



Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Fenômenos de Superfície. Tensão lateral

Aula 4

Fenômenos de Superfície.

Tensão lateral

Jiří Borecký
CCNH
2014



Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Tensão superficial

Fenômenos de Superfície. Tensão lateral

A tensão superficial é um efeito em que a superfície do líquido se comporta como uma membrana elástica.

A tensão superficial está presente em situações reais:

- **uma pequena agulha ou moeda pode permanecer sobre a película superficial da água sem afundar no líquido, apesar de ser muito mais densa que a água.**
- **A gota de água que se forma em uma torneira mantém sua forma devido a elasticidade na superfície da gota.**





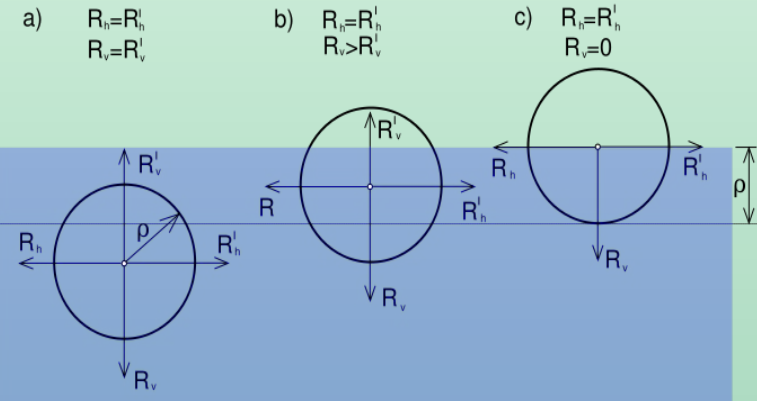
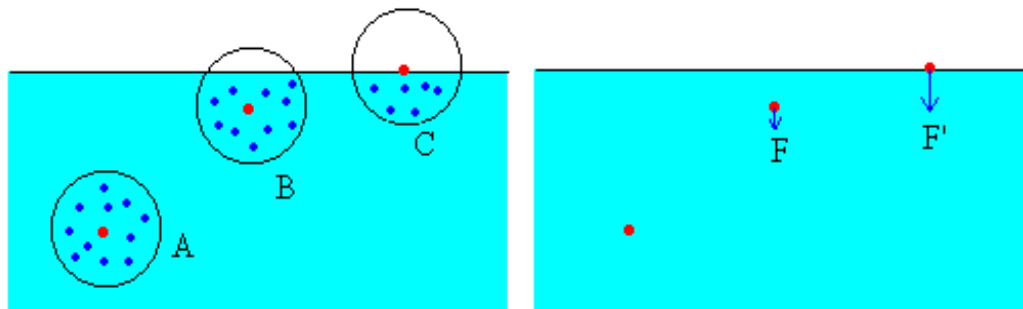
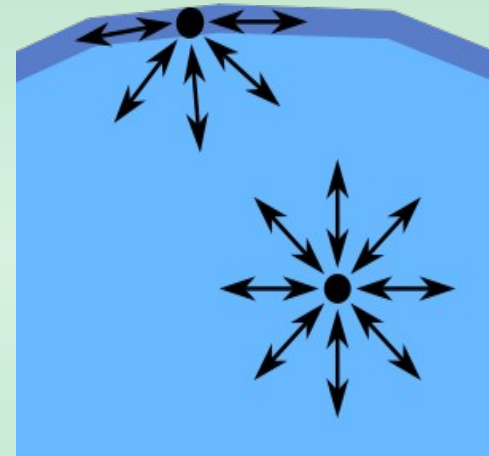
Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Tensão superficial

Fenômenos de Superfície. Tensão lateral

- Em um fluido, cada molécula interage com as que o rodeiam através das forças coesivas. O raio de ação destas forças moleculares (ρ) abrange as moléculas vizinhas mais próximas. A resultante das forças de interação sobre uma molécula que se encontra no interior do líquido (A) é zero, enquanto nas proximidades da superfície (B) e na superfície (C) as forças de interação fazem com que as moléculas situadas nas proximidades da superfície livre de um fluido experimentam uma força dirigida para o interior do líquido.
- Como todo sistema mecânico tende a adotar espontaneamente o estado de menor energia potencial, compreendemos que os líquidos tenham tendência a apresentar externamente a superfície menor possível.





Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Coeficiente de tensão superficial

Fenômenos de Superfície. Tensão lateral

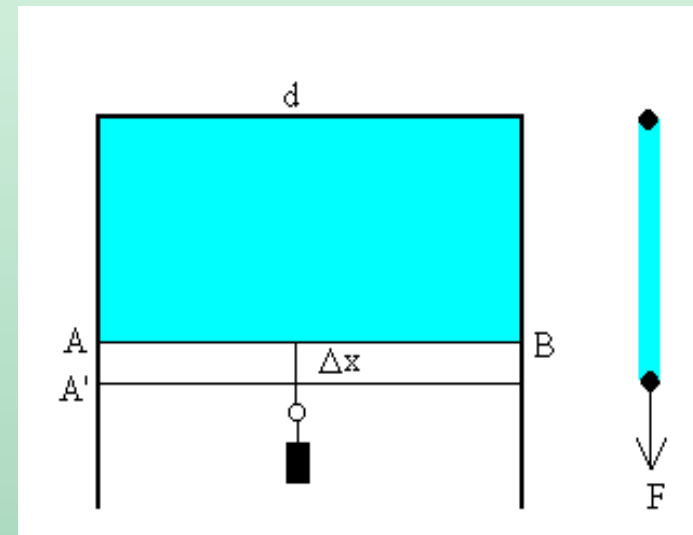
➤ Determinação da energia superficial devida a coesão mediante o dispositivo da figura.

- Uma lâmina de sabão fica aderida a um arame dobrado em duplo ângulo reto e a um arame deslizante AB. Para evitar que a lâmina se contraia por efeito das forças de coesão, é necessário aplicar uma força F ao arame deslizante.
- A força F é independente do comprimento x da lâmina. Se deslocamos o arame deslizante um comprimento Δx , as forças exteriores realizam um trabalho $F\Delta x$, que será convertido para incrementar a energia interna do sistema. A superfície da lâmina varia em $\Delta S = 2d \Delta x$ (o fator 2 é devido a que a lâmina tem duas faces), o que supõe que parte das moléculas que se encontravam no interior do líquido foram transladas para a superfície recém criada, com o conseqüente aumento de energia.

➤ Se chamamos γ a energia por unidade de área (\rightarrow tensão), é verificado que

$$F \Delta x = \gamma \Delta S \quad \gamma = \frac{F}{2d}$$

➤ a energia superficial por unidade de área ou tensão superficial é medida em J/m^2 ou em N/m .





Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Ângulo de contato

Fenômenos de Superfície. Tensão lateral

Normalmente, a superfície de um fluido não é exposta ao vácuo mas a uma fase gasosa. Assim a tensão superficial fica como propriedade da interfase líquido/gás.

Num contêiner, o líquido está em contato com gás e também com a fase sólida da parede do contêiner.

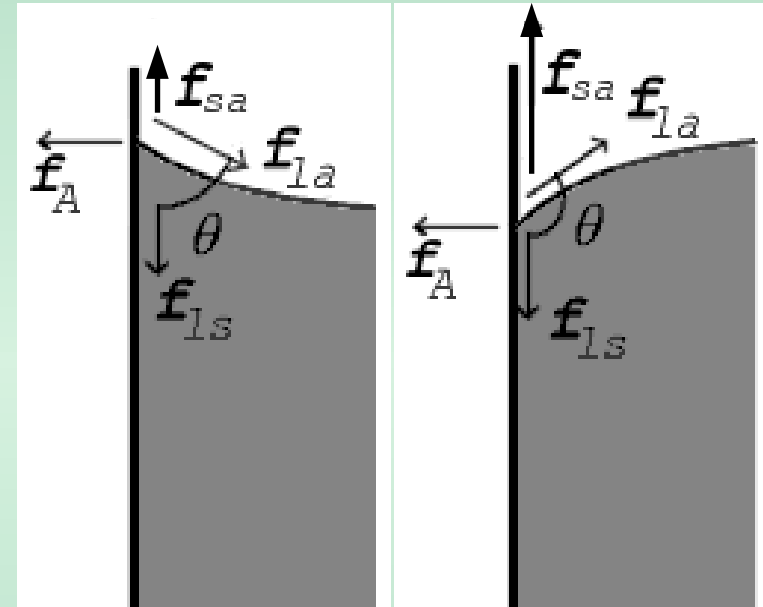
A tensão superficial líquido/sólido (γ_{ls}) difere da tensão da interfase sólido/gás (γ_{sa}).

Onde estas duas interfaces se encontram (junto à interfase líquido/gás - γ_{la}), a sua geometria tem que corresponder a equilíbrio de todas as forças.

No contato, os superfícies formam um ângulo de contato θ que é tangencial com interface líquido/sólido.

O θ é maior que 90° quando $\gamma_{ls} > \gamma_{sa}$

O θ é menor que 90° quando $\gamma_{ls} < \gamma_{sa}$



$$\gamma_{la} > \gamma_{ls} - \gamma_{sa} > 0 \quad \gamma_{la} > 0 > \gamma_{ls} - \gamma_{sa}$$

$$f_A = f_{la} \sin \theta$$

$$f_{ls} - f_{sa} = -f_{la} \cos \theta$$

$$\gamma_{ls} - \gamma_{sa} = -\gamma_{la} \cos \theta$$



Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Ângulo de contato

Fenômenos de Superfície. Tensão lateral

Líquido	Sólido	θ
Água	Vidro, quartzo	0°
Etanol		
Dietil éter		
Tetraclorometano		
Glicerina		
Ácido acético		
água	parafina	107°
	prata	90°
Metil iodeto	Vidro sódico	29°
	Vidro c/ chumbo	30°
	quartzo	33°
Mercúrio	Vidro sódico	140°



Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Tensão superficial

Fenômenos de Superfície. Tensão lateral

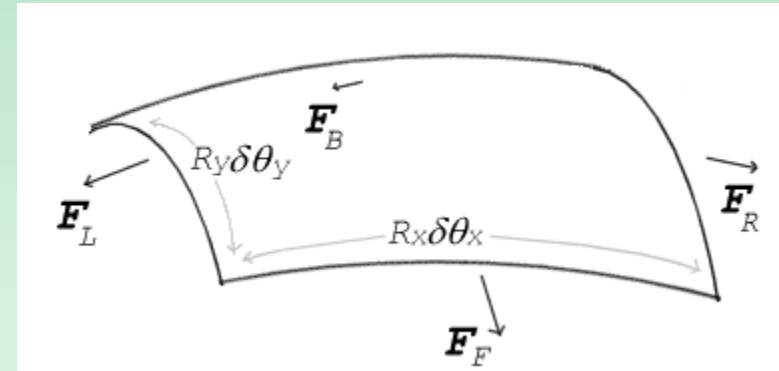
A superfície (longe da borda do contêiner) com tensão e sem ação de força externa fica reta.

Se alguma pressão é exercida à superfície, as forças da superfície têm que cancelar a força da pressão exercida de um lado. Para as forças se cancelarem, a superfície tem que se curvar (aumentar sua área). No equilíbrio das forças, a relação de pressão corresponde a equação de Young-Laplace:

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_y} \right)$$

Onde R_x e R_y são raios da curvatura em cada eixo paralelo à curvatura.

As soluções desta equação determinam a forma de gotas, pocinhos, meniscos, bolhas de sabonete ou curvas da superfície sob pernas de insetos na água.



$R (R_x = R_y)$	Δp (atm)
1 mm	0,0014
0,1 mm	0,0144
1 μm	1,436
0,1 μm	143,6



Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Ação capilar

Fenômenos de Superfície. Tensão lateral

Um tubo capilar inserido no líquido o líquido interage com o material sólido. Se $\gamma_{ls} < \gamma_{sa}$ formará se um menisco côncavo como no caso da água. A tensão lateral elevará o nível da coluna da água até a força gravitacional (pressão hidrostática) se igualará à força que eleva a água.

No caso de mercúrio, $\gamma_{ls} > \gamma_{sa}$ resulta em formação de menisco convexo e a depressão da coluna do mercúrio dentro do tubo capilar.

A distância entre os níveis do líquido é definida como

$$h = \frac{2 \gamma \cos \theta}{\rho g r}$$

Onde γ = tensão líquido/gás, θ = ângulo de contato, ρ = densidade do líquido, g = aceleração gravitacional e r = raio do tubo

Para água é:

$\gamma = 0.0728 \text{ J/m}^2$ a 20°C

$\theta = 0^\circ$

$\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$

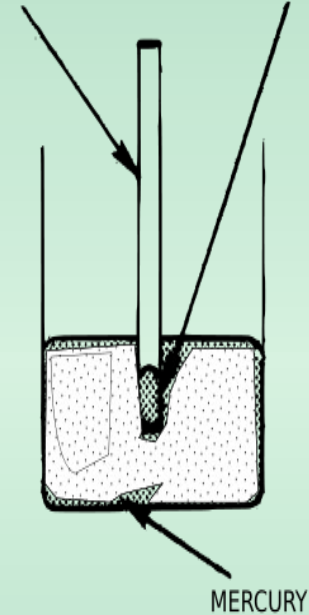
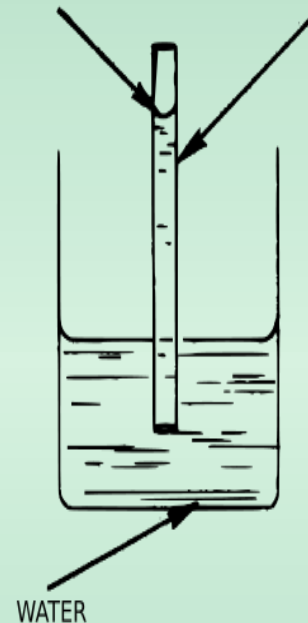
$g = 9.8 \text{ m/s}^2$

$h = 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 / r$

CAPILLARY ATTRACTION

CAPILLARY TUBES

CAPILLARY REPULSION



r	h (mm)
1 m	0,0148
1 cm	1,48
0,1 mm	148
10 μm	1480



Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Instabilidade de Plateau-Rayleigh

Fenômenos de Superfície. Tensão lateral

Um fluxo da água que sai da torneira ou de uma alta cachoeira sempre se quebra em gotas após uma certa distância

Plateau observou experimentalmente que o fluxo da água se quebra após a distância maior que 3,13-3,18 vezes o diâmetro do fluxo

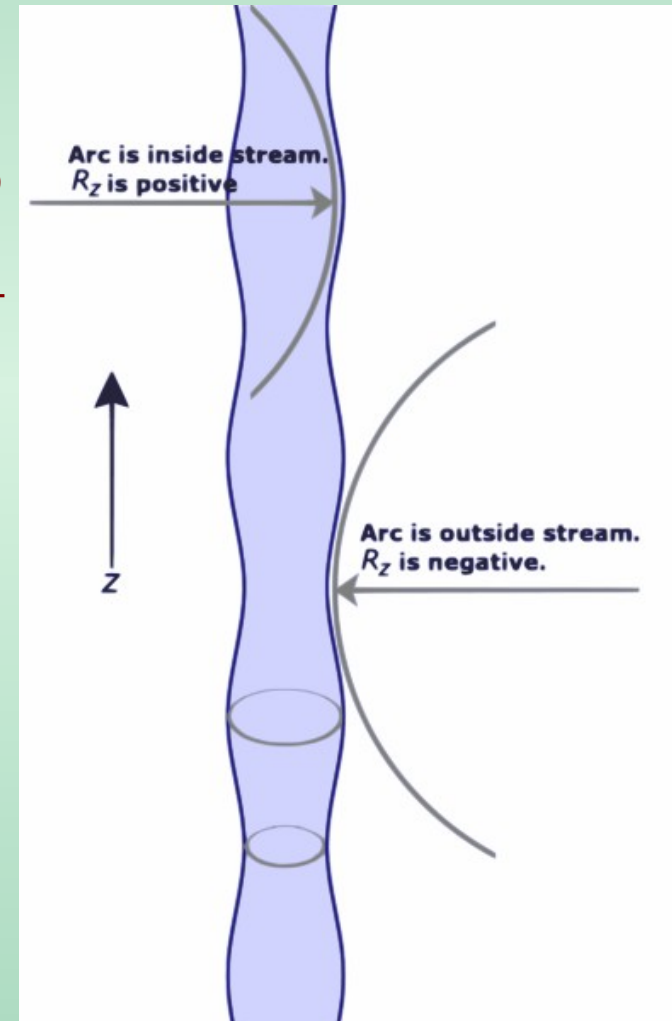
Rayleigh demonstrou teoricamente que um fluxo de líquido não-viscoso com formato circular deve se quebrar em gotas, se o comprimento do fluxo excede sua circunferência (π vezes seu diâmetro)

O fluxo sempre tem pequenas perturbações que geralmente se resolvem em componentes sinusoidais – interferência de componentes resulta em formação de onda composta que tem máximos/mínimos dependentes no número de ondas (por cm) e diâmetro do fluxo

$$R_z = R_0 + A_k \cos(kz)$$

onde R_z é raio de fluxo perturbado, R_0 raio de fluxo não-perturbado, A_k amplitude de perturbação, z a distância ao longo do fluxo e k número de ondas

A quebra de fluxo em gotas diminua a superfície do líquido (com V constante) → depende da tensão lateral do líquido!





Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Bolha de sabonete

Fenômenos de Superfície. Tensão lateral

A pressão dentro de uma bolha ideal (uma superfície) pode ser determinada pela energia livre de Helmholtz ($dT = dN = 0$)

$$dF = -PdV + \gamma dA$$

P = diferença de pressão dentro e fora da bolha; γ = tensão lateral. No equilíbrio, $dF = 0$, então

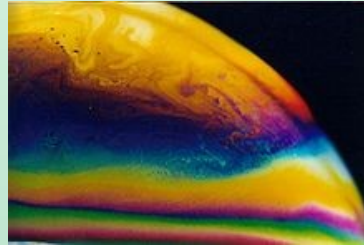
$$PdV = \gamma dA$$

Para uma bolha esférica

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \rightarrow dV \approx 4\pi R^2 dR \quad A = 4\pi r^2 \rightarrow dA \approx 8\pi R dR$$

Após a substituição

$$P = \frac{2}{R}\gamma$$



O que é equivalente da equação Young-Laplace quando $R_x = R_y$

Para as bolhas reais, a pressão é duas vezes maior por causa de duas superfícies.

$$P_{real} = \frac{4}{R}\gamma$$





Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Tensão superficial vs temperatura

Fenômenos de Superfície. Tensão lateral

A tensão lateral depende da temperatura, geralmente diminuindo com temperatura crescente

As descrições da relação são somente empíricas:

Eötvös:

$$\gamma V^{2/3} = k(T_c - T)$$

onde V = volume molar (para água 18 ml/mol) e T_c é temperatura crítica onde $\gamma = 0$ (para água é 374 °C) e $k = 2.1 \times 10^{-7} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-2/3}]$ para quase todos os líquidos

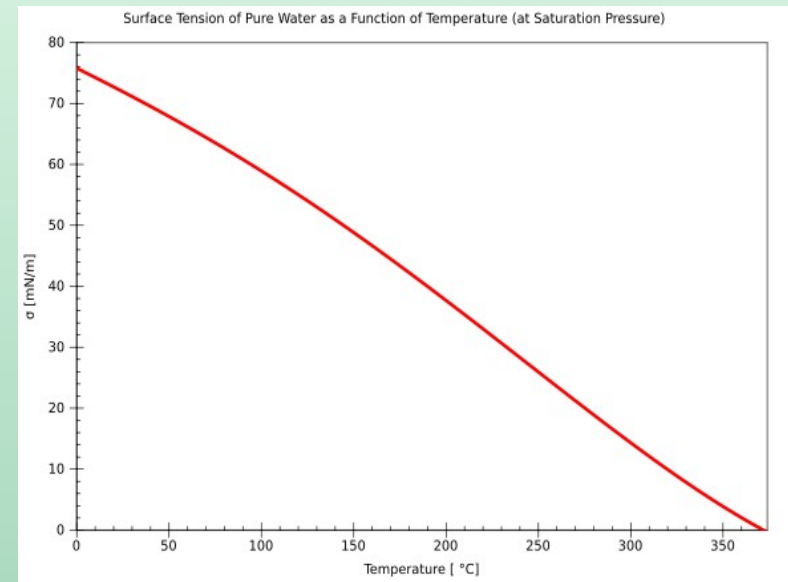
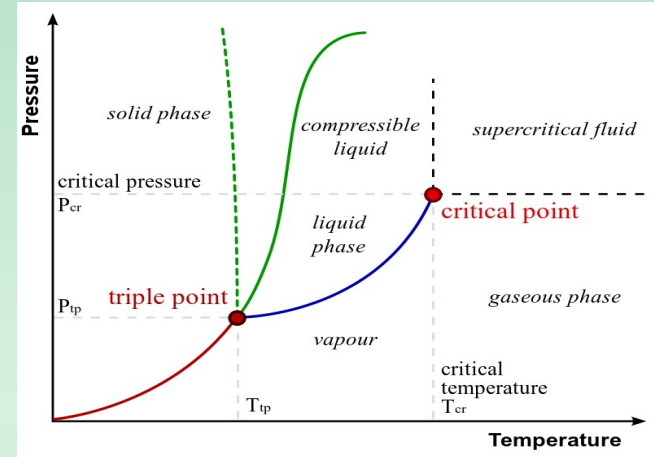
Guggenheim-Katayama:

$$\gamma = \gamma^0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n$$

onde γ^0 = constante para cada líquido e $n = 11/9$ (fator empírico). Van der Waals propôs que

$$\gamma^0 = K_2 T_c^{1/3} P_c^{2/3}$$

onde K_2 é constante universal para líquidos e P_c é pressão crítica do líquido. Porém, já se sabe que K_2 varia um pouco de um líquido para outro





Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Tensão superficial vs solutos

Fenômenos de Superfície. Tensão lateral

Solutos podem ter efeitos diferentes sobre tensão lateral, dependendo da sua estrutura:

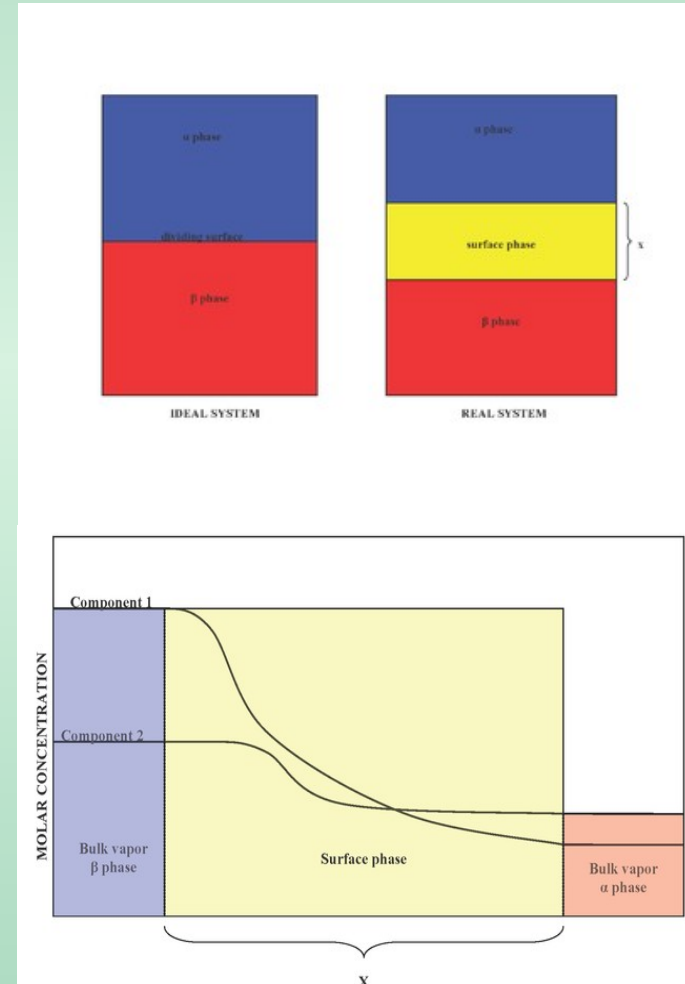
- Efeito nenhum ou infinitesimal – açúcares
- Aumentam a tensão lateral – sais inorgânicos
- Diminuem a tensão lateral progressivamente – alcoóis
- Diminuem a tensão lateral até o mínimo; depois não mudam mais - surfactantes

Razão: concentração de solutos é diferente na superfície do que na solução.

Isoterma de absorção de Gibbs:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln(C)} \right)_{T, P}$$

onde Γ é concentração na superfície, C é concentração dentro da solução





Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Tensão superficial vs solutos

Fenômenos de Superfície. Tensão lateral

Líquido	Temperatura	γ (mN/m)
Água	25°C	71,97
Etanol	20°C	22,27
Etanol (11.1%) + água	25°C	46,03
Dietil éter	20°C	17,0
NaCl 6 M em água	20°C	82,55
Ácido acético 10% em água	20°C	54,56
Sacarose 55% em água	20°C	76,45
Mercúrio	15°C	487

Surfactantes: cada aumento de área de superfície exige remoção das moléculas do surfactante da solução para adicionar à superfície. Adição do surfactante facilita este processo → menos energia necessária → diminua tensão lateral

Sais inorgânicos: cada aumento de área de superfície exige remoção das moléculas de sal da superfície para adicionar a solução. Adição do sal dificulta o processo → energia necessária aumenta → aumenta a tensão lateral



Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Tensão superficial

Fenômenos de Superfície. Tensão lateral



Durán: Biofísica: Fundamentos e aplicações, p111, 2003

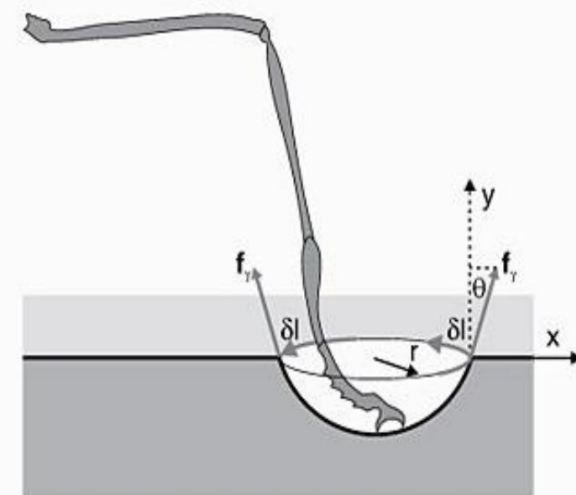


Figura 6.6 Ao pisar em um líquido, a pata de um inseto cria uma depressão, cuja *curva de nível* tem um raio r . A força resultante $T\gamma$ devida à *tensão superficial* terá magnitude $2\pi r\gamma \cos\theta$.



Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Tensão superficial

Fenômenos de Superfície. Tensão lateral



Superhydrophilic (contact angle: $\sim 0^\circ$)



Hydrophilic (contact angle: $< 90^\circ$)



Hydrophobic (contact angle: $> 90^\circ$)



Superhydrophobic (contact angle: $\sim 180^\circ$)



Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

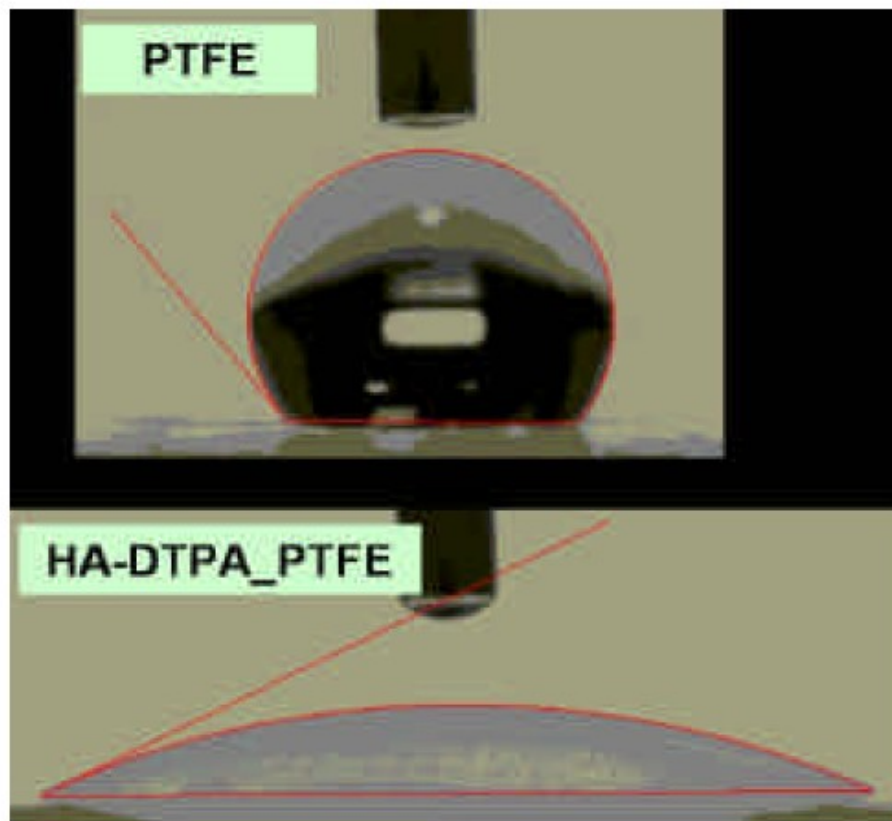
Tensão superficial

Fenômenos de Superfície. Tensão lateral

Contact angle measurements on PTFE-modified with a radionuclides conjugate (HA-DTPA) of hyaluronan

The hyaluronan conjugate immobilized onto plasma functionalized PTFE drastically increased the hydrophilicity of the surface as shown by contact angle measurements.

Conjugado de ácido hialuronan (HA)-dietilenetriamine pentaacético (DTPA)





Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Tensão superficial

Fenômenos de Superfície. Tensão lateral

The Lotus effect

Lotus leaves have a mechanism for keeping the surface clean. The surface is covered with microscopic-size islands or patches of wax. The heterogeneity enhances the hydrophobic effect enormously. Small water droplets do not wet at all, remain spherical, and roll off the leaf upon minor disturbance.



Figure 6. SEM image of lotus leaf. The micro-structure (epidermal cells) are covered with hydrophobic wax crystals. Bar: 100 μm . (From Barthlott et al.)





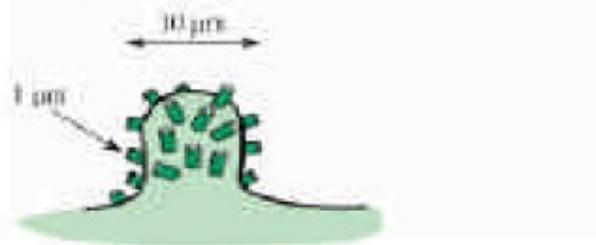
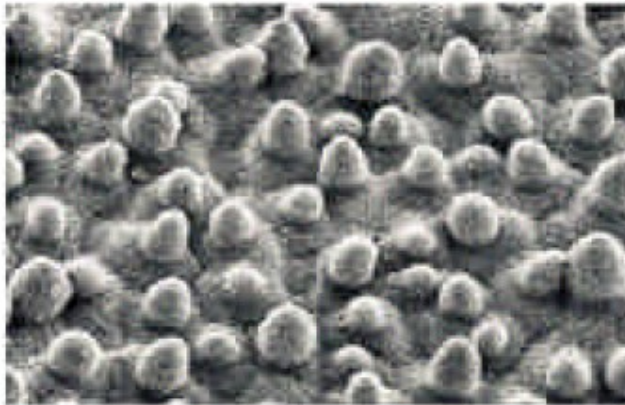
Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Tensão superficial

Fenômenos de Superfície. Tensão lateral

Origins of the Lotus Effect



Combination of:

- surface chemistry
($\theta > 90^\circ$ for smooth surface)
- Surface roughness



Universidade Federal do ABC

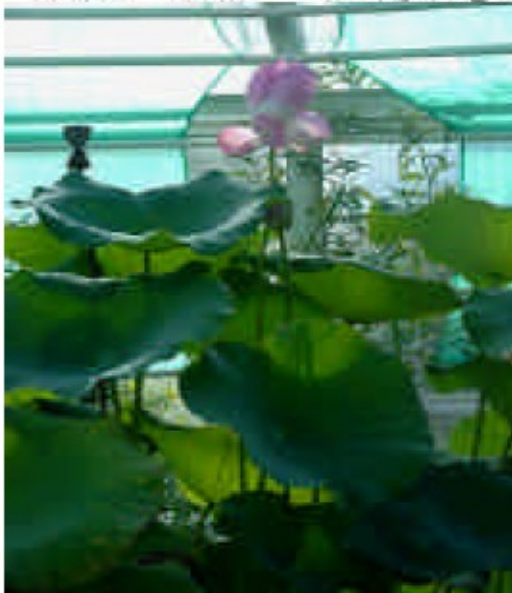
BC-1308 Biofísica

Tensão superficial

Fenômenos de Superfície. Tensão lateral

In several Asian religions the Lotus flower (*Nelumbo Nucifera*) is revered as the symbol of purity. The basis of this consideration is based on the self-cleansing property of the leaves of the Lotus flower: even when emerging from muddy waters the leaves unfold untouched by the pollution.

In order to describe the background of the Lotus-effect, an exact definition is in order: a surface which shows the Lotus-effect is superhydrophobic, expressed by a contact angle larger than 150° . Due to this superhydrophobicity, water tends to roll off the surface, even if the surface is tilted slightly, and cleans the surface of a contamination in its way (Figure 5).



A droplet takes up the dust covering a lotus leaf.



Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Tensão superficial

Fenômenos de Superfície. Tensão lateral





Universidade Federal do ABC

BC-1308 Biofísica

Tensão superficial

Fenômenos de Superfície. Tensão lateral

A impressora ink-jet termal consiste da câmara da tinta que tem um aquecedor perto do bocal. Com um pulso de corrente (μs), o calor é transferido para a tinta que fica superaquecida até a temperatura crítica de nucleação de bolha (tinta a base de água – 300°C). A bolha rapidamente expande, expulsando a tinta para fora. Uma vez que o calor armazenado na tinta é usado, a bolha colapsa, o que causa o destaque da gota da tinta que avança para o papel.

A pressão acústica do piezocristal ou da bolha têm que ser maior do que a perda da tensão viscosa e tensão superficial do menisco da tinta para a gota se formar.

