

O estado coloidal: **uma questão de *tamanho***

- ***Normalmente:***

Líquidos têm a forma do seu recipiente

Líquidos escorrem por um tubo, para baixo

Vasos comunicantes têm o mesmo nível

A pressão de vapor de um líquido é função de T

- ***Em dimensão coloidal:***

As formas são: esférica, de lente ou de filme

Líquidos sobem ou descem por um tubo

Vasos comunicantes não têm o mesmo nível

A pressão de vapor também é função do raio da gota ou menisco

Sistemas de interesse

- **Aerossóis e fumaças**
- **Soluções e misturas de polímeros**
- **Dispersões de partículas**
- **Espumas sólidas ou líquidas**
- **Monocamadas**
- **Sistemas micelares**
- **Agregados moleculares ou iônicos**

Tensão superficial ou energia livre superficial: $\gamma = (\delta G/dA)_{T,P}$

- **Existe em sólidos e líquidos**
- **Principal determinante morfogênética**
- **Importância crescente quando a área interfacial aumenta**

Um fio de água?

- $\gamma = 72 \text{ mJ/m}^2$ na água
- $72 \times 0,75 \times 10^{-4} (\text{m}^2) = 54 \times 10^{-4} \text{ mJ}$, em uma gota esférica
- $72 \times 1000 (\text{m}^2) = 72 \text{ J}$, se a água estiver em dimensões nanométricas

portanto, razão de Boltzman: 3×10^{-5}

Origem

- **Forças intermoleculares (London, van der Waals)**
- **Moléculas na superfície têm menos vizinhos, portanto estão em estado de maior energia e de maior entropia**
- **$\gamma(\text{H}_2\text{O}) > \gamma(\text{hidrocarbonetos})$**
- **$\gamma(\text{MgO}) > \gamma\text{NaCl}$; $\gamma(\text{sólido A}) > \gamma(\text{líquido A})$**
- **γ de metais é elevada**

Tensão superficial de sólidos?

- Mobilidade dos átomos em superfícies sólidas é baixa.
- Os efeitos da tensão superficial não são imediatos
- Só são percebidos em uma escala de tempos longos (dias, anos séculos)



Exemplos

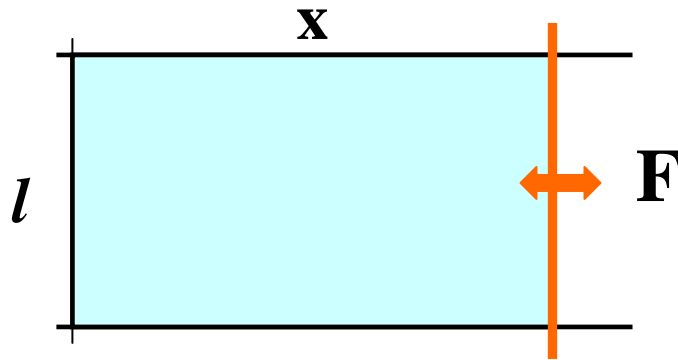
- Peças de plásticos sofrem lenta deformação, adquirindo formas mais arredondadas.
- Fios muito finos de cobre encolhem lentamente.
- Superfícies que se “curam” espontaneamente de riscos ou defeitos superficiais:
 - metais preciosos moles, como o ouro e a prata*
 - aço inoxidável*
 - borrachas de silicone*



Temperatura de Tammann e sinterização

- γ dos sólidos sempre tende a mudar a sua forma
- A mudança é rápida acima da temperatura de Tammann, lenta abaixo dela
- Acima da *temperatura de Tammann* (ca. $2/3$ de T_f) a difusão superficial é rápida e ocorre a *sinterização*
- *Exemplo: formação de neve e gelo, em congelador*

Tensão superficial e trabalho mecânico



$$F = \gamma l$$

$$w_{rev} = dG = Fdx = \gamma l dx$$

Portanto, a tensão superficial é também a força necessária para esticar reversivelmente o líquido, por unidade de comprimento da *linha de tensão*.

Energia por unidade de área = força por unidade de comprimento, ou tensão.


A equação de Young-Laplace

- ◆ Diferença de pressão entre as duas fases separadas por uma superfície com raios de curvatura R_1 e R_2 :

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

- ◆ no caso de calota esférica: $\Delta p = \gamma \left(\frac{2}{R} \right)$,

- ◆ a pressão é maior do lado do centro de curvatura:


$$P_1 > P_2$$

Consequências de Young-Laplace

- a *pressão de vapor de um líquido muda*, se a sua superfície for curva (equação de Kelvin)
- taxas de *nucleação* de vapor são *nulas*, no interior de um líquido na sua *temperatura de equilíbrio L-V*
- as taxas de *nucleação* de líquido são *nulas*, no interior de um vapor na sua *temperatura de equilíbrio L-V*
- a *ascensão capilar* e a *depressão capilar*
- a *adesão capilar* e a *repulsão capilar*

QUANDO SE AQUECE UM LÍQUIDO

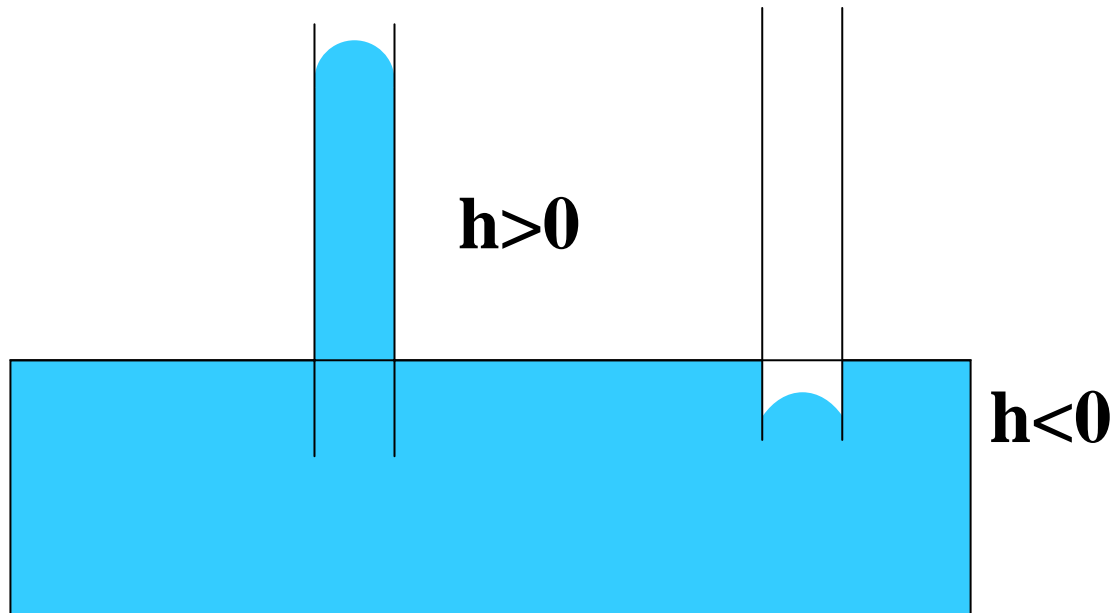
ELE NÃO FERVE

**AO CHEGAR À TEMPERATURA DE
EBULIÇÃO**

COMEÇA A FERVER EM $t > t_{eb}$

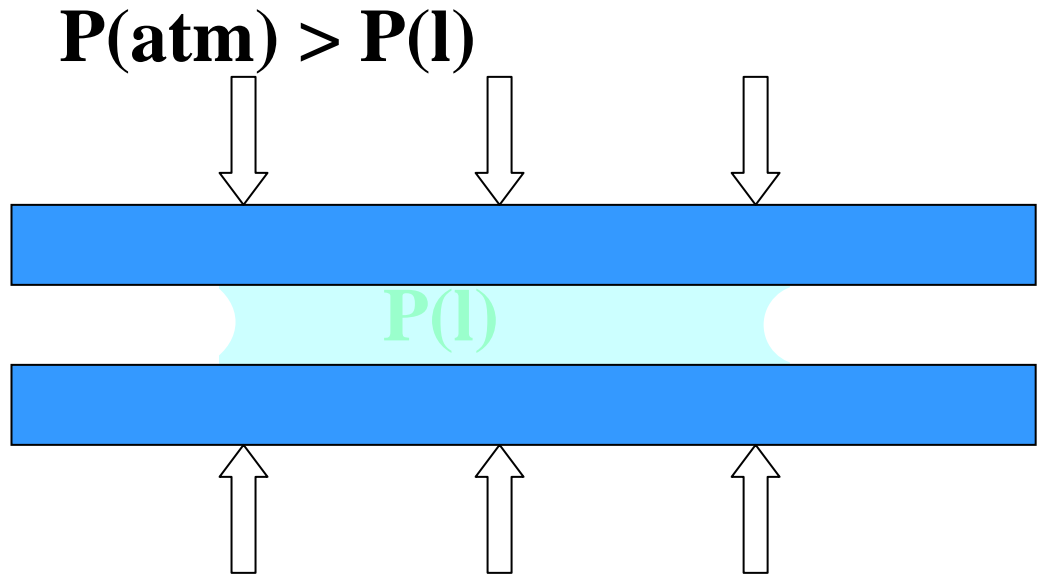
Ascensão capilar e depressão capilar

- $\rho gh = 2\gamma/R$, depende do raio de curvatura do menisco, portanto do raio do capilar e do ângulo de contacto entre líquido e capilar.



Adesão capilar

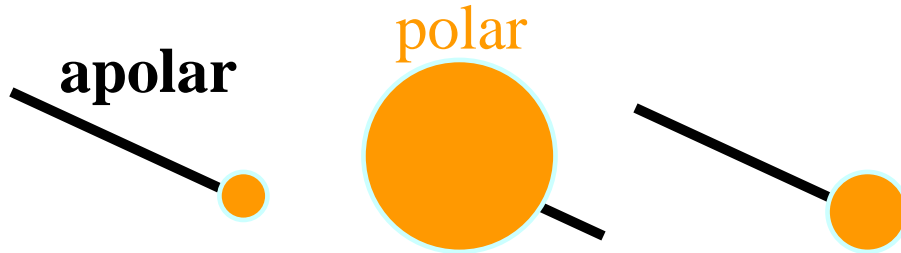
- $P(l)$



Se o líquido molhar as paredes do sólido com que está em contacto (ex., placas de vidro), ocorre adesão. Se o líquido não molhar, há repulsão.

Tensão interfacial

- É mais comum e mais importante que a tensão superficial
 - γ_{LG} : água/ar
 - γ_{LL} : água/tolueno
 - γ_{LS} : água/polietileno
 - γ_{SS} : polietileno/vidro
 - γ_{SG} : vidro/ar



Tensoativos

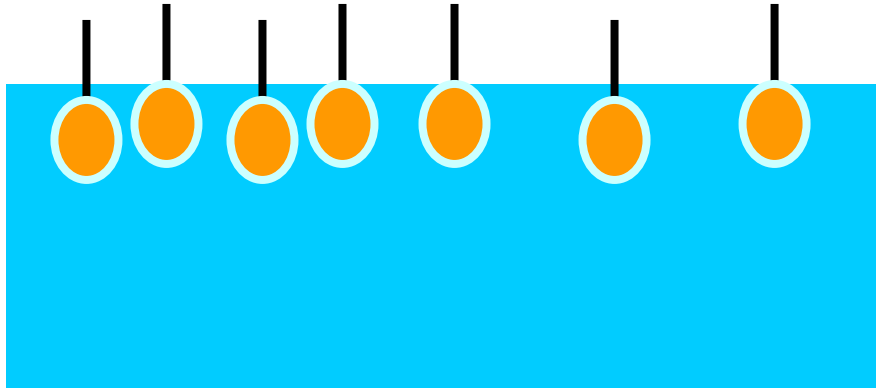
- alteram muito o valor de $\gamma_{\text{água}}$
- substâncias *anfifílicas*: parte polar, parte apolar
- sabões, muitas proteínas, *saponinas*, *lecitinas* e os *ácidos cólicos*
- um grande número de substâncias sintéticas (alquil(aril)sulfatos, alquil(aril)sulfonatos, alquil(aril)polióxidos, sais de alquilamônio, alquilpentoses, hexoses e derivados de outros polióis, vários copolímeros-bloco

Muitas estruturas e muitas funções

- **Sabões**
 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15} \text{COO}^- \text{Na}^+$
- **Detergentes sintéticos**
 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11} \text{C}_6\text{H}_4 \text{SO}_3^- \text{Na}^+$
- **Anti-microbianos (Cepacol)**
 - $\text{C}_{16}\text{H}_3 \text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+ \text{Cl}^-$
- **Agentes anti-estáticos**
 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8 \text{C}_6\text{H}_4 (\text{OCH}_2)_6 \text{OH}$

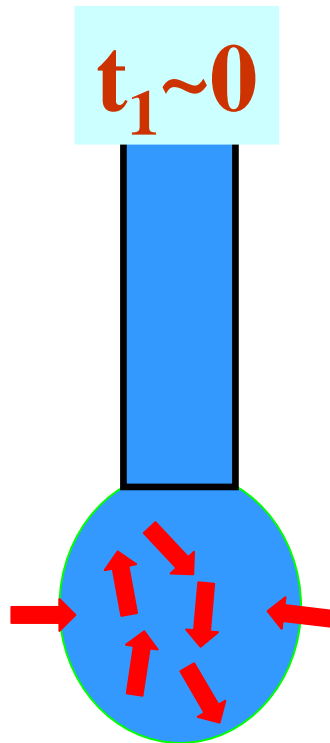
Tensoativos adsorvem na interface água-ar

- Adsorção e orientação das moléculas

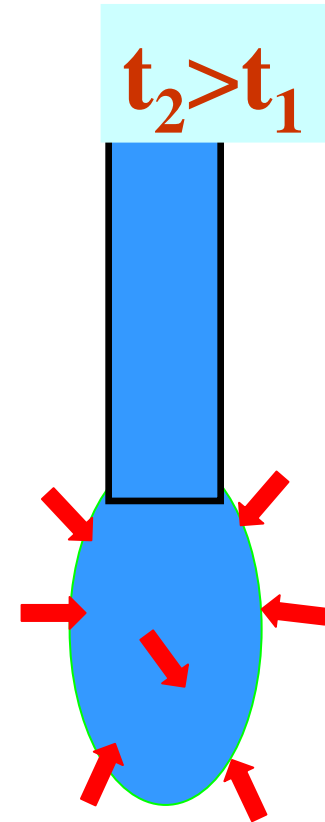


- Superfície de água passa a ser superfície de hidrocarboneto (ou fluorocarboneto, etc.)
- Atuam mesmo em concentrações muito baixas

Tensão superficial estática e dinâmica



O tensoativo é adsorvido na superfície da gota, mudando a sua tensão superficial, sua forma e o seu peso máximo com o tempo.



Propriedade fundamental em detergência

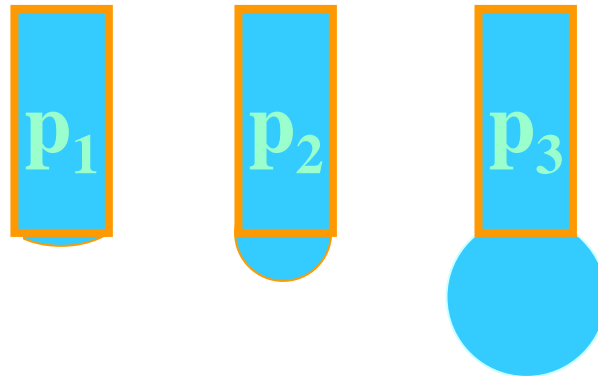
Técnicas de medida de γ

- São muitas, para diferentes situações
- Método da placa de Wilhelmy: o peso da placa *muda* quando a placa toca a superfície do líquido:

$$\Delta p = \text{perímetro da placa} \cdot \gamma \cdot \cos \Theta$$

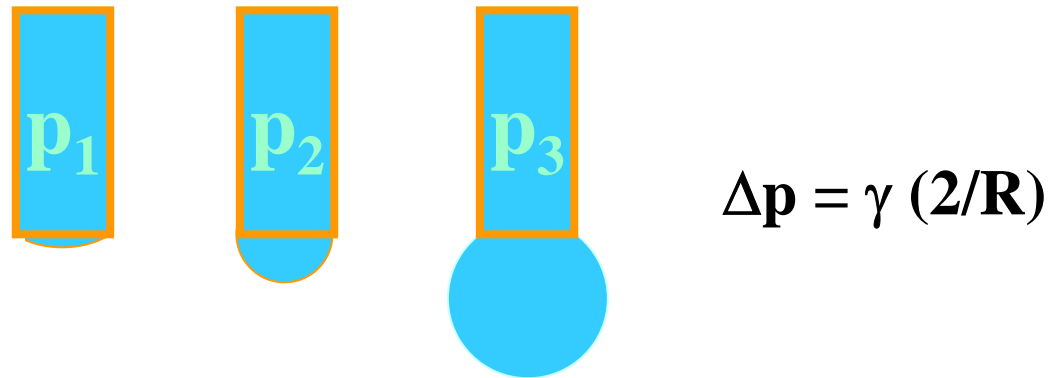
Peso da gota

- $\text{Peso} = \text{perímetro do tubo} \cdot \gamma$



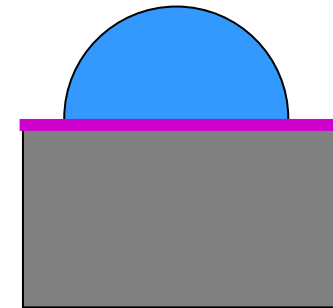
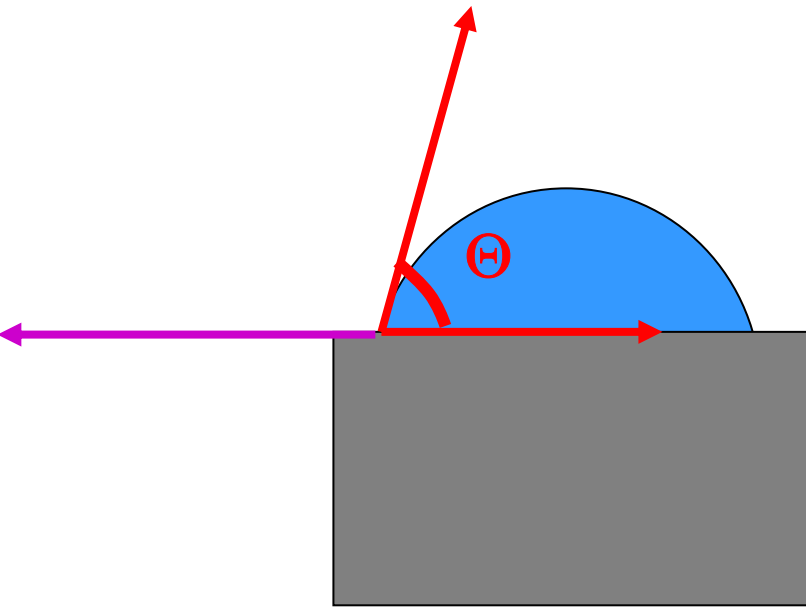
Pressão máxima da gota

- Ao formar a gota, a pressão aumenta e depois diminui
- Consequência direta de Young-Laplace



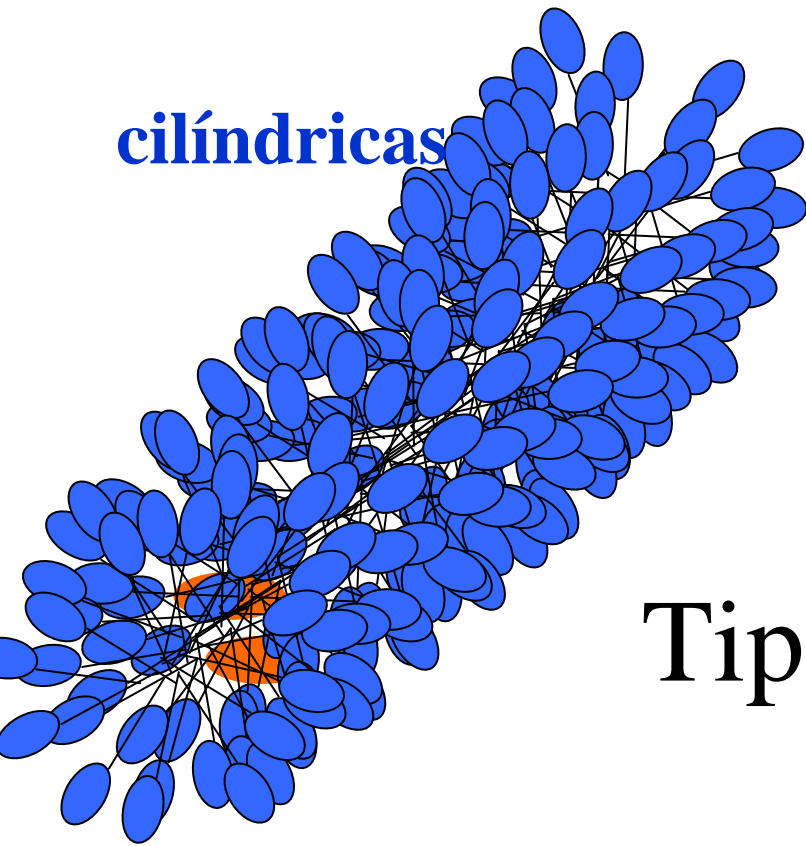
Ângulo de contacto de líquidos com sólidos

$$\gamma_{SG} = \gamma_L \cos \Theta + \gamma_{LG}$$

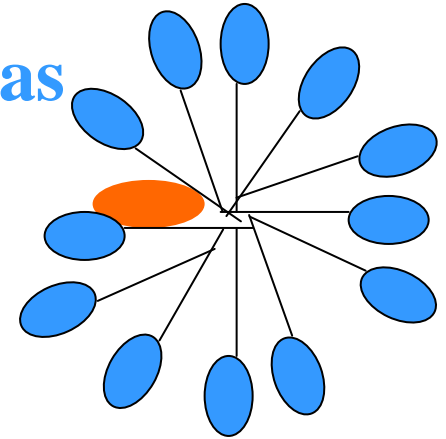


γ_{LG} depende de uma camada superficial muito fina (~ 1 nm)

cilíndricas

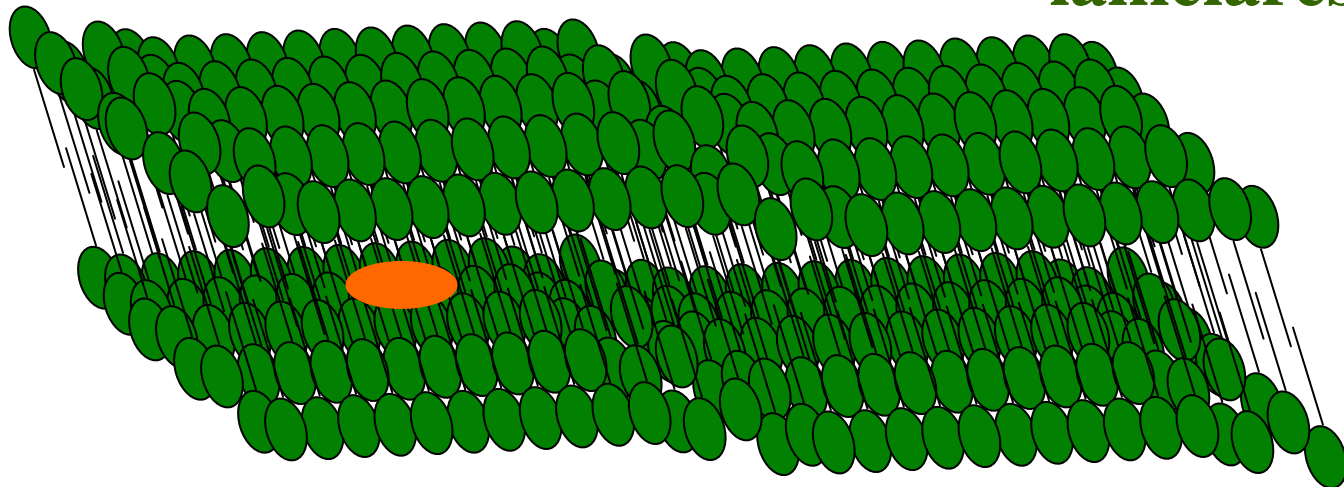


esféricas



Tipos de micelas em água

lamelares



Conclusão

- Estrutura de substâncias determina suas *funções*
- *Funções* podem ser muito complexas
- Podemos prever comportamentos, conhecendo *estruturas*
- em “Made to Measure”, de P.Ball:
surface tension ou *excess energy* 15 vs. 11
band gap