato: à medida que a absorção aumenta, diminui a tensão interfacial, a menos que haja a formação de agregados micelares no seio da solução.

No caso de sais inorgânicos ocorre o inverso do que ocorre com os agentes tensoativos, devido à forte interação entre íon-dipolo, aumentando, desta forma, a tensão interfacial.

3. CAPILARIDADE

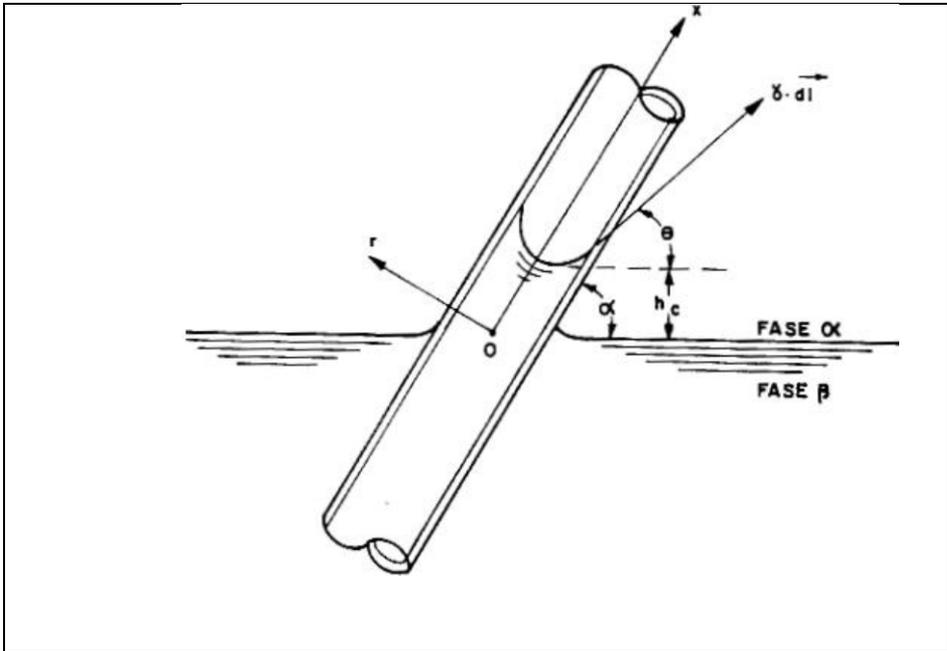
Uma das manifestações da tensão interfacial é a capilaridade, ou os fenômenos da ascensão ou depressão capilar. Um tubo capilar (ou duas placas muito próximas) parcialmente imerso em um líquido mostrará uma elevação ou uma depressão da superfície do líquido em seu interior conforme a afinidade do material do tubo com o líquido, em última análise: da intensidade das interações entre as espécies.

Em campo gravitacional, fazendo-se um tubo capilar cruzar uma interface de equilíbrio de duas fases fluidas α e β (com a fase β líquida), de modo que fique parcialmente imerso em cada uma das fases, conforme mostram as Figuras 3 e 4, ocorrerá movimento dos fluidos até o alcance de novo equilíbrio, dado pelo balanço das forças capilares e gravitacionais. Tomando o fluido inferior β como referência, a ascensão ou depressão capilar, após o equilíbrio, é dada por:

$$h_c = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{r_c \cdot \Delta \rho \cdot g} \quad [8]$$

onde:

- γ tensão superficial (N/m, equivalente a J/m²);
- r_c raio do tubo capilar (m);
- θ ângulo de contato (radiano);
- $\Delta \rho$ diferença entre as massas específicas dos fluidos α e β (kg/m³);
- g aceleração gravitacional (m/s²).
- ρ massa específica do líquido, fase β , (kgxm³).



Fonte: Luz, 1996

Figura 3 – Configuração de um tubo capilar com inclinação α , atravessando uma interface α/β . O ângulo de contato (θ) é agudo, indicando molhabilidade e, portanto, ascensão. O infinitésimo dl refere-se ao perímetro molhado.

O sinal de $\cos\theta$, na Equação 8 determina se a interface subirá ou descera ($h_c < 0$) dentro do tubo. O ângulo de contato é uma inferência da afinidade entre as fases: quanto menor, maior a afinidade entre a fase α_1 e β em relação àquela entre a fase α_1 e α . A fase α_1 , aqui, refere-se ao material do tubo capilar. Com valor $\theta = \pi/2$, a fase α_1 possui a mesma afinidade em relação a α e β ; com θ maior que $\pi/2$ a fase α_1 é mais afim a α . Geralmente, α se refere ao ar, e a interface recebe o nome de superfície. A Equação 8 refere-se ao equilíbrio. Antes disso, os fluidos, geralmente, estão em movimento, o qual pode ser descrito pelas equações de Navier-Stokes adequadamente ajustadas.

4. MEDIDA DE TENSÃO SUPERFICIAL

Existem vários métodos para a determinação de tensão superficial, que podem ser estáticos, como ascensão capilar, da gota pendente ou cadente, pressão máxima de bolha, bolha ou gota séssil, ou dinâmicos, como o método do anel, da placa de Wilhelmy, métodos a partir de oscilações superficiais em reservatórios e da evolução da seção transversal de jatos livres (jato oscilante). Aqui serão descritos apenas os métodos da ascensão capilar, da placa de Wilhelmy e do peso da gota cadente e o método do anel pelo fato de serem bastante simples.

Método da Ascensão Capilar

Usado criteriosamente, é um dos métodos mais precisos para determinação de tensão superficial, embora não tenha a mesma acurácia para medida de tensão interfacial (entre líquidos).

Para um tubo capilar de diâmetro suficientemente fino e verticalmente disposto (Figura 4), o menisco torna-se esférico, pela ação conjugada da gravidade e da adesão capilar. A tensão superficial pode ser calculada pela equação abaixo:

$$\gamma = \frac{r_c \cdot h_c \cdot \rho \cdot g}{2 \cdot \cos \theta} \quad [9]$$

A massa de líquido no menisco é desprezível para tubos suficientemente estreitos (Becher, 1972) e, portanto, a altura deve ser medida da superfície do líquido no reservatório até a face inferior do menisco.

Quanto ao raio efetivo do capilar, deve-se levar em conta a molhabilidade das paredes em relação ao fluido. Usualmente é fabricado de vidro (hidrofílico). Se o líquido molha o capilar, o raio efetivo a se colocar na fórmula deve ser o diâmetro externo (diâmetro mais duas vezes a espessura da parede). Para líquido que não molha o capilar, o diâmetro efetivo deverá ser o interno.

A determinação acurada do diâmetro interno pode ser feita utilizando-se mercúrio, por ser líquido de grande massa específica ($\rho_{\text{Hg}} = 13.595 \text{ kg/m}^3$), permitindo, desse modo, a pesagem de pequenos volumes correspondentes à

coluna dentro do capilar (Rangel, 2006). Ao se estabelecer o contacto do capilar com uma gota de mercúrio, o mesmo se introduz formando um volume correspondente a um cilindro com as extremidades hemisféricas. Pesa-se a coluna líquida (massa líquida: m_{Hg}) e, com paquímetro, o seu comprimento total, H . O volume, referindo-se a um cilindro de altura ($H=2r_c$) e uma esfera (dois hemisférios) de volume $4\pi r_c^3/3$, permite o cálculo do raio interno a partir da equação implícita:

$$V_{Hg} = \rho \cdot m_{Hg} = \pi \cdot r_c^2 \cdot (H - 2 \cdot r_c) + \frac{4 \cdot \pi \cdot r_c^3}{3} \quad [10]$$

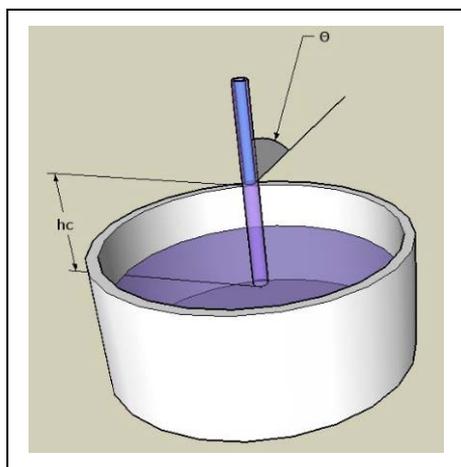


Figura 4 – Configuração de um tubo capilar vertical atravessando uma interface líquido/gás.

De todas as precauções para a acurácia da determinação, Becher (1972) ressalta a prévia limpeza do capilar, citando Harkins e Humprey, que preconizam a submissão do capilar a vapor quente antes de seu uso.

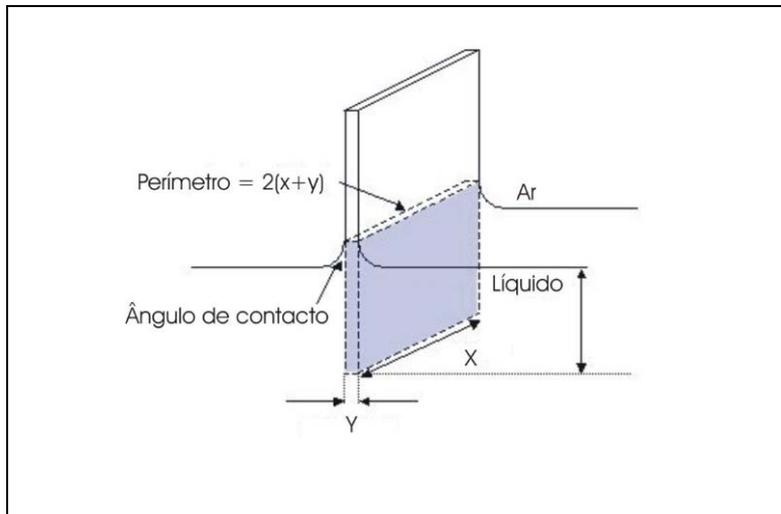
Método da Lâmina de Wilhelmy

Na Figura 5 está apresentada uma pequena placa de perímetro conhecido, suspensa do braço de uma balança e mergulhada no líquido. O recipiente, então, vai sendo gradativamente abaixado até o desligamento da placa do líquido em que a mesma está imersa. Nesse momento anota-se o valor do peso de destacamento, P_{des} . Considerando o ângulo de contato nulo

para uma placa de comprimento x , largura y e peso P , a tensão superficial pode ser calculada de acordo com a equação abaixo:

$$\gamma = \frac{P_{\text{des}} - P}{2 \cdot (x + y)} \quad [11]$$

O material da placa pode ser de mica, lamínula de microscópio ou platina recoberta por areia fina. Como o método depende do perímetro e não propriamente das dimensões x e y , pode induzir a erros em caso de imperfeições da placa. Correção devida ao empuxo arquimediano na equação somente é necessária quando se estiver determinando a tensão interfacial entre dois líquidos (Becher, 1972).



Fonte: Shaw, 1975

Figura 5 – Método do desprendimento da placa de Wilhelmy.

Método do Peso da Gota ou Método da Gota Cadente

Proposta inicialmente por Tate (1864) e posteriormente melhorada por Harkins e Brown (*apud* Shaw, 1975) e Padday (*apud* Hiemenz, 1977), entre vários outros pesquisadores. Neste método pesa-se um certo número de gotas que tenham caído de um tubo capilar de raio conhecido e de eixo vertical. Usualmente usa-se um estalagmômetro para tais ensaios, mas um aparato

simplificado, como mostrado na Figura 6, pode ser usado para líquidos de baixa volatilidade.

Considerando-se um fluxo de gotejamento tão pequeno que se possam desprezar as forças inerciais do sistema, o peso máximo alcançado pela gota pendente é aquele em que há o equilíbrio entre a força gravitacional e a componente vertical das forças de sustentação devidas à adesão e coesão molecular. Nessa circunstância, vale a seguinte equação:

$$\gamma = \frac{\phi_{go} \cdot m_{go} \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot r_c} \quad [12]$$

onde:

ϕ_{go} fator de correção morfológico, função da razão: V_{go} / r_c^3 , na qual, V_{go} é o volume médio da gota (m_{go}/ρ) (m^3);

m_{go} massa média da gota [kg];

g aceleração gravitacional (9,807) (m/s^2);

r_c raio capilar efetivo (m);

O fator de correção morfológico deve-se tanto ao formato não esférico das gotas (as quais tendem a forma piriforme) quanto à ocorrência de gotículas satélites, que podem se desprender após a gota se destacar da ponta do tubo capilar. O raio capilar efetivo refere-se ao raio da seção líquida no ponto de suspensão. Isto significa que, para tubos capilares liofóbicos (não molháveis pelo líquido), é o raio interno do mesmo.

A partir da determinação empírica de ϕ_{go} , feita por Harkins e Brown, disponível em Shaw (1975) e, com mais detalhe, em Becher (1972), uma equação foi pesquisada por análise matemática, utilizando-se técnica de ajuste não linear de curvas por mínimos quadrados (disponível no programa *Easypplot*). A seguinte equação foi obtida pelos presentes autores:

$$\phi_{go} = \frac{aF^4 + bF^3 + cF^2 + dF + e}{F} \quad [13]$$

onde:

$$F = \ln \left[\ln \left(\frac{V_{go}}{r_c^3} \right) \right] + 2,28,$$

cujos coeficientes da regressão são:

$$a = 0,0665262; b = -0,3715385; c = 0,6170409; d = -0,1155491; e = 0,0677903.$$

O coeficiente de aceleração foi de 99,25% e o desvio máximo de 0,004. Note-se também que r_c , nas equações anteriores, é o raio efetivo (externo para líquidos que molham o material do capilar e interno para líquidos que não molham o material do capilar).

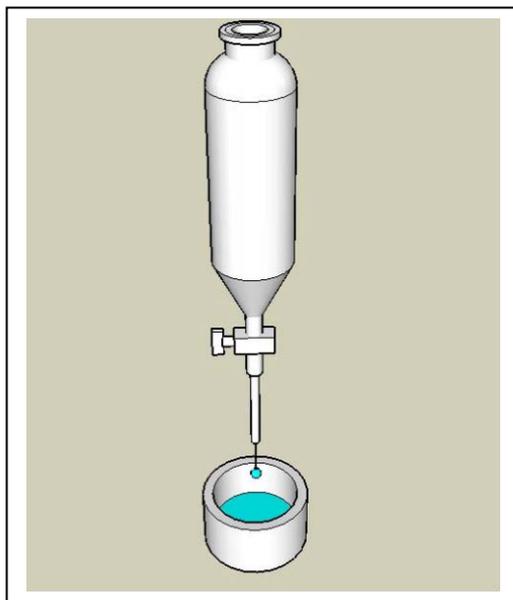


Figura 6 – Aparato simplificado para determinação da tensão superficial pelo método da gota cadente.

Método do Anel (Método de du Nouy)

Este método é similar ao de Wilhelmy, contudo, em vez de uma placa vertical, é empregado um anel horizontal de platina. Coloca-se o anel na interface e mede-se a força necessária para o seu destacamento do líquido. Neste caso o material do anel deve ser líofílico com relação ao fluido inferior,

pois, quando suspenso, ele deve tender a levar consigo uma coluna aproximadamente cilíndrica de líquido, até um ponto em que haja o rompimento dessa película. A força, nesse momento, se iguala ao peso do líquido suspenso (mg). A determinação da tensão superficial é feita por:

$$\gamma = \frac{m \cdot g}{4 \cdot \pi \cdot R} \cdot f\left(\frac{R^3}{V}; \frac{R}{r}\right) \quad [14]$$

onde:

f fator de correção morfológico, função da razão: R^3/V e de R/r ;

m massa do líquido deslocado (kg);

g aceleração gravitacional (9,807) (m/s^2);

r raio do arame (m);

R raio médio do anel (m);

V volume do líquido deslocado (m^3)

O fator de correção pode ser estimado pela equação implícita de Zuidema-Waters (Shaw, 1975):

$$\left[f\left(\frac{R^3}{V}; \frac{R}{r}\right) - a \right]^2 = \frac{4 \cdot b}{\pi^2} \cdot \frac{1}{R^2} \cdot \frac{m \cdot g}{4 \cdot \pi \cdot R \cdot (\rho_1 - \rho_2)} + \left(0,04534 - 1,679 \cdot \frac{r}{R} \right) \quad [15]$$

Onde os coeficientes multiplicativos são: $a = 0,7250$; $b = 0,09075 \text{ s}^2/\text{m}$.

Antes do uso, recomenda-se lavar o anel de platina com ácido forte ou submetê-lo à chama.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Becher, P. Emulsiones – Teoria y Práctica. (Traducción de la 2ª edición estadounidense). Madrid: Editorial Blume, 1972, 398 p.
- Borsato, D.; Moreira, I.; Galão, O. F. Detergentes Naturais e Sintéticos: um guia técnico. 2ª edição revisada. Editora da Universidade Estadual de Londrina: Eduel, 2004, 182 p.
- Hiemenz, P. C. Principles of Colloid and Surface Chemistry. Marcel Dekker, Inc. New York and Basel. Edited by J. J. Lagowski., 1977, 516p.
- Luz, J. A. M da. Flotação Aniônica de Rejeito Itabirítico: Estudo de Reagentes Alternativos e Modelamento Polifásico do Processo. Tese (Doutorado), Belo Horizonte: EEUFMG, 1996.
- Rabockai, T. Físico-Química de Superfícies. Secretaria Geral de Organização dos estados americanos. Programa Regional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Washington: D. C., 1979, 128p.
- Rangel, R. N. Práticas de Físico-Química - 3ª Edição (ISBN: 8521203640). São Paulo: Edgard Blücher, 2006, 336 p.
- Shaw, D. J. Introdução à Química dos Colóides e Superfícies (Tradução de J. H. Maar). Editora Edgard Blucher Ltda. Editora da Universidade de São Paulo, 1975, 185p.