

# TENSÃO INTERFACIAL

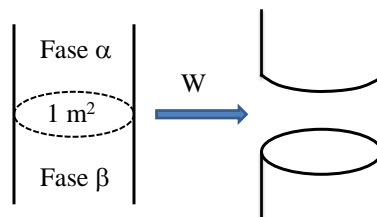
Prof. Harley P. Martins Filho

- Forças em interfaces

Tensão interfacial entre fases  $\alpha$  e  $\beta$ :  $\gamma_{\alpha\beta} = \frac{dw}{dA_{\alpha\beta}}$

Trabalho de aumento ou destruição de interfaces:  $dw = \gamma_{\alpha\beta} dA_{\alpha\beta}$

- Trabalho de adesão



Trabalho para separar fases  $\alpha$  e  $\beta$ , por unidade de área:

$$\tau_a = \gamma_\alpha + \gamma_\beta - \gamma_{\alpha\beta} \quad (\text{I})$$

- Trabalho de coesão

Trabalho para separar uma coluna de um líquido com seção reta de  $1 \text{ m}^2$  em duas:

$$\tau_c = 2\gamma \quad (\text{II})$$

- Condição de solubilização de dois líquidos

Líquidos  $\alpha$  e  $\beta$  são insolúveis quando as atrações entre as moléculas  $\alpha$  e  $\beta$  são mais fracas que as atrações entre uma molécula  $\alpha$  e outra ou entre uma molécula  $\beta$  e outra (ou mais fraca que ambas), mas **sempre** há atração entre moléculas diferentes, por mais diferentes que sejam.

Exemplo: Dados para água e benzeno puros ( $\text{mN m}^{-1}$ )

$\gamma(\text{H}_2\text{O})$	72,75
$\gamma(\text{benzeno})$	28,9
$\gamma(\text{H}_2\text{O/benz.})$	35,0

$$\tau_a = 72,75 + 28,9 - 35,0 = 66,65 \text{ mN m}^{-1}$$

→ Há adesão mesmo entre um líquido muito polar e outro apolar.  
A solubilidade mútua é uma questão de competição entre atrações mais fortes e mais fracas.

$\tau_a$  → reflete as forças entre as moléculas  $\alpha$  e  $\beta$

$\tau_c$  → reflete as forças entre as moléculas do próprio líquido

Condições de solubilização:  $\tau_a \geq \tau_c(\alpha)$  e  $\tau_a \geq \tau_c(\beta)$

Somando as condições:  $2\tau_a \geq \tau_c(\alpha) + \tau_c(\beta)$

$$\rightarrow \tau_a \geq \tau_c(\alpha)/2 + \tau_c(\beta)/2 = \gamma_\alpha + \gamma_\beta$$

Usando equação (I) para  $\tau_a$ :  $\gamma_\alpha + \gamma_\beta - \gamma_{\alpha\beta} \geq \gamma_\alpha + \gamma_\beta$

$$\rightarrow \gamma_{\alpha\beta} \leq 0$$

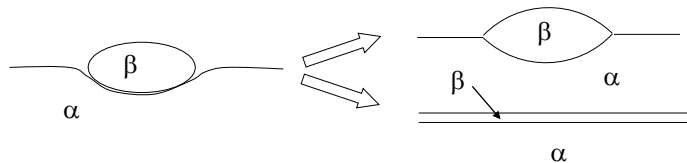
Crítério só é válido para solubilização completa em qualquer proporção. Verifica-se que quando a tensão interfacial é maior que zero mas tem valor baixo, ocorre miscibilidade parcial.

Exemplos: solubilidades e tensões interfaciais de líquidos com água

	Solubilidade (g L <sup>-1</sup> )	$\gamma_{\alpha\beta}$ (mN m <sup>-1</sup> )
Dietil éter	69	10,7
Benzeno	0,8	35,0
N-hexano	0,013	51,0

Se a condição de solubilidade não é satisfeita, líquidos solubilizam-se parcialmente absorvendo calor do ambiente para romper forças de coesão do líquido mais coeso → entalpia de mistura geralmente positiva. Neste caso o fator que determina a espontaneidade da mistura parcial é o aumento de entropia resultante do processo.

- Espalhamento de um líquido sobre outro



Análise termodinâmica da variação de  $G$  no processo de espalhamento:

A  $T$  e  $P$  constantes, qualquer trabalho além do de expansão (trabalho extra) equivale à variação de  $G$  no processo:

$$dw_e = dG = \gamma dA \text{ (para cada interface)}$$

$$dG = \gamma_\alpha dA_\alpha + \gamma_\beta dA_\beta + \gamma_{\alpha\beta} dA_{\alpha\beta} \quad \text{Mas } dA_\beta = dA_{\alpha\beta} = -dA_\alpha$$

$$\rightarrow dG = (-\gamma_\alpha + \gamma_\beta + \gamma_{\alpha\beta}) dA_\beta$$

Definição: coeficiente de espalhamento

$$\sigma_{\beta\alpha} = - \left( \frac{\partial G}{\partial A_{\beta}} \right)_{p,T}$$

Da equação acima para dG  $\rightarrow \sigma_{\beta\alpha} = \gamma_{\alpha} - \gamma_{\beta} - \gamma_{\alpha\beta}$

$\rightarrow$  Se  $\sigma_{\beta\alpha}$  é positivo,  $(\partial G / \partial A_{\beta}) < 0 \rightarrow G$  diminui com aumento de  $A_{\beta} \rightarrow$  espalhamento é espontâneo

Exemplo: Dados para água e benzeno puros ( $\text{mN m}^{-1}$ )

$\gamma(\text{H}_2\text{O})$	72,75
$\gamma(\text{benzeno})$	28,9
$\gamma(\text{H}_2\text{O/benz.})$	35,0

$\rightarrow \sigma_{\text{benz./água}} = 72,75 - 28,9 - 35,0 = 8,9 \text{ mN m}^{-1} \rightarrow$  espalhamento

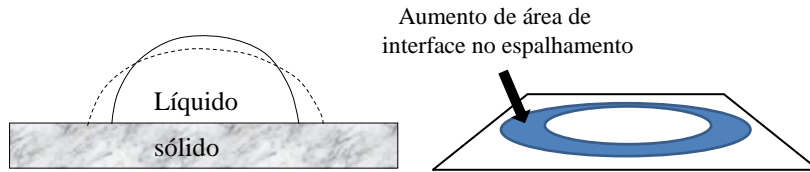
Dados para  $\text{H}_2\text{O}$  e benzeno mutuamente saturados:

$\gamma(\text{H}_2\text{O})$	62,4
$\gamma(\text{benzeno})$	28,8
$\gamma(\text{H}_2\text{O/benz.})$	35,0

$\rightarrow \sigma_{\text{benz./água}} = 62,4 - 28,8 - 35,0 = -1,4 \text{ mN m}^{-1}$

$\rightarrow$  Uma gota de benzeno puro espalha-se sobre água pura, mas após a saturação mútua qualquer benzeno adicional contrai-se em uma lentilha

- Espalhamento de líquidos sobre sólidos



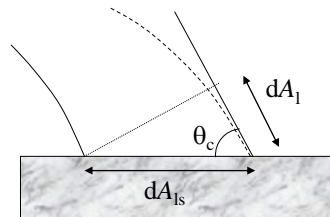
Varição de  $G$  com espalhamento infinitesimal da gota:

$$dG = \gamma_{ls}dA_{ls} + \gamma_s dA_s + \gamma_l dA_l$$

Relações entre áreas:

$$dA_s = -dA_{ls} \text{ e } dA_l = dA_{ls} \cos \theta_c$$

$$\rightarrow dG = (\gamma_{ls} - \gamma_s + \gamma_l \cos \theta_c) dA_{ls}$$



Introduzindo o coeficiente de espalhamento:

$$\sigma_{ls} = \gamma_s - \gamma_{ls} - \gamma_l \cos \theta_c$$

$\rightarrow$  líquido se espalha ( $\theta_c$  diminui) até  $\sigma_{ls}$  chegar a zero

$$\text{Equilíbrio: } 0 = \gamma_s - \gamma_{ls} - \gamma_l \cos \theta_c$$

$$\rightarrow \cos \theta_c = \frac{\gamma_s - \gamma_{ls}}{\gamma_l} \quad \text{Equação de Young-Dupré}$$

Se  $\gamma_{ls}$  é muito alta,  $\gamma_s - \gamma_{ls}$  pode resultar negativo  $\rightarrow \cos \theta_c$  negativo  $\rightarrow \theta_c > 90^\circ \rightarrow$  líquido não molha superfície

Exemplo: chumbo líquido não molha o ferro porque  $\gamma_{ls}$  é alta. Mas  $\gamma_{ls}$  é abaixada com adição de estanho ou antimônio  $\rightarrow$  solda aderente ao ferro

Mas  $\gamma_s$  e  $\gamma_{ls}$  não são facilmente mensuráveis. Definindo o trabalho de adesão líquido-sólido:

$$\tau_a(ls) = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{ls} \quad \rightarrow \quad \gamma_s - \gamma_{ls} = \tau_a(ls) - \gamma_l$$

Substituindo na equação de Young-Dupré:

$$\tau_a(ls) - \gamma_l = \gamma_l \cos \theta_c$$

$$\rightarrow \tau_a(ls) = \gamma_l(1 + \cos \theta_c)$$

O trabalho de adesão é uma medida do grau de aderência, calculado nesta equação a partir de propriedades facilmente mensuráveis

$\theta_c$  pequeno  $\rightarrow$  maior aderência

$\gamma_l$  mais alto  $\rightarrow$  maior aderência

Exemplo: Dados para água, benzeno e superfície de grafite

	$\gamma(\text{mN m}^{-1})$	$\theta_c$
H <sub>2</sub> O	72,75	86°
benzeno	28,9	0

$$\tau_a(\text{benz.}/\text{grafite}) = 28,9(1 + 1) = 57,8 \text{ mN m}^{-1}$$

$$\tau_a(\text{H}_2\text{O}/\text{grafite}) = 72,75(1 + 0,07) = 77,8 \text{ mN m}^{-1}$$

$\rightarrow$  água adere mais em grafite

Dois líquidos apresentam adesão equivalente em uma certa superfície sólida, mas um deles tem ângulo de contato ( $\theta_c$ ) de  $35^\circ$  com a superfície enquanto o outro tem  $\theta_c = 53^\circ$ . Qual o líquido de tensão superficial mais alta e quanto a sua tensão é mais alta que a do outro (percentualmente)?