



Gehrard Ertl, PN de Química, 2007

# Superfícies Sólidas

Natureza, propriedades,  
funções

Gabor A. Somorjai

-“Introduction to Surface Chemistry and Catalysis”, Wiley, NY, 1994

-“Química de Superfícies” in Nina Hall “Neoquímica”, Bookman, Porto Alegre, 2004.

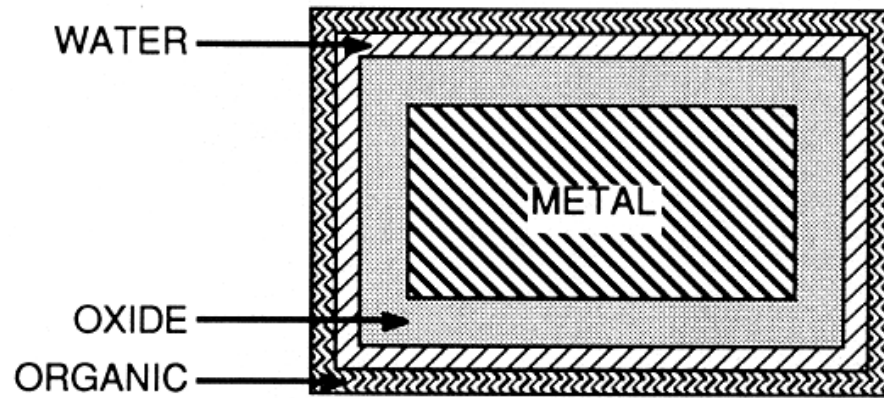
# Superfícies líquidas

- Grande dinamismo, curto tempo de residência das moléculas (evaporação e condensação, difusão): fração de um microsegundo.
- Os estados de equilíbrio são atingidos rapidamente, valem argumentos termodinâmicos.
- Anisotrópicas: propriedades diferentes na normal à superfície.
- Orientação das moléculas na superfície: etanol tem  $10^5:1$  moléculas orientadas com grupos etila para o exterior.
- No caso da água, a orientação das moléculas coloca sua parte eletricamente positiva para o exterior.



# Superfícies sólidas: características gerais

- **Diferenças entre o interior e a superfície**
  - Oxidação de metais e polímeros
  - Modificação química
  - Enxertia e recobrimento
- **Temperatura de Tammann**
  - $2/3$  de  $T_m$
  - Abaixo de  $T_T$ : superfície refratária
  - Acima de  $T_T$ : superfície com mobilidade elevada
    - Superplasticidade de sólidos nanoparticulados
- **Tensões superficiais elevadas em metais e em sólidos iônicos**
- **Tensões superficiais baixas em polímeros**
  - Semelhantes às de líquidos apolares



**Figure 3.1.** Representation of materials of lower surface energy coating materials of higher surface energy, leading to a net reduction of total surface energy ( $\gamma_{\text{new surface}} + \gamma_{\text{interface}} < \gamma_{\text{old surface}}$ ).

**TABLE 3.1. Surface Tension  $\gamma$  of Selected Solids and Liquids**

Material	$\gamma$ (ergs/cm <sup>2</sup> )	$\gamma$ (J/cm <sup>2</sup> )	$T(^{\circ}\text{C})$
W (solid) (1)	2900	2.900	1727
Nb (solid) (1)	2100	2.100	2250
Au (solid) (1)	1410	1.410	1027
Ag (solid) (1)	1140	1.140	907
Ag (liquid) (2)	879	0.879	1100
Fe (solid) (1)	2150	2.150	1400
Fe (liquid) (2)	1880	1.880	1535
Pt (solid) (1)	2340	2.340	1311
Cu (solid) (1)	1670	1.670	1047
Cu (liquid) (2)	1300	1.300	1535
Ni (solid) (1)	1850	1.850	1250
Hg (liquid) (2)	487	0.487	16.5
LiF (solid) (3)	340	0.340	-195
NaCl (solid) (3)	227	0.227	25
KCl (solid) (3)	110	0.110	25
MgO (solid) (3)	1200	1.200	25
CaF <sub>2</sub> (solid) (3)	450	0.450	-195
BaF <sub>2</sub> (solid) (3)	280	0.280	-195
He (liquid) (2)	0.308	$3.08 \times 10^{-4}$	-270.5
N <sub>2</sub> (liquid) (2)	9.71	$9.71 \times 10^{-3}$	-195
Ethanol (liquid) (2)	22.75	0.02275	20
Water (2)	72.75	0.07275	20
Benzene (2)	28.88	0.02888	20
<i>n</i> -Octane (2)	21.80	0.02180	20
Carbon tetrachloride (2)	26.95	0.02695	20
Bromine (2)	41.5	0.0415	20
Acetic acid (2)	27.8	0.0278	20
Benzaldehyde (2)	15.5	0.0155	20
Nitrobenzene (2)	25.2	0.0252	20

**TABLE 1.6**Some useful definitions<sup>59</sup>

---

Open pore	Cavity or channel communicating with the surface of the solid.
Closed pore	Cavity not communicating with the surface.
Void	Space or interstice between particles.
True density	Mass of the solid divided by the volume of the solid excluding open and closed pores.
Effective solid density	The density of the solid as determined by a given liquid displacement method.
Porosity	Ratio of the volume of open pores to the total volume of the solid.
Agglomerate†	Assemblage of particles rigidly held together.
Aggregate†	Assemblage of particles which is loosely coherent.

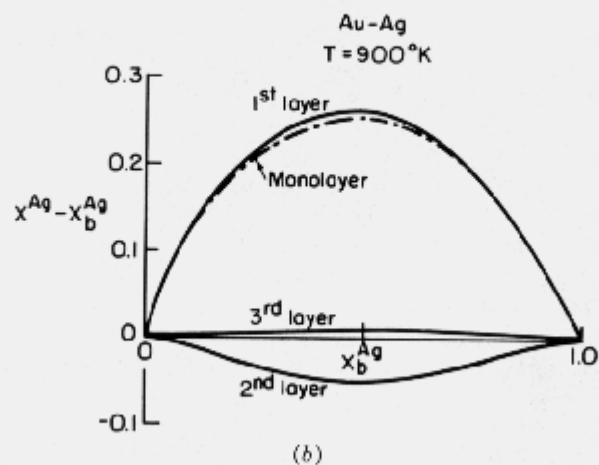
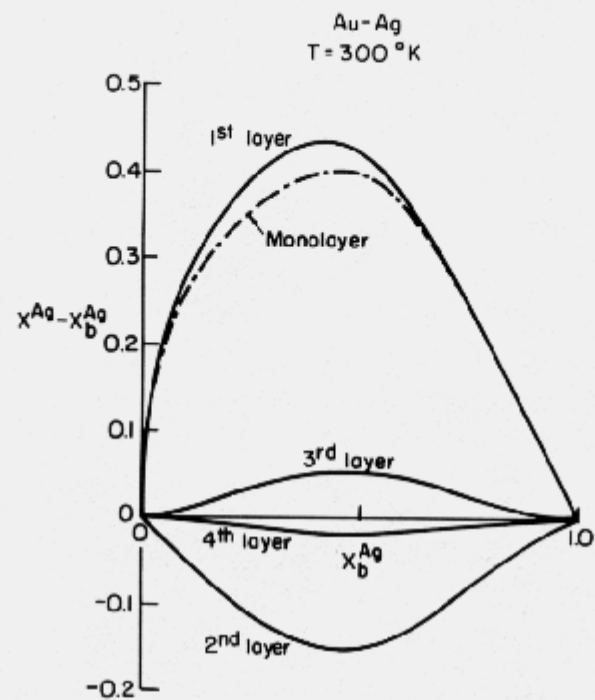
---

† But see footnote on p. 21.

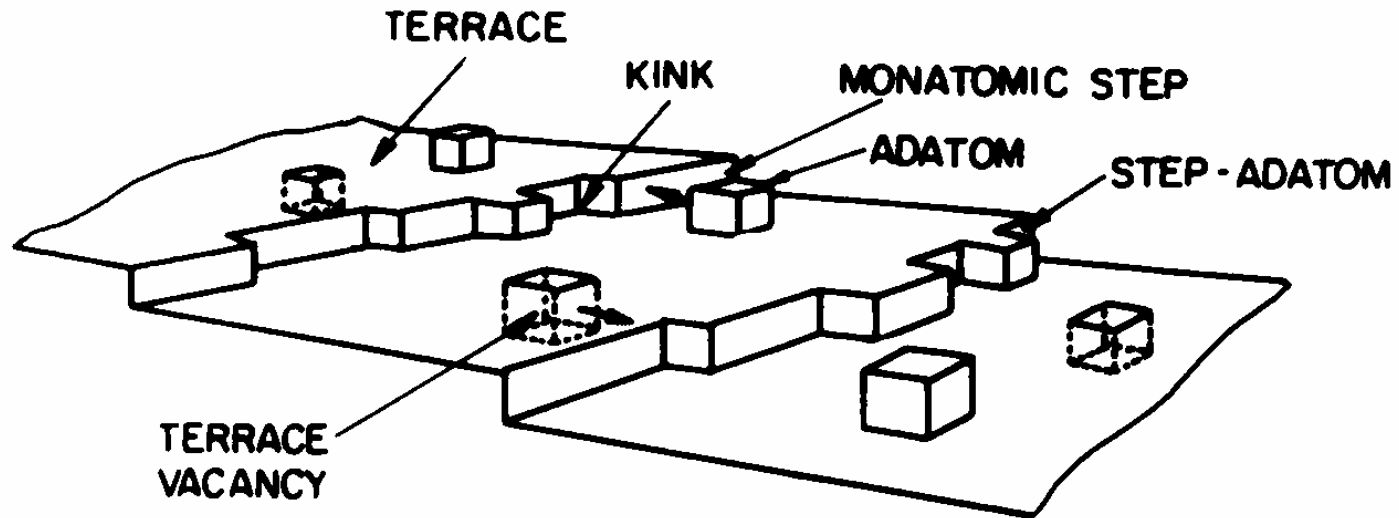
# As superfícies bem definidas

- **Padrões cristalográficos em superfícies cristalinas são diferentes dos padrões encontrados no interior dos mesmos cristais.**
- **A estrutura de superfícies de cristais conhecidos pelas suas propriedades catalíticas é alterada, devido à adsorção e durante uma reação. Isso também explica que certas *faces cristalinas* sejam mais ativas que outras, cataliticamente.**



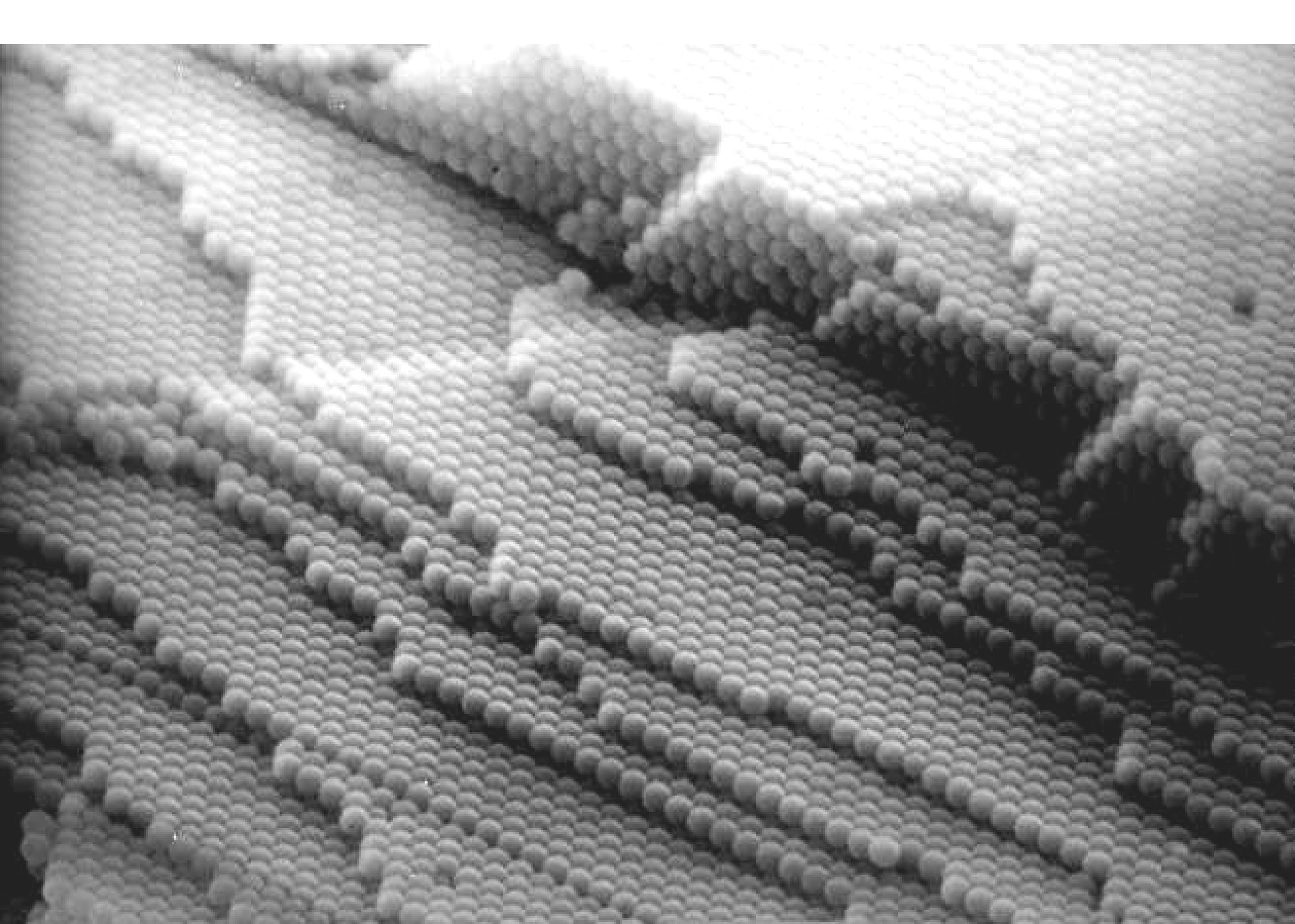


**Figure 3.6.** Surface segregation in the Au-Ag system. (a) Surface excess of Ag as a function of bulk composition at 300 K. (b) Surface excess of Ag as a function of bulk composition at 900 K.

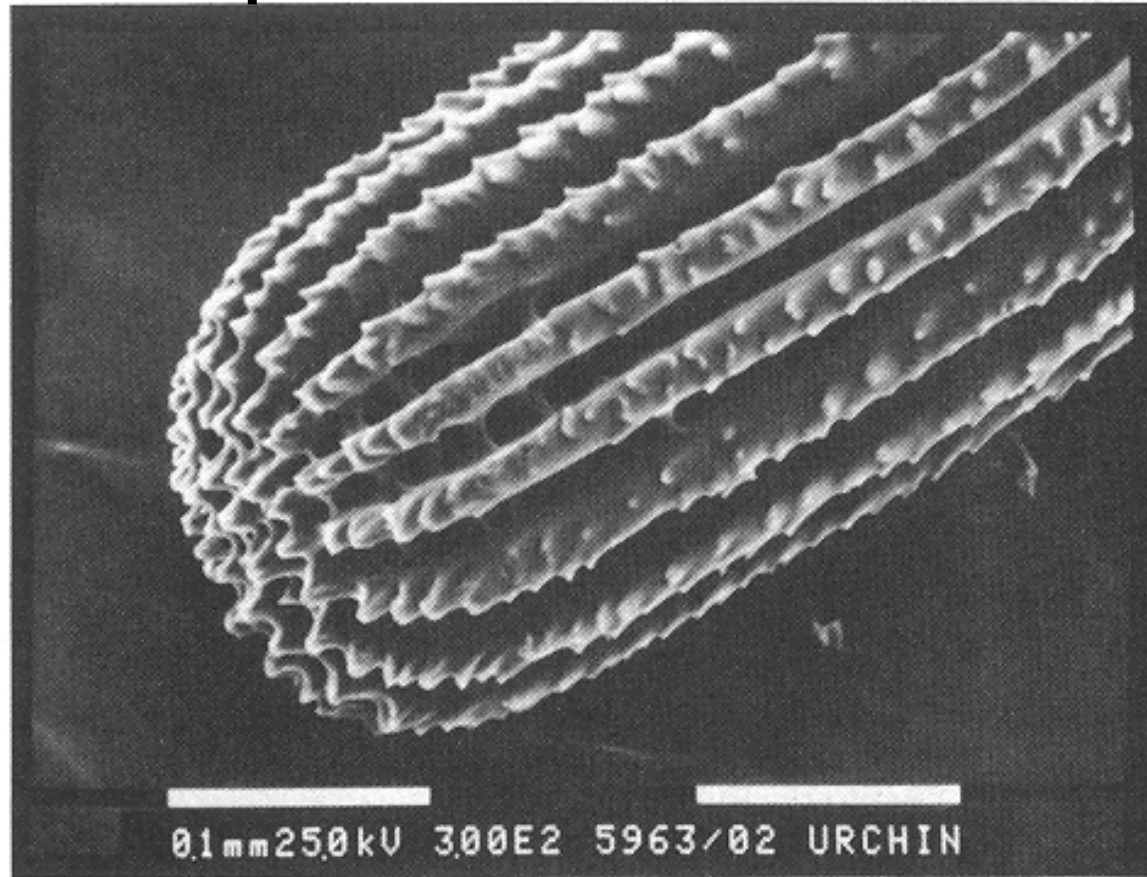


**Figure 2.6.** Model of a heterogeneous solid surface depicting different surface sites. These sites are distinguishable by their number of nearest neighbors.

Mesmo as superfícies de sólidos cristalinos mostram várias características morfológicas



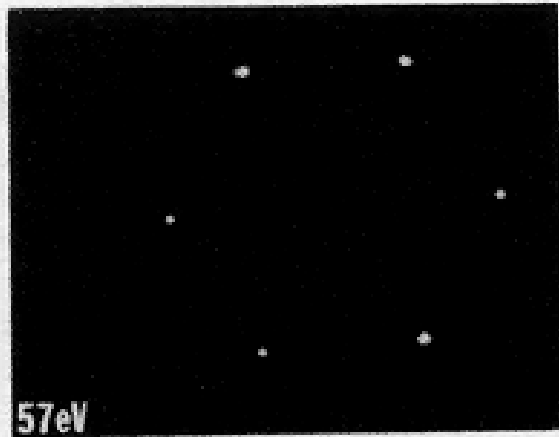
# Espinho de ouriço do mar: monocristal de $\text{CaCO}_3$ crescido sobre camada de polímero ácido formada sobre proteína



**Figure 1.6.** Spine of a sea urchin. Schematic diagram of the composite layer structure that makes up the spine of the sea urchin. Crystalline calcium carbonate grows on an acidic macromolecular layer that is bound to protein layers. The spine is a single crystal of  $\text{CaCO}_3$  with its  $00\bar{1}$  axis parallel to the growth axis. (Courtesy of S. Weiner, L. Addadi, and A. Berman, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel.)

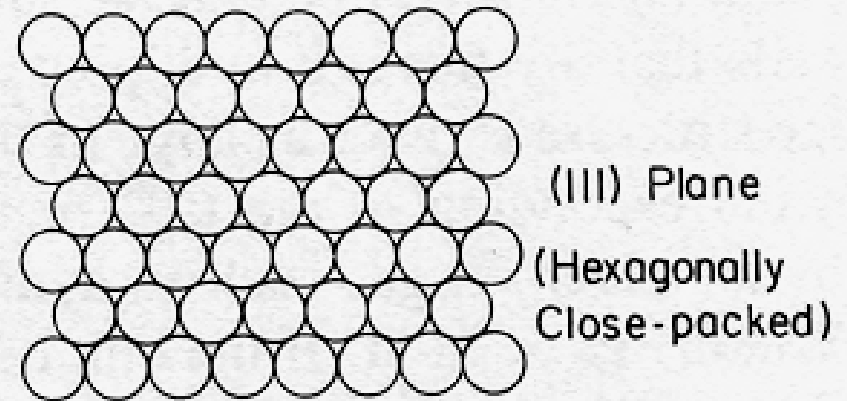
# **Difração de elétrons de baixa energia (LEED)**

- **Papel fundamental no estabelecimento do atual conhecimento sobre superfícies de sólidos cristalinos.**
- **O uso de elétrons de baixa energia limita a difração à primeira camada da superfície.**
- **Padrões cristalográficos em superfícies cristalinas são diferentes dos padrões encontrados no interior dos mesmos cristais.**
- **A estrutura de superfícies de cristais é alterada, devido à adsorção e durante uma reação.**



A.

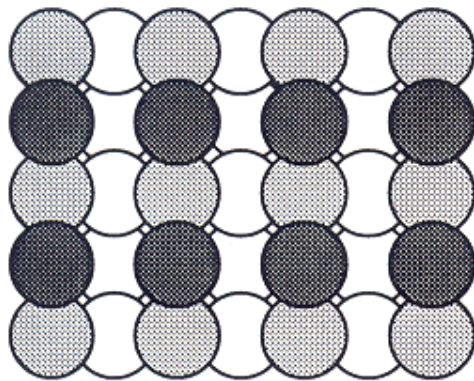
Pt (111)



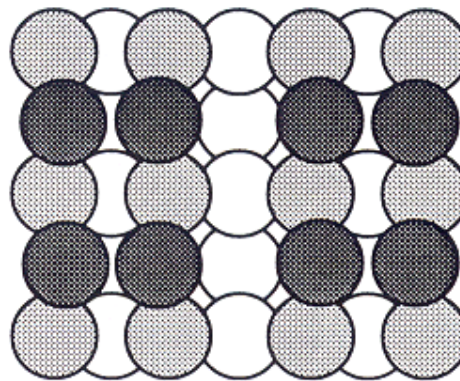
**LEED: difração de elétrons de baixa energia**  
**Fornece informação cristalográfica sobre a camada superficial de cristais**

### Top View: Si(100)

Ideal

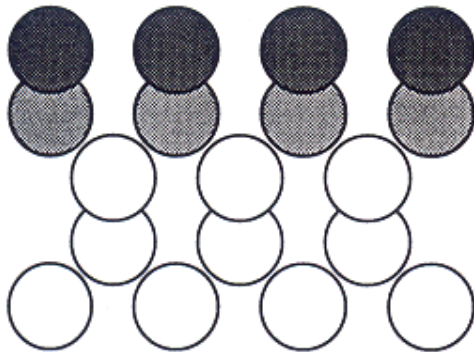


p(2x1) reconstructed

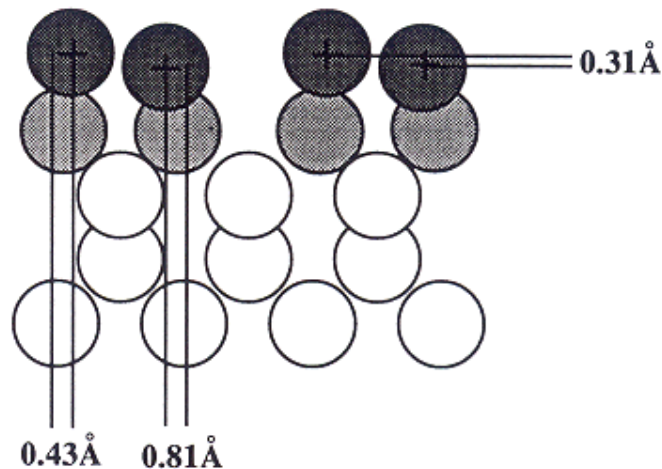


### Side View: Si(100)

Ideal



p(2x1) reconstructed



**A cristalografia da superfície difere das camadas internas do cristal (reconstrução), até a terceira camada.**

**Figure 2.13.** The reconstructed silicon (100) crystal face as obtained by LEED surface crystallography. Note that surface relaxation extends to three atomic layers into the bulk [166].

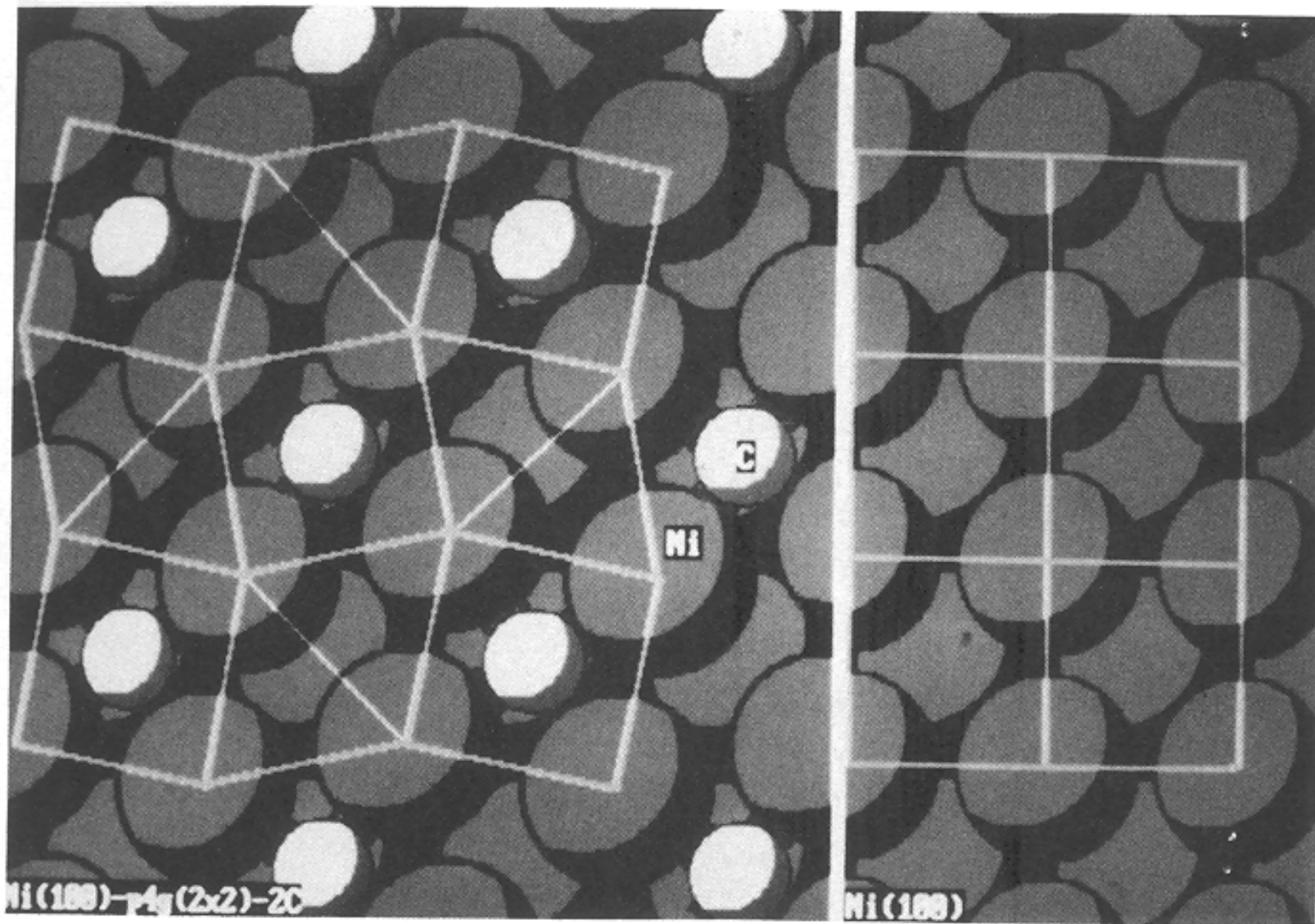
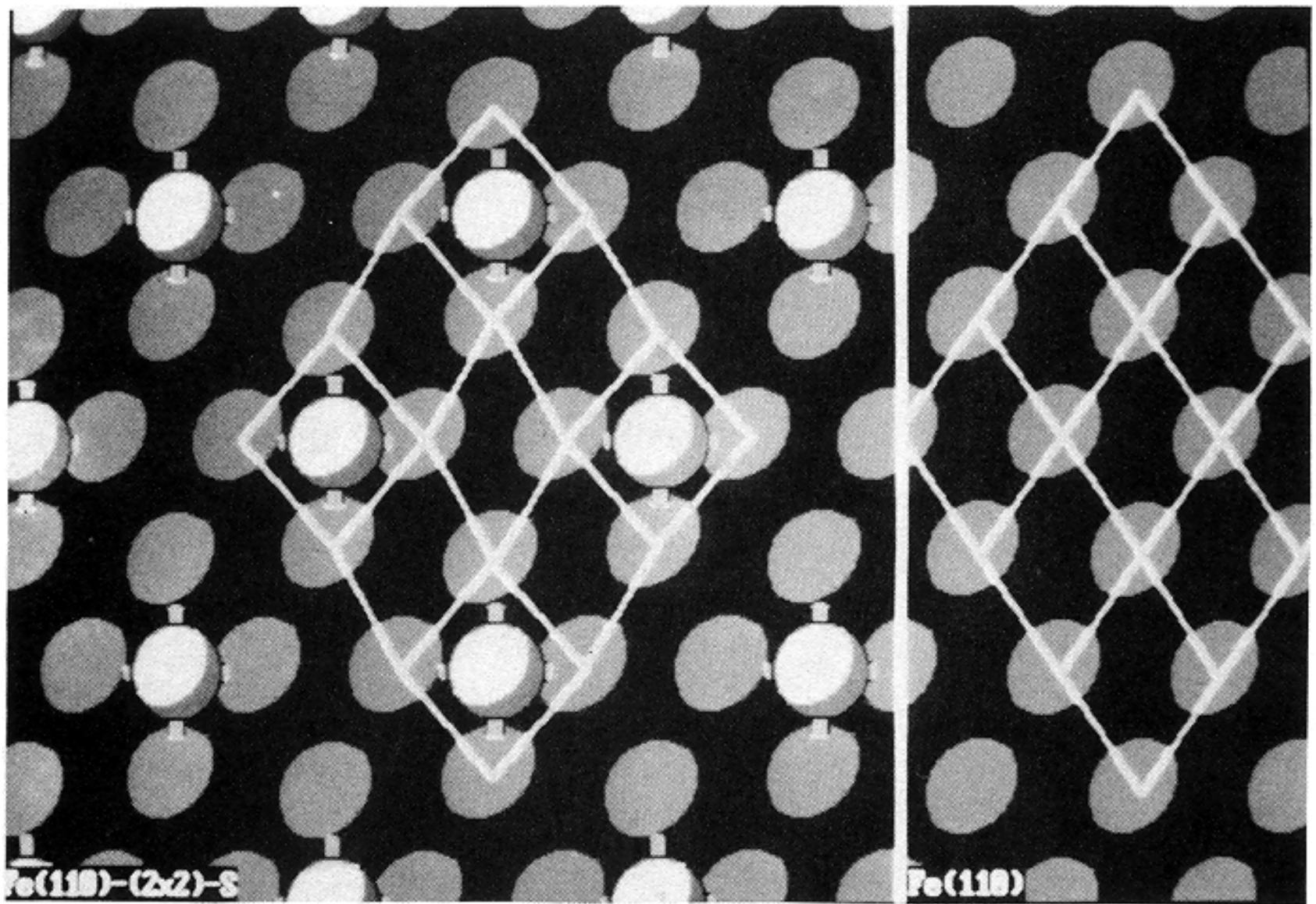


Figure 2.17. Carbon chemisorption induced restructuring of the Ni(100) surface [172, 173].

Reconstrução de Ni(100) induzida por quimisorção de C

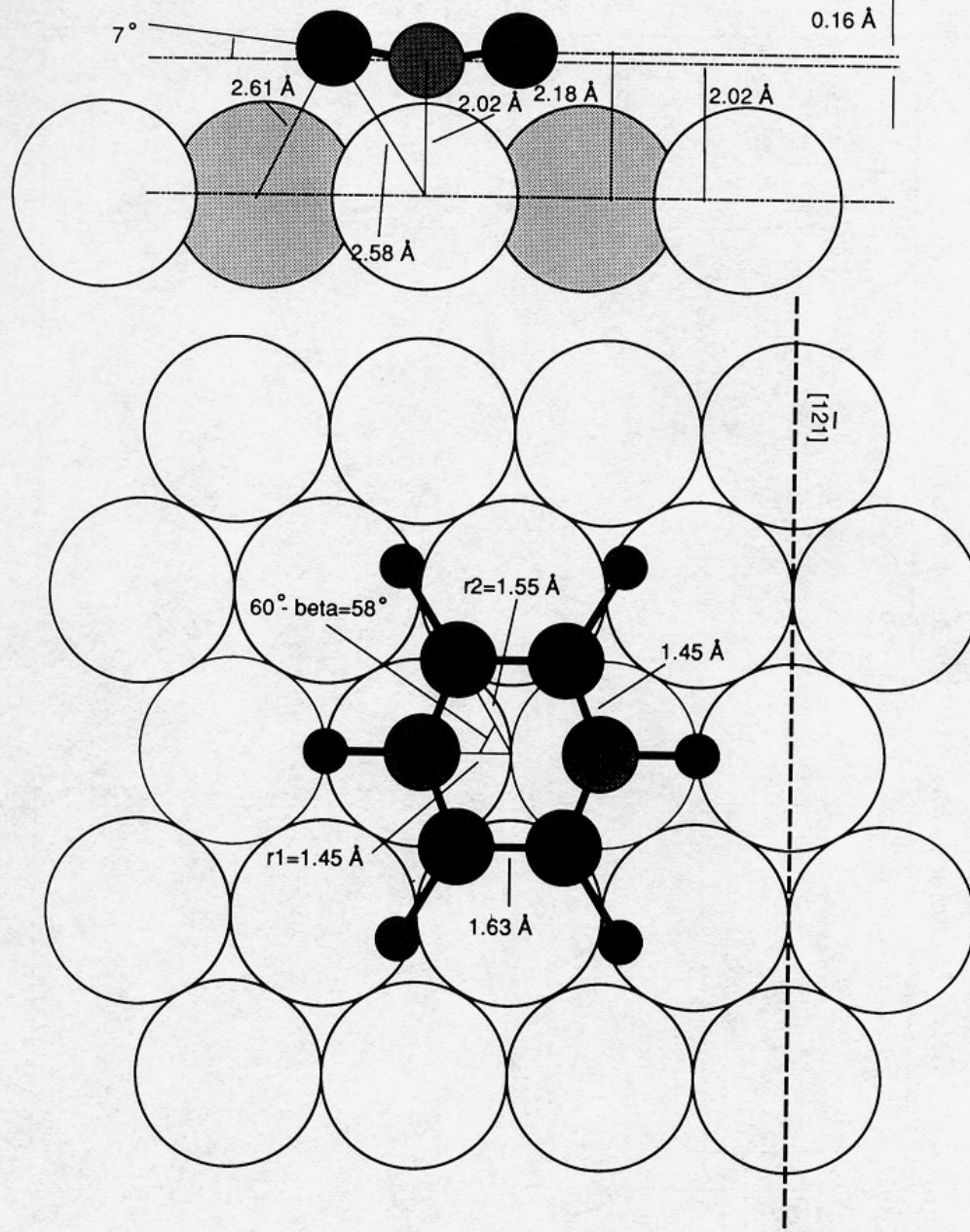




**Figure 2.18.** S-Fe(110). Sulfur-chemisorption-induced restructuring of the Fe(110) surface [174].

Reconstrução de Fe(110) induzida por quimisorção de S

Benzeno adsorvido em Pt(111): camada desordenada, moléculas em forma de barco. A camada se ordena na presença de CO co-adsorvido.



**Figure 2.29.** The surface structure of benzene in a disordered monolayer on Pt(111). The chemisorbed benzene layer remains disordered in the absence of coadsorbed CO. Note the bending of the benzene molecule into a boat-like surface structure.

## Synthesis of Anthropomorphic Molecules: The NanoPutians

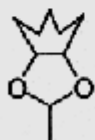
Stephanie H. Chanteau and James M. Tour\*

*Department of Chemistry and Center for Nanoscale Science and Technology, MS 222, Rice University,  
Houston, Texas 77005*

*tour@rice.edu*

*Received June 27, 2003*

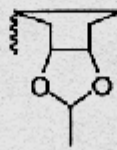
Described here are the synthetic details en route to an array of 2-nm-tall anthropomorphic molecules in monomeric, dimeric, and polymeric form. These anthropomorphic figures are called, as a class, NanoPutians. Using tools of chemical synthesis, the ultimate in designed miniaturization can be attained while preparing the most widely recognized structures: those that resemble humans.



NanoMonarch (18)



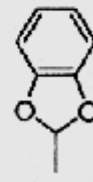
NanoTexan (19)



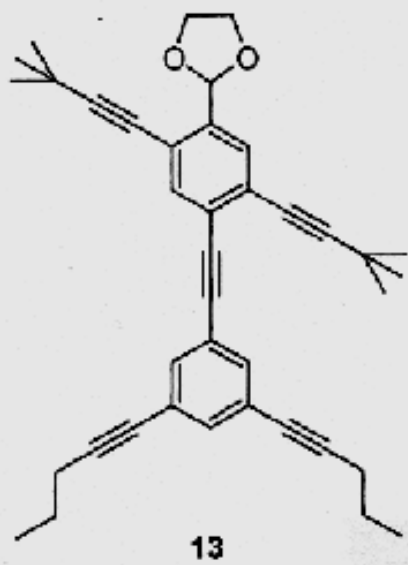
NanoScholar (20)



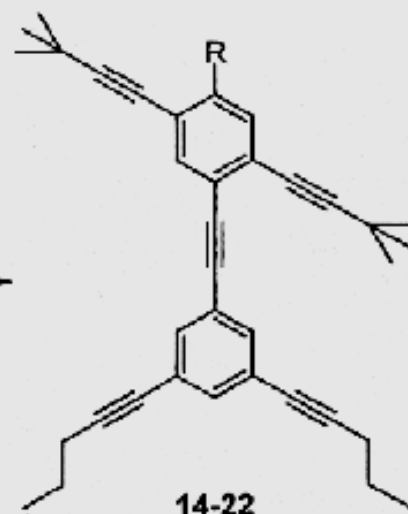
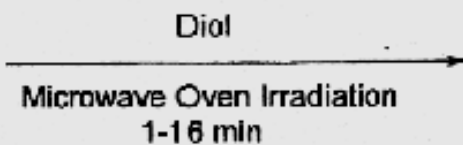
NanoBaker (21)



NanoChef (22)

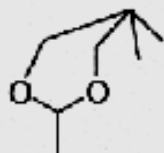


**13**  
**NanoKid**

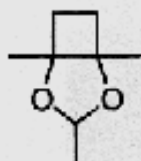


**14-22**

R = acetal head and neck



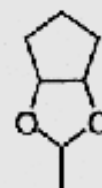
**NanoAthlete (14)**



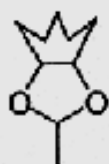
**NanoPilgrim (15)**



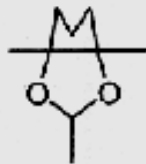
**NanoGreenBeret (16)**



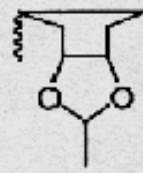
**NanoJester (17)**



**NanoMonarch (18)**



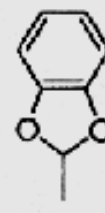
**NanoTexan (19)**



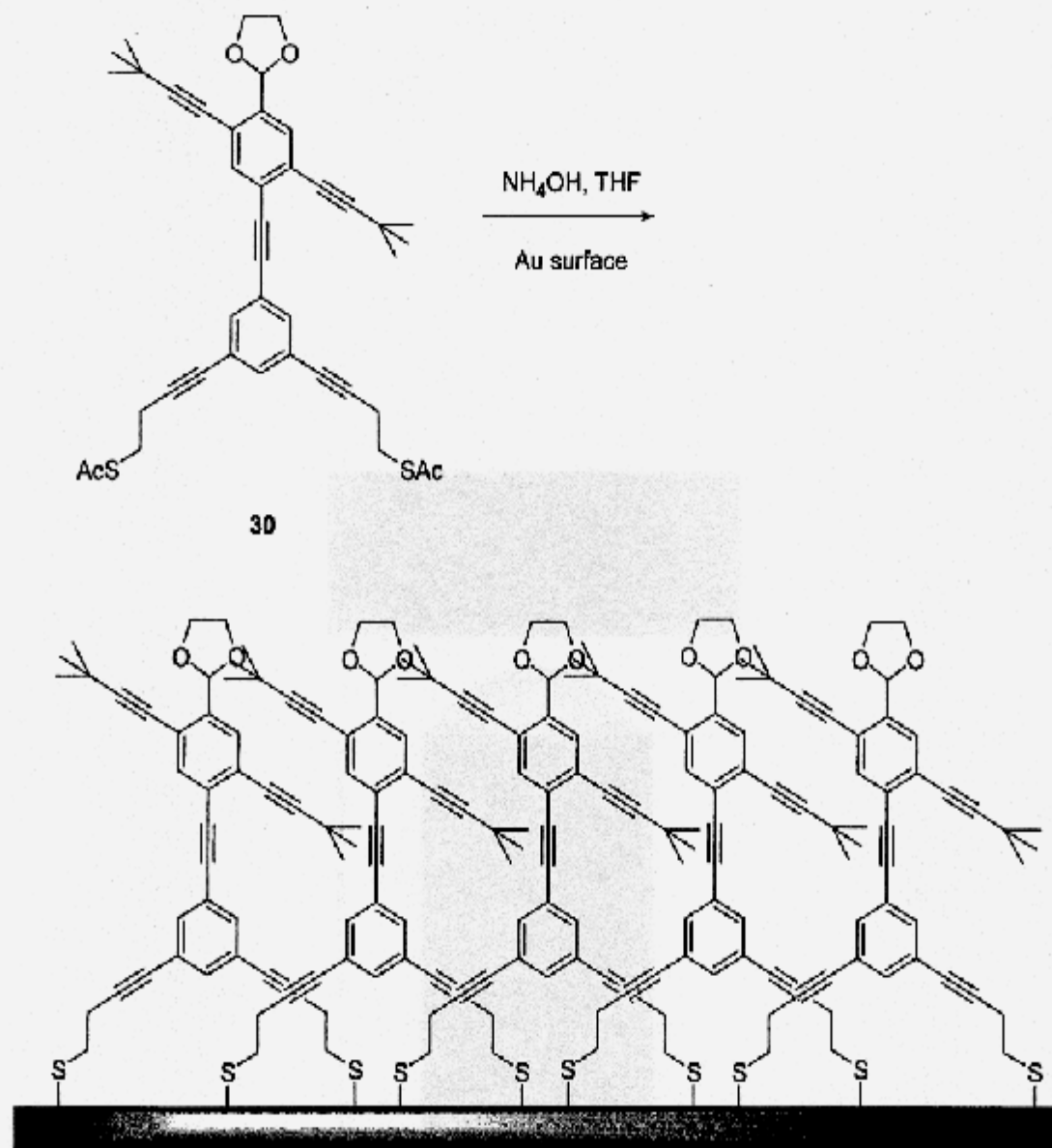
**NanoScholar (20)**



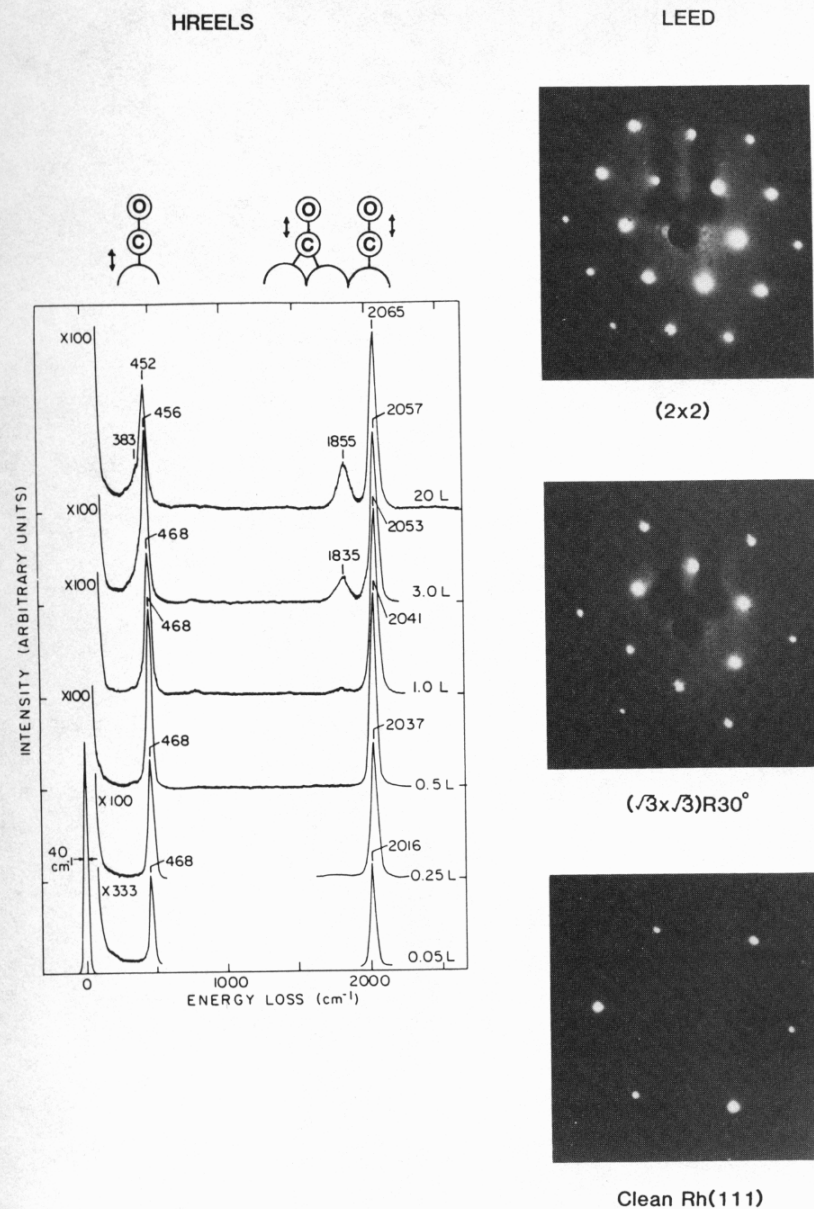
**NanoBaker (21)**



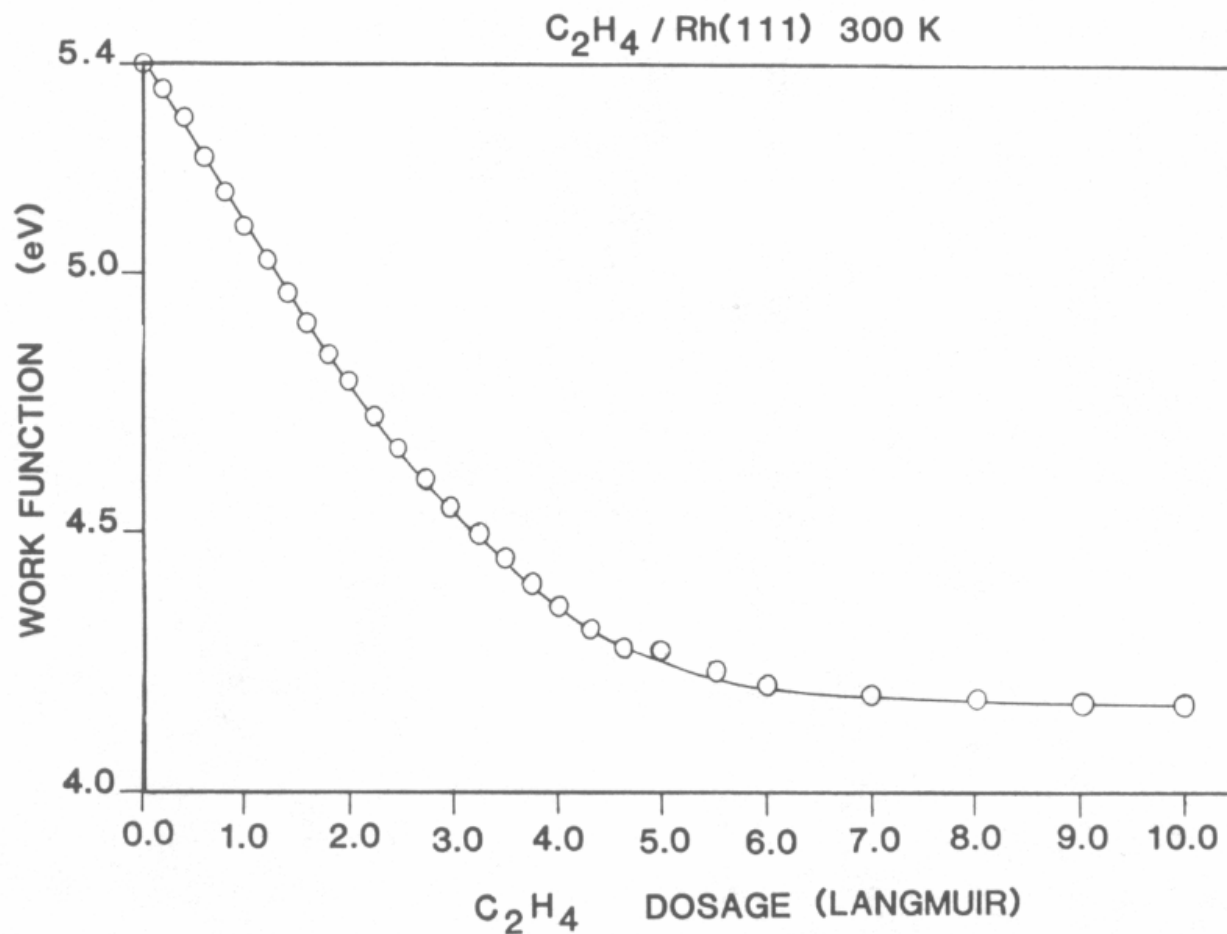
**NanoChef (22)**



**FIGURE 3.** Self-assembly of **30** on a gold surface. Surface packing is greater than represented here since monolayer coverage was achieved.



**Figure 4.4.** Vibrational spectrum of carbon monoxide chemisorbed on the Rh(111) surface obtained by HREELS. The curves correspond to the spectrum obtained at different CO exposures, *L*. The LEED diffraction pattern indicates that the CO monolayer is ordered at the different coverages.



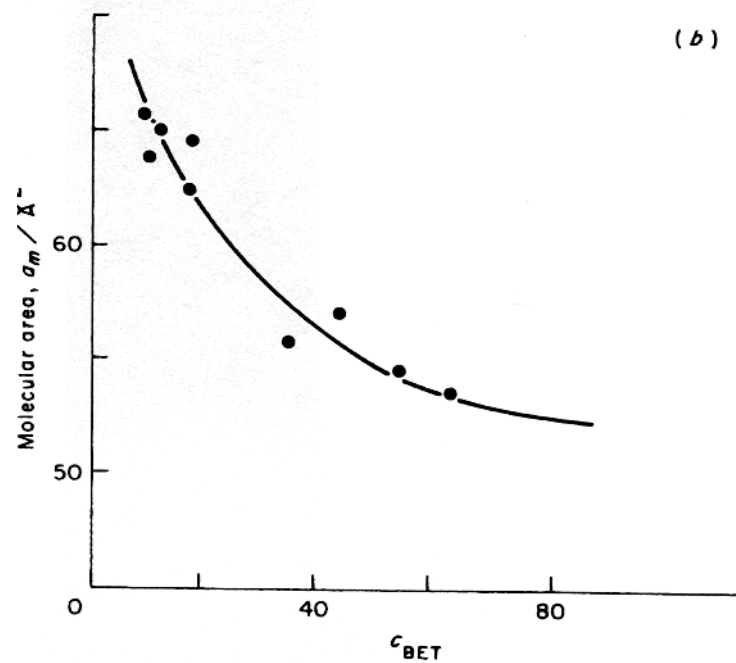
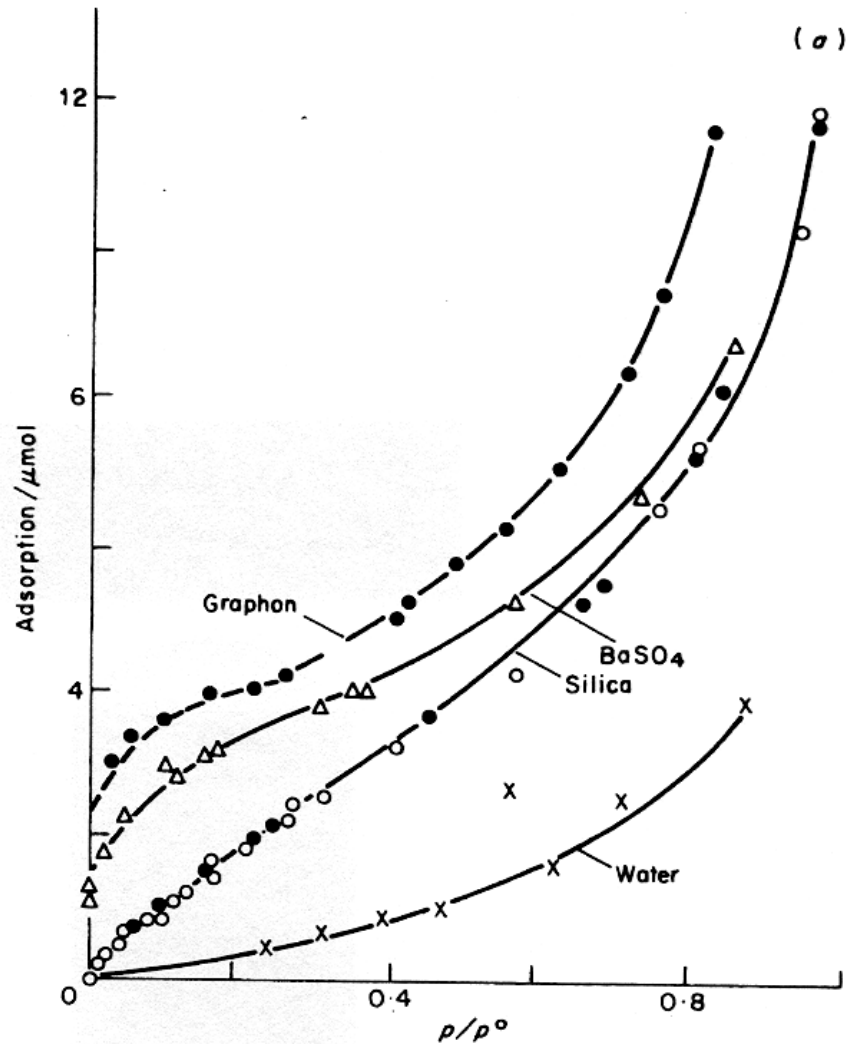
**Figure 6.22.** Decrease of rhodium work function upon chemisorption of ethylene on the (111) surface [40].



# Isotermas e área específica

- Isotermas teóricas seguem diferentes modelos: Langmuir, equilíbrio dinâmico entre as taxas de adsorção e de dessorção; ausência de interações laterais; Brunauer-Emmett-Teller, multicamadas; Freundlich; Isotermas baseadas no estado do filme adsorvido, transições de fase na camada adsorvida
- Estas isotermas permitem a determinação da *área específica*, ou a área por unidade de massa do sólido. O caso mais importante é o da isoterma de BET, que descreve bem a fisissorção de substâncias apolares de pequena massa molar em muitos sólidos, e é a base do principal método corrente de determinação de área específica.
- Isotermas descrevem situações de *equilíbrio dinâmico*, portanto a obtenção de isotermas em diferentes temperaturas pode fornecer entalpias de adsorção, através de expressões do tipo  $(d(\ln P)/dT)_i = -\Delta H/RT$ .





**Fig. 2.17** The adsorption of pentane on different adsorbents. (a) Effect of the nature of the adsorbent on the shape of the isotherm (each isotherm is labelled with the name of the adsorbent). (b) Dependence of  $a_m$ (pentane) on the value of parameter  $C$ . (Courtesy Kiselev and Eltekov.<sup>50</sup>)

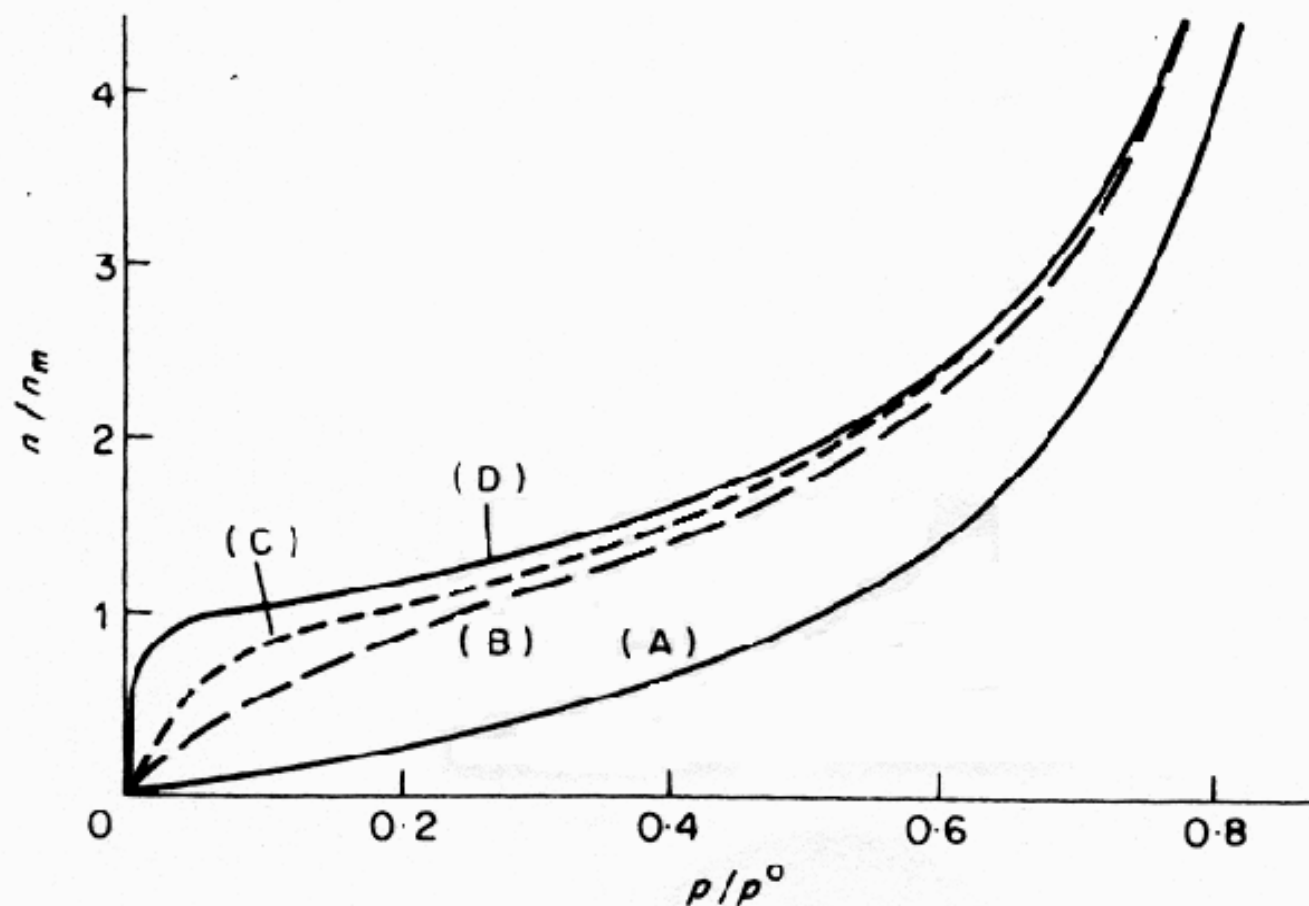
## Equação BET

$$\frac{n}{n_m} = \frac{c(p / p^o)}{(1 - p / p^o)(1 + (c - 1)p / p^o)}$$

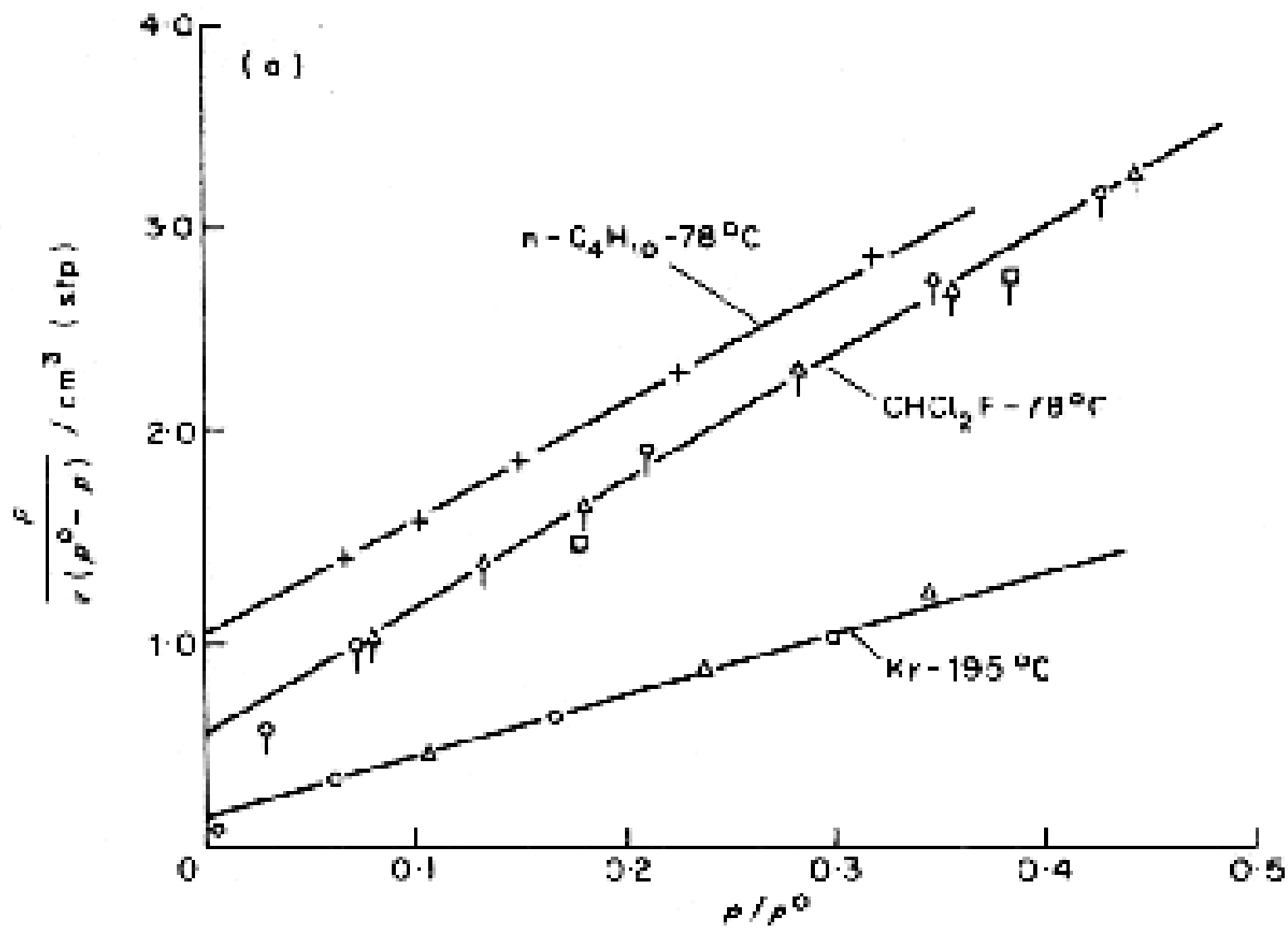
onde  $c = \exp(q_l - q_L)/RT$

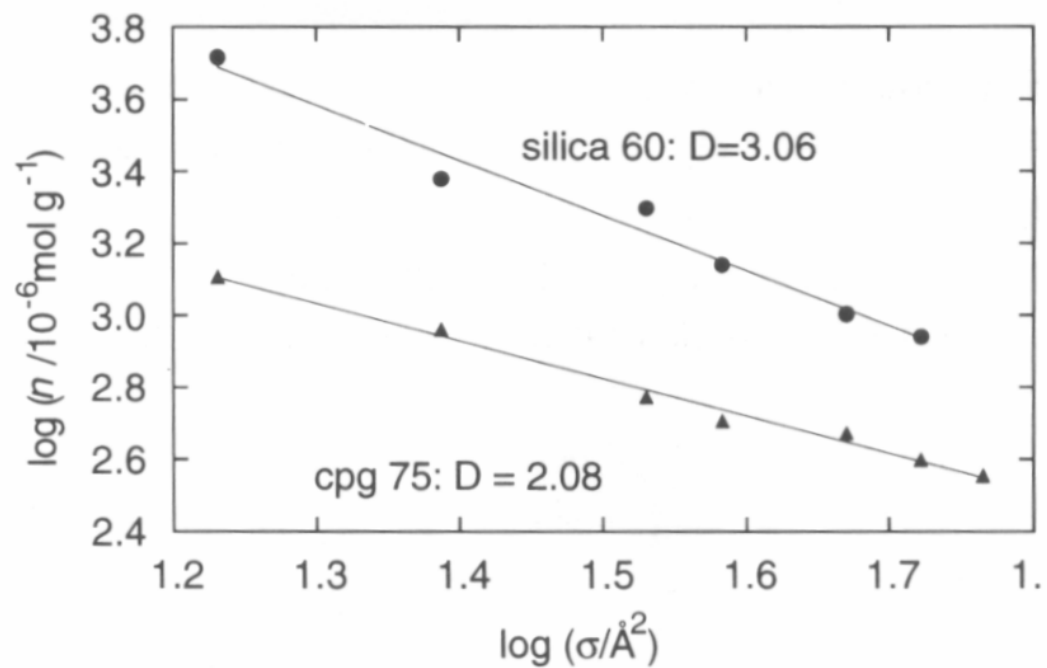
Para N camadas:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{c(p/p^o)}{1 - p/p^o} \frac{1 - (N + 1)(p/p^o)^N + N(p/p^o)^{N+1}}{1 + (c - 1)(p/p^o) - c(p/p^o)^{N+1}}$$



**Fig. 2.1** Curves of  $n/n_m$  against  $p/p^0$ , calculated from the BET equation (2.12) for different values of  $c$ : (A)  $c = 1$ ; (B)  $c = 11$ ; (C)  $c = 100$ ; (D)  $c = 10\,000$ .





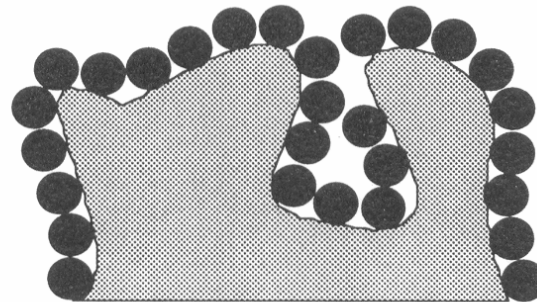
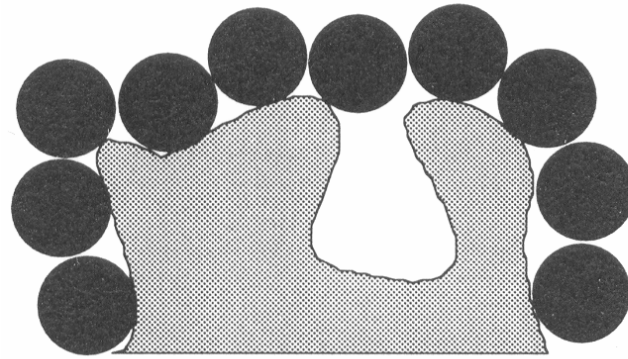
**Fig. 1.8** The dependence of the surface coverage for silica 60 and cpg 75 on the cross-sectional area of *n*-alkanes.

# *Caráter fractal de superfícies de sólidos*

- Um paradoxo: a área medida usando-se o método BET, de um mesmo material mas usando diferentes adsorbatos, varia com o tamanho da molécula adsorvida na superfície, na grande maioria dos casos.
- Em 1985, análises de muitos resultados anteriores mostraram que a área varia com as dimensões da molécula adsorvida da maneira prevista pela geometria fractal.
- As dimensões fractais de alguns adsorventes importantes são: sílica-gel, altamente porosa,  $D=3$ ; sílica "smoked" não porosa e negro de fumo grafítico,  $D=2$ ; carvão ativo de coco:  $D=2,67$ ; alumina porosa,  $D=2,79$ .

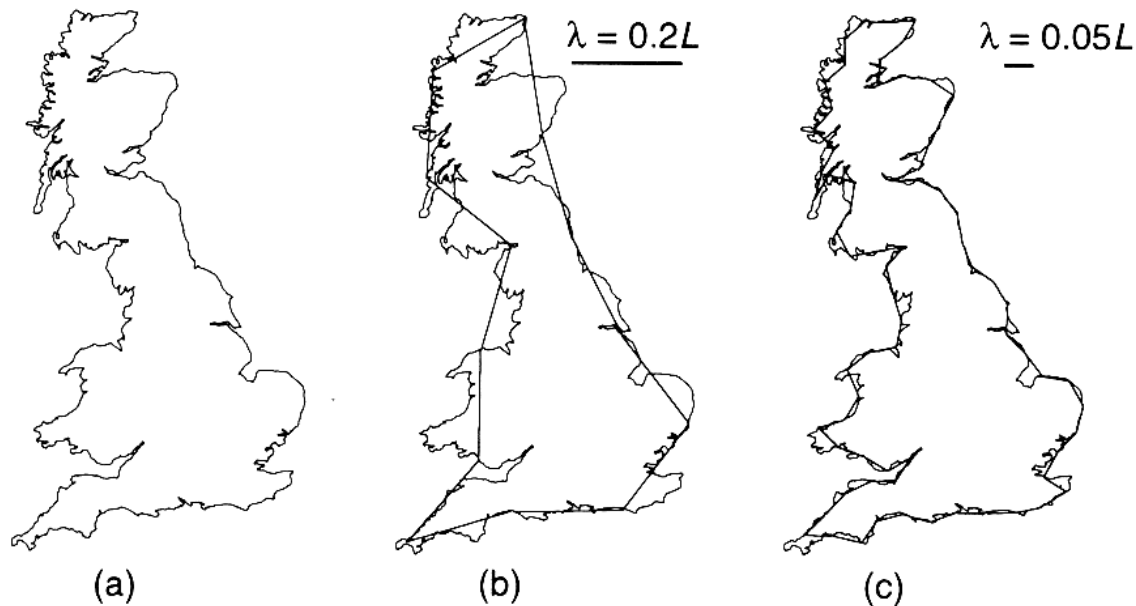
# Fractais

- Um objeto fractal tem três características principais:
  - **Auto-similaridade**, ou simetria de escala: é a reprodução de um mesmo aspecto morfológico, em diferentes escalas de tamanho.
  - **Dimensão fracionária**: objetos euclidianos, isto é, descritos pela geometria de Euclides têm dimensões 1, 2 ou 3. Uma linha fractal muito tortuosa pode ter dimensão 1,7, uma superfície muito tortuosa pode ter uma dimensão 2,6. A linha tortuosa tende a preencher a superfície, assim como a superfície tortuosa tende a preencher as três dimensões do espaço.
  - Uma linha fractal não tem um comprimento definido univocamente: **o valor obtido depende do tamanho da "régua" ou gabarito usado na medida**. Quanto menor o gabarito, maior será o comprimento:  $\ln L = A - d (\ln \lambda)$ , onde L é o comprimento medido, d é a dimensão fractal e  $\lambda$  é o comprimento do gabarito.



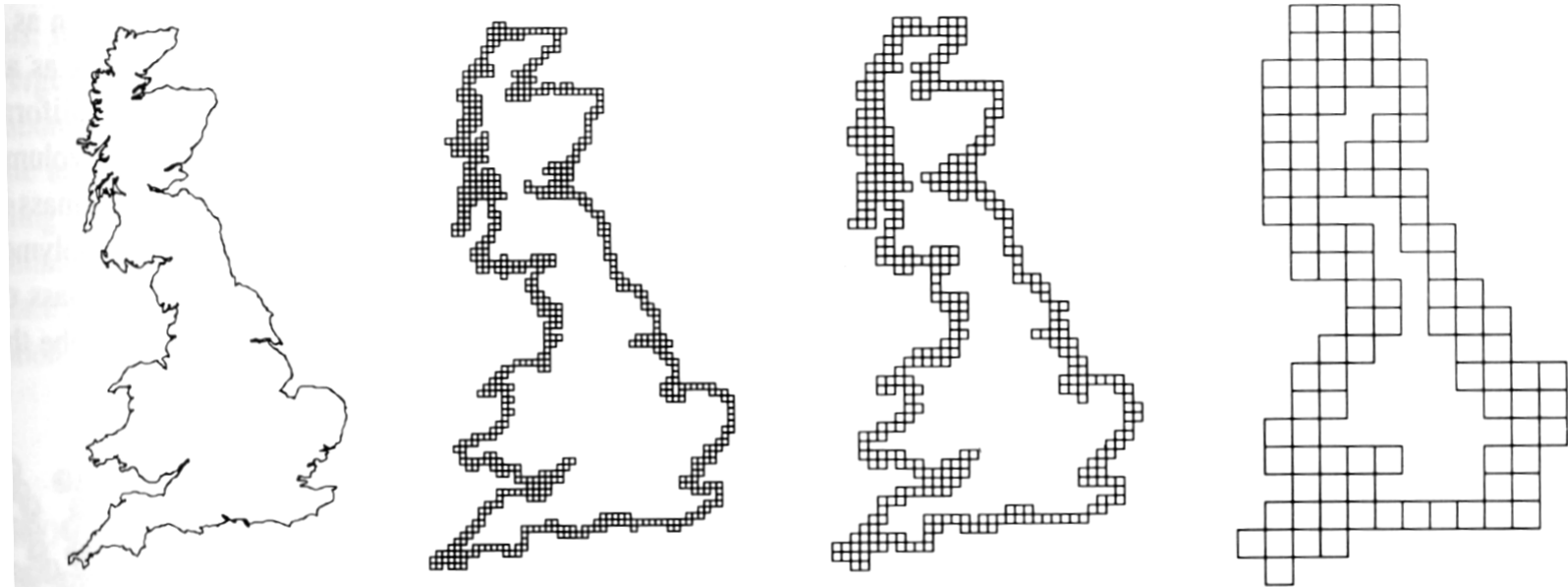
**Fig. 1.2** Cross-section of a rough surface covered with probe molecules of two different sizes.



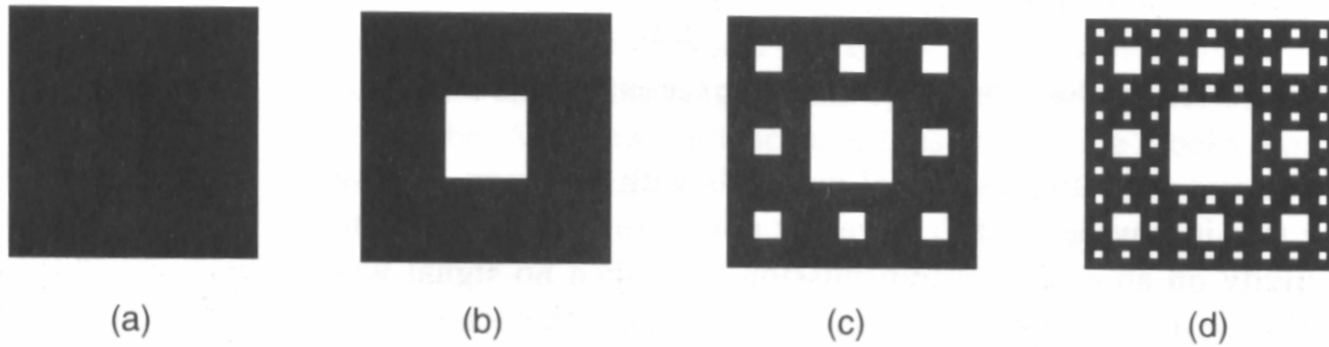


**Fig. 1.9** The length of the coast of the largest British Island may be estimated with a set of dividers. We display the results of such measurements with dividers of length  $\lambda = 0.2$  and  $0.05L$ , where  $L$  is the maximum width of the island.

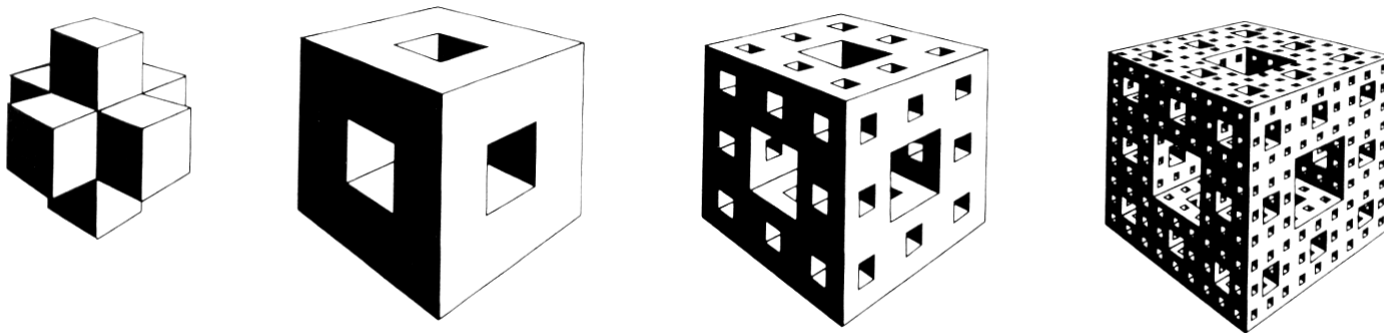
---



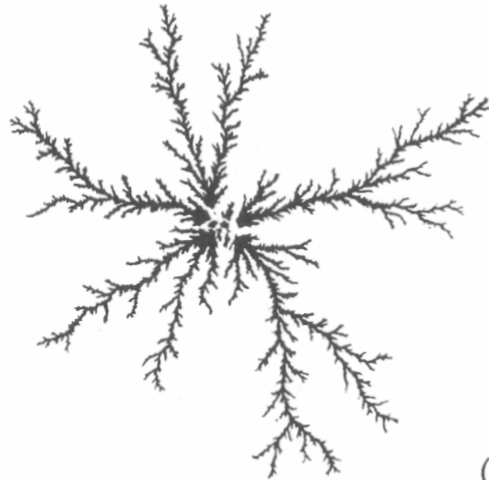
**Fig. 1.21** Several stages in the calculation of  $D$  for the coastline of the mainland of Great Britain using the box-counting method.



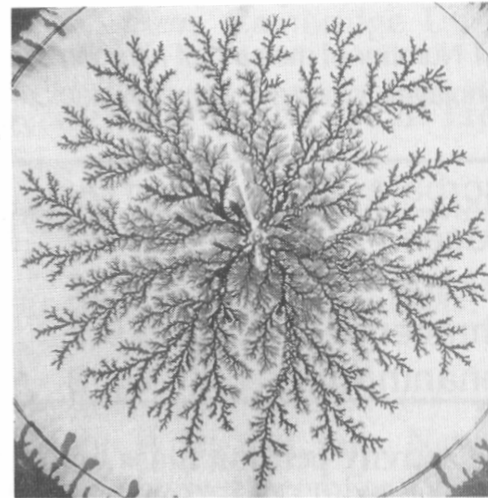
**Fig. 1.16** The initiator and generator of the Sierpinski carpet with the 2nd and 3rd generations.



**Fig. 1.18** Cruciform core and the first few generations of the Menger sponge.

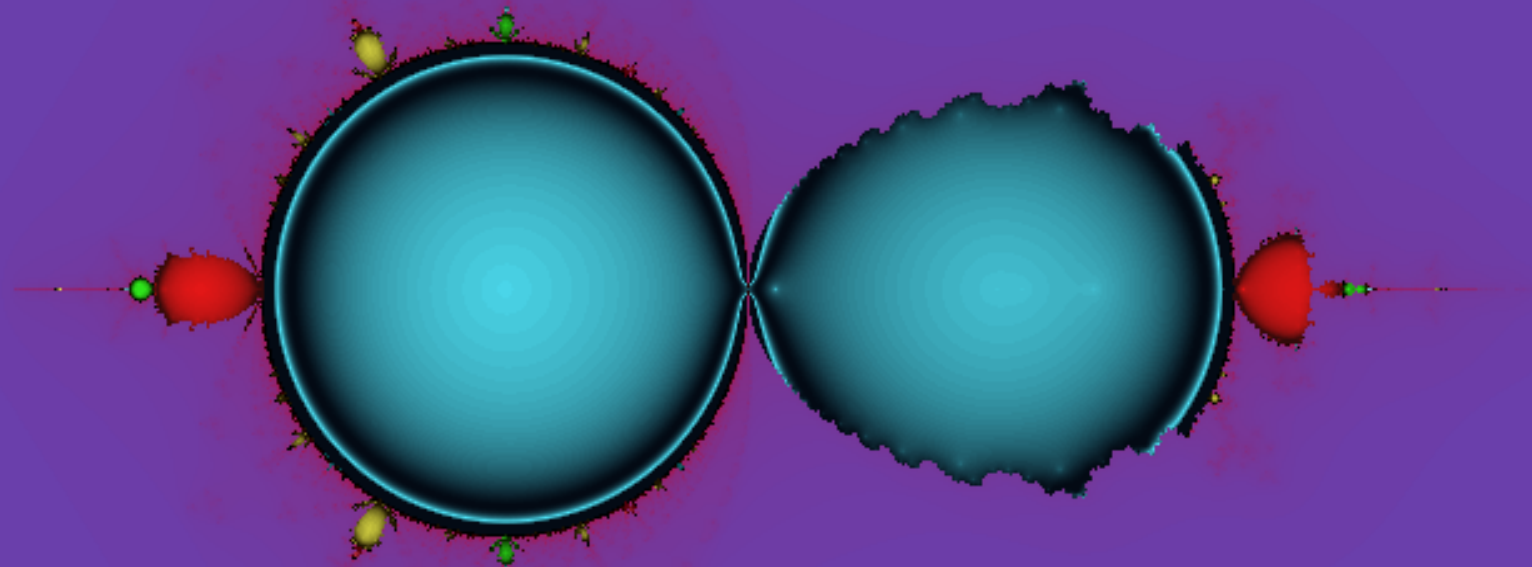


(a)



(b)

**Fig. 2.1** (a) Zinc grown by electrodeposition and (b) the pattern formed when water is injected into the centre of a thin layer of clay held between two glass plates.



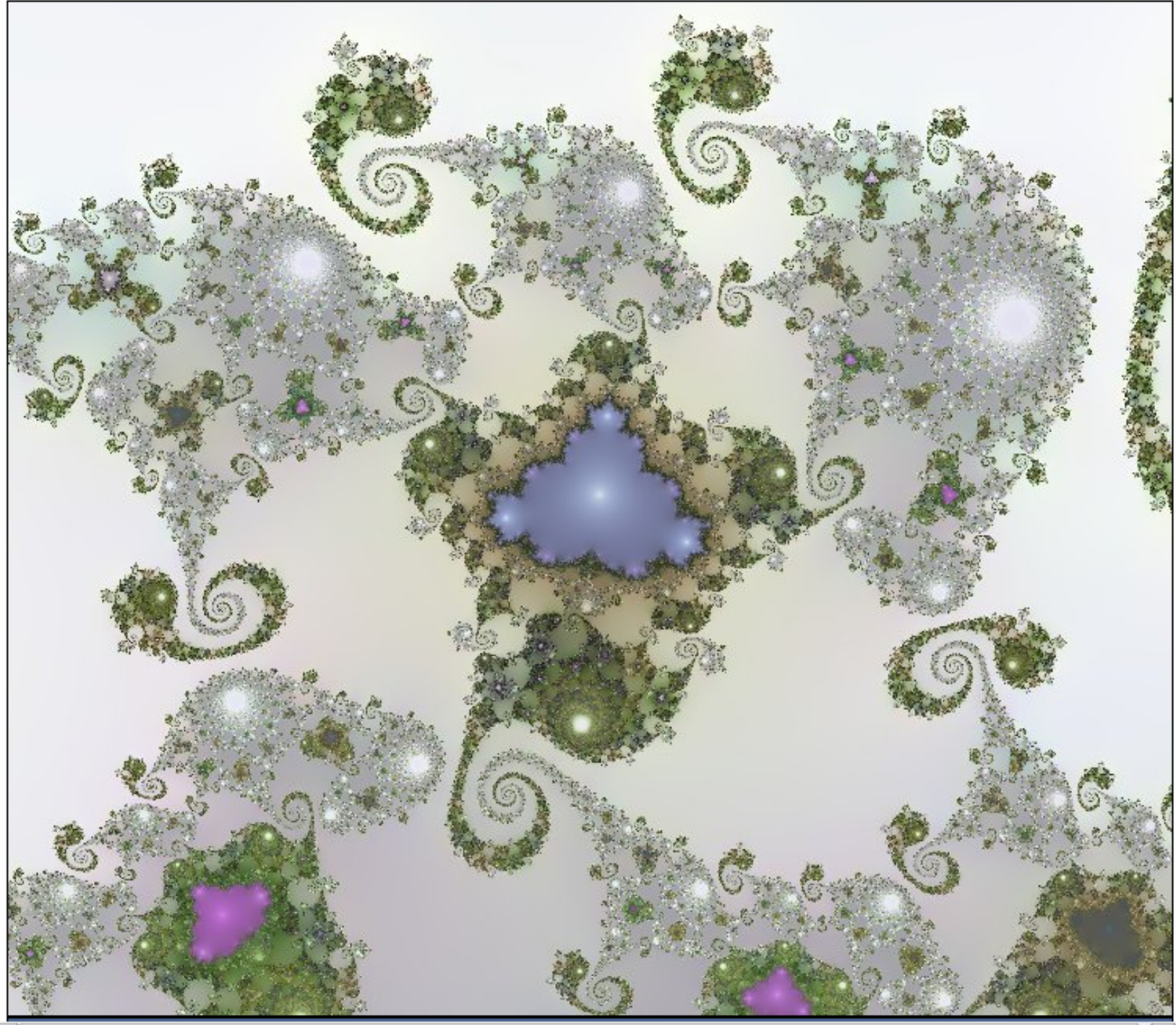
### Logistic Equation

This picture is a **Mandelbrot pattern** given by the *logistic equation*

$$z_{n+1} = p(1 - z_n) z_n,$$

with the initial value  $z_0 = (0.1, 0)$  over the rectangular area defined by  $xmin = -2.5$ ,  $xmax = 4.5$ ,  $ymin = -2.5$ ,  $ymax = 2.5$ . When each  $z_n$  assumes a real value, the equation is used by ecologists to model population growth of certain species. If the "critical point"  $z_0 = (0.5, 0)$  is used for the initial

<http://www.elena-fractals.it/>



# ***Outros Métodos de Caracterização de Superfícies Sólidas***

- **Calor de imersão:** depende da natureza da superfície sólida, da sua área e também da natureza do líquido:  $q = A.E_L$ .
- **Taxa de dissolução do sólido:**
  - Processos ativados (dependem apenas da difusão de moléculas de sólido) : a taxa de dissolução aumenta pouco com a temperatura,  $v = kA$  e a agitação é efetiva.
  - Nos processos ativados, (sílica em HF), ocorre uma reação química que é a etapa lenta do processo. A velocidade de dissolução depende muito da temperatura, e menos da agitação.



# Superfícies de Polímeros

- Moleculares
- Dimensões das cadeias (raio de giração) elevadas
- Segregação de oligômeros
- Baixa cristalinidade superficial
- Reações na superfície formando camadas diferenciadas
- Modificação química



Sorção de líquidos em  
polímeros: o líquido se  
*dissolve* no polímero

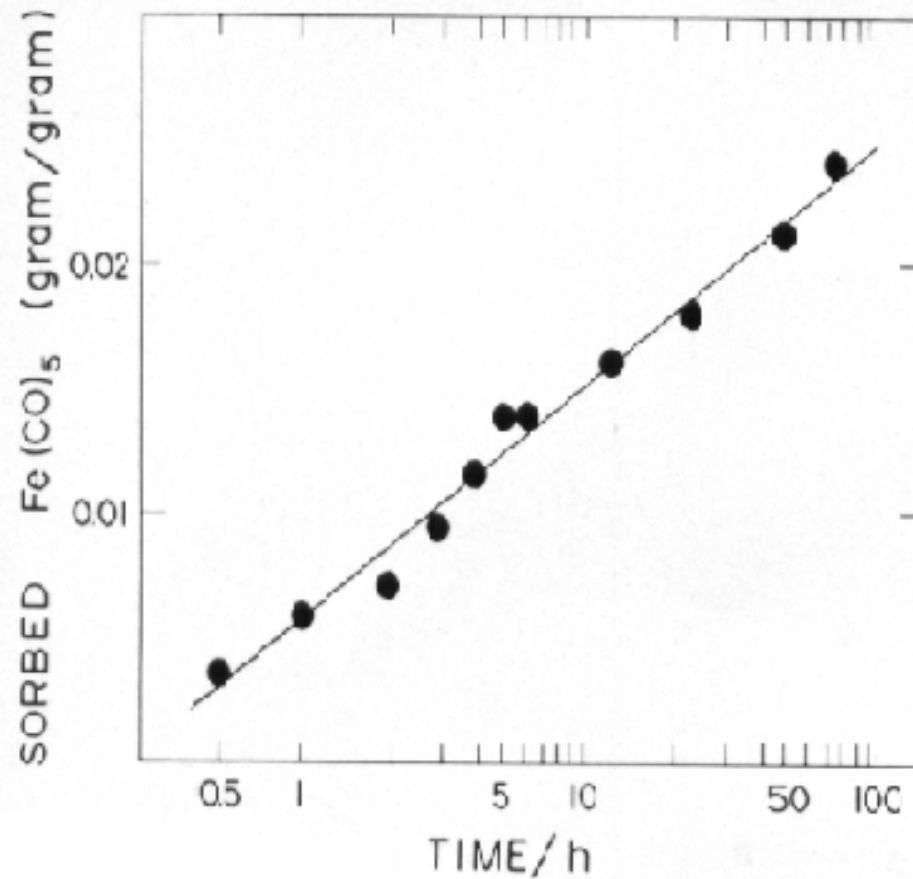


Fig. 1.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  sorption on high-density polyethylene (40 × 30 × 0.5 mm pieces, 74% crystalline).

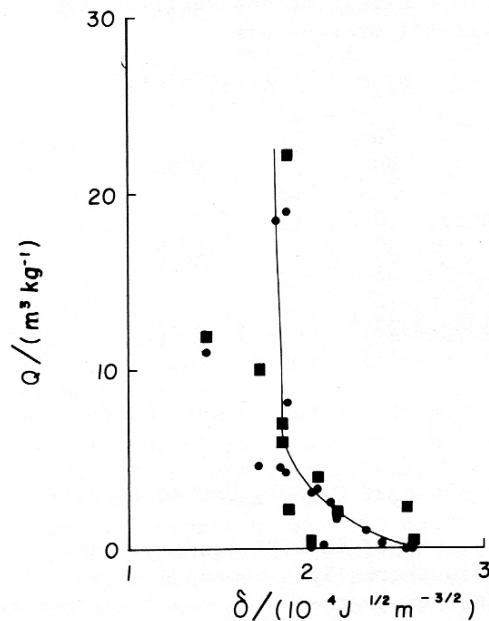


Figure 1. Swelling coefficients of liquids sorbed in PTFE Teflon as a function of their solubility parameter.  $t = 30^{\circ}\text{C}$ , 48 hours immersion. Degree of crystallinity of PTFE: 70% (●) and 55% (■).

# Nanopartículas de óxido de ferro em Teflon

(Surface Contamination, K. L.  
Mittal, ed., 1979)

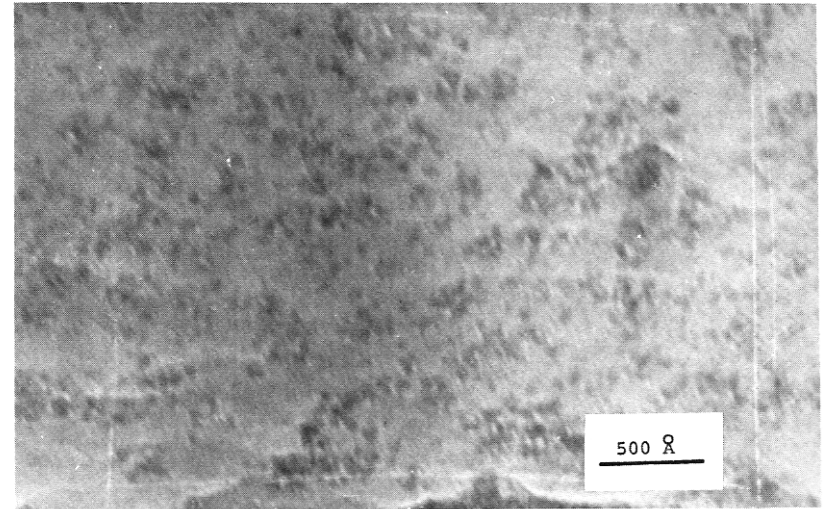


Figure 3. Electron Micrograph of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -impregnated PTFE.

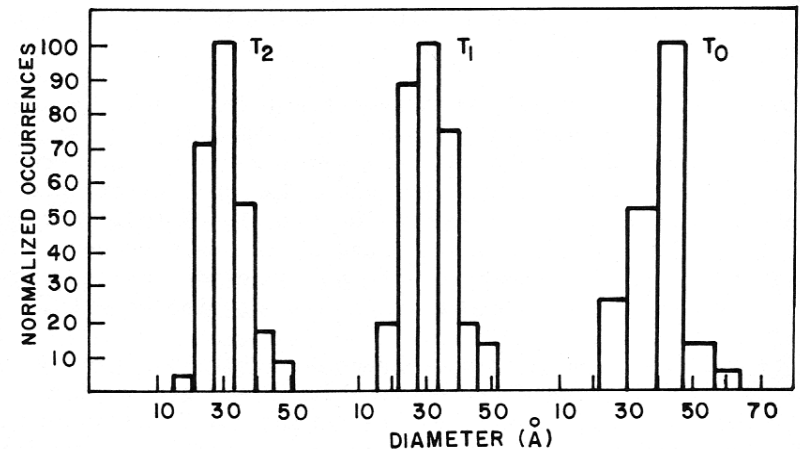
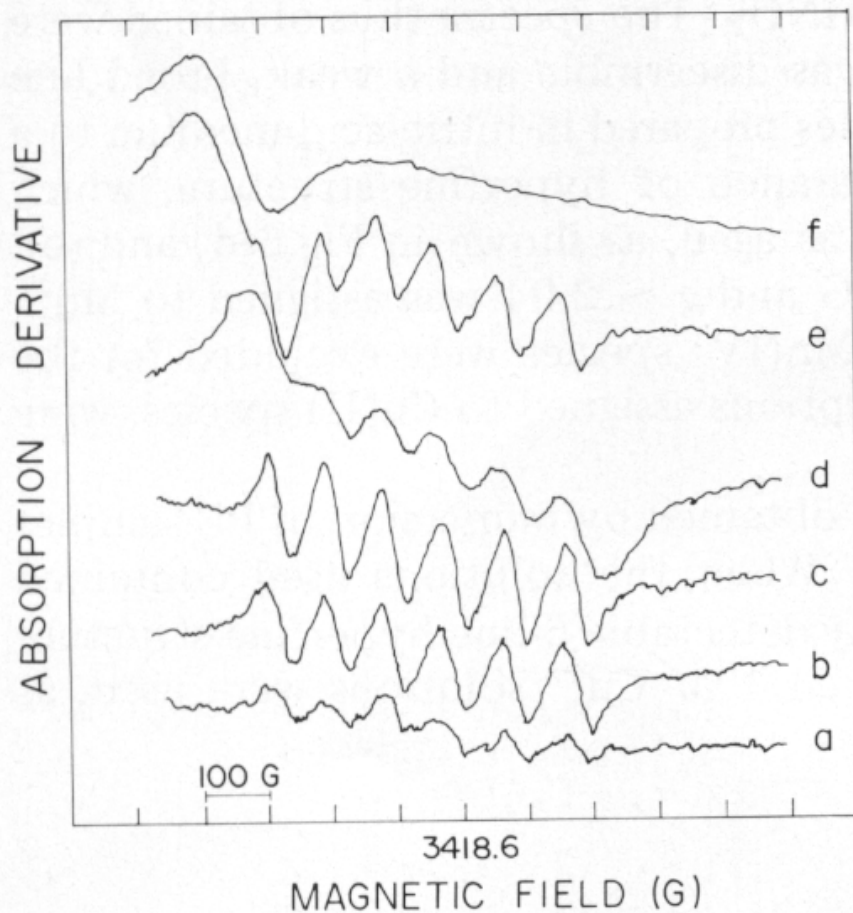
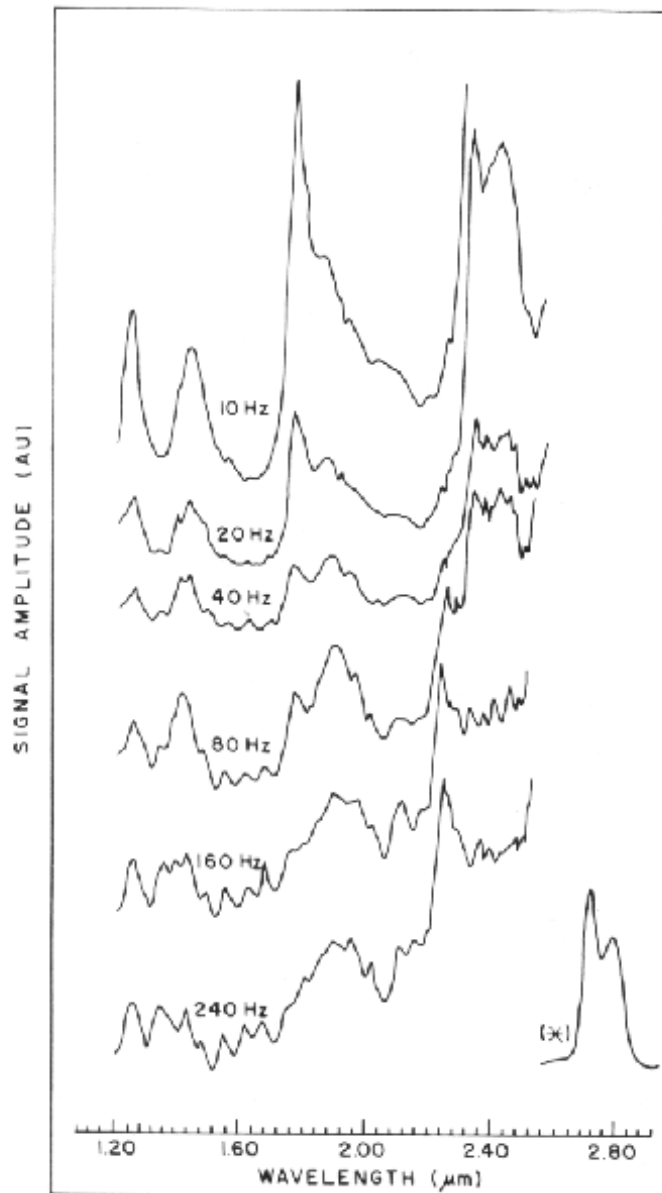


Figure 4. Particle size distribution histograms of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in PTFE.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  concentration in the samples:  $T_0$ , 0.34;  $T_1$ , 0.58;  $T_2$ , 0.62%.



Reação do polietileno  
com um oxidante:  
formação de depósitos

Fig. 7. ESR spectra of oxide-coated LDPE. (a, c, d, e); Tubing exposed to 0.2 M  $\text{KMnO}_4$ —0.2 M  $\text{HNO}_3$ —1.0 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  aqueous solutions for 60, 190, 300 and 520 min, respectively, at 80°C. (b): same as (a), after 2 months ageing under air; (f): tubing exposed to 0.2 M  $\text{KMnO}_4$ —0.2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ —1.0 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  aqueous solution for 660 min,  $T = 80^\circ\text{C}$ .



Espectros NIR de polietileno: a superfície difere do interior.

Superfície rica em oligômeros e cadeias ramificadas

Fig. 1. NIR-PA spectra of polyethylene at six chopping frequencies. For conditions see text.  
\* OH absorption band of water vapor: this band has the same intensity for all chopping frequencies and was recorded at 100 mV full-scale deflection.

## Detecção de regiões oxidadas por coramento

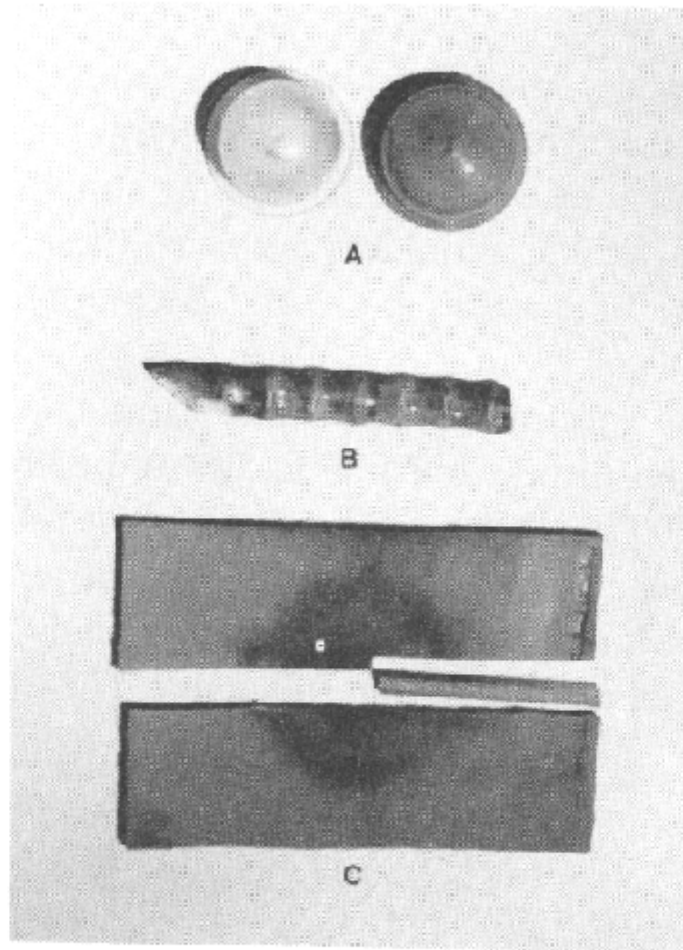


Fig. 5. Polyolefin materials stained with Sudan III/methylene blue. (A) Bottle caps used in  $\text{H}_2\text{O}_2$  (left) and  $\text{HNO}_3$  (right) bottles. (B) Slice of the surface of a PP cable insulator seen from the top. (C) EPDM compound heated under air and divided in two halves. Notice that the inner part of the thin stick (center-right, turned sideways) is unstained.

# Dissolução de polímeros e de alguns tensoativos

- Uma cadeia de polímero sólido não-cristalino tem um raio de giração muito superior ao de moléculas de solvente
- A dissolução não pode ocorrer por simples remoção de cadeias da superfície.
- É necessário que o solvente *intumesça* o polímero, aumentando a mobilidade dos segmentos poliméricos de maneira que estes possam *reptar* até o interior do líquido.
- A cinética de dissolução torna-se lenta, embora não envolva a participação de reações químicas, porque depende de eventos que não são estritamente superficiais.



**High-resolution  
(FESEM)  
Scanning Electron  
Microscope**



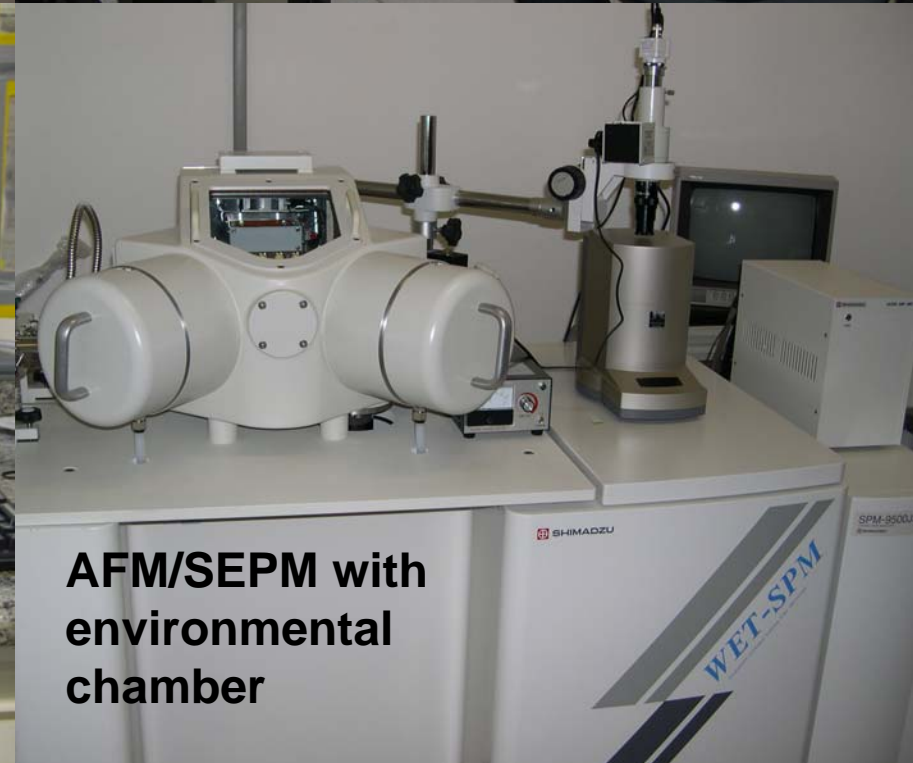
**AFM/SEPM/MFM  
ThSM/TSM**



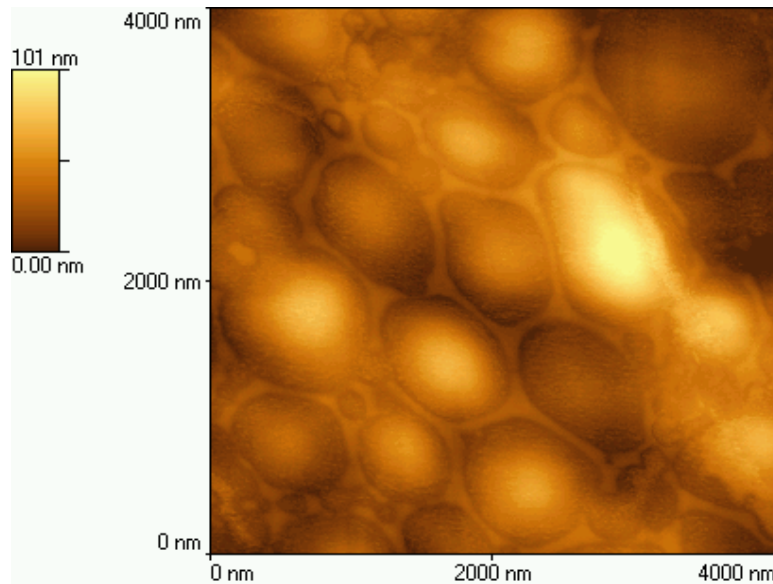
**X-Ray  
Microtomograph**



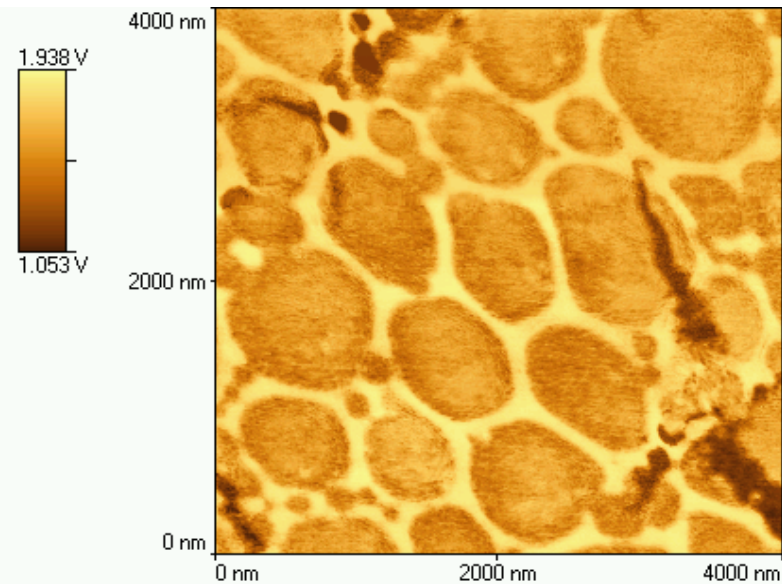
**AFM/SEPM with  
environmental  
chamber**



# Simultaneous topography and electric potential imaging



**AFM**



**SEPM**

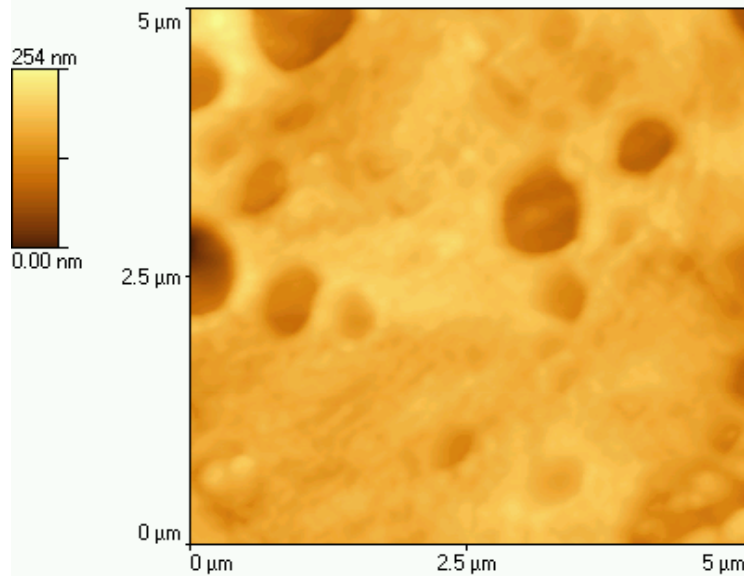
**Natural rubber is formed by negative domains dispersed in a positive matrix**



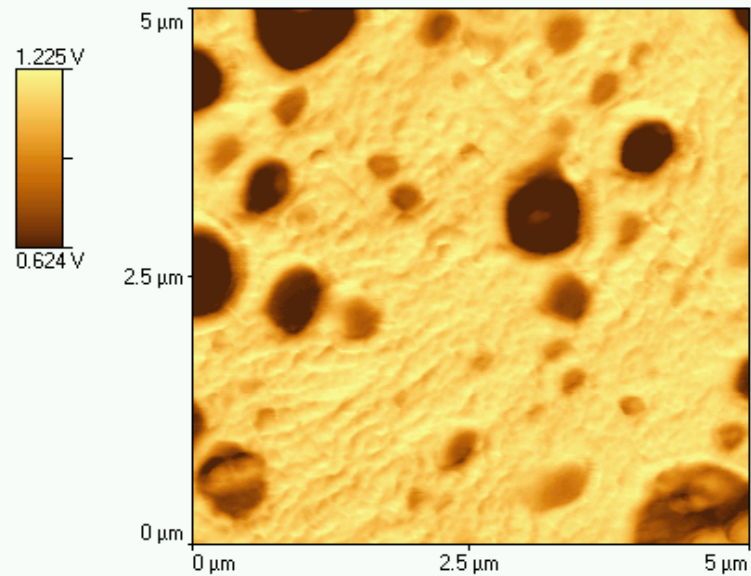


# DPFM images of a polymer blend

**Nylon (matriz) + borracha**



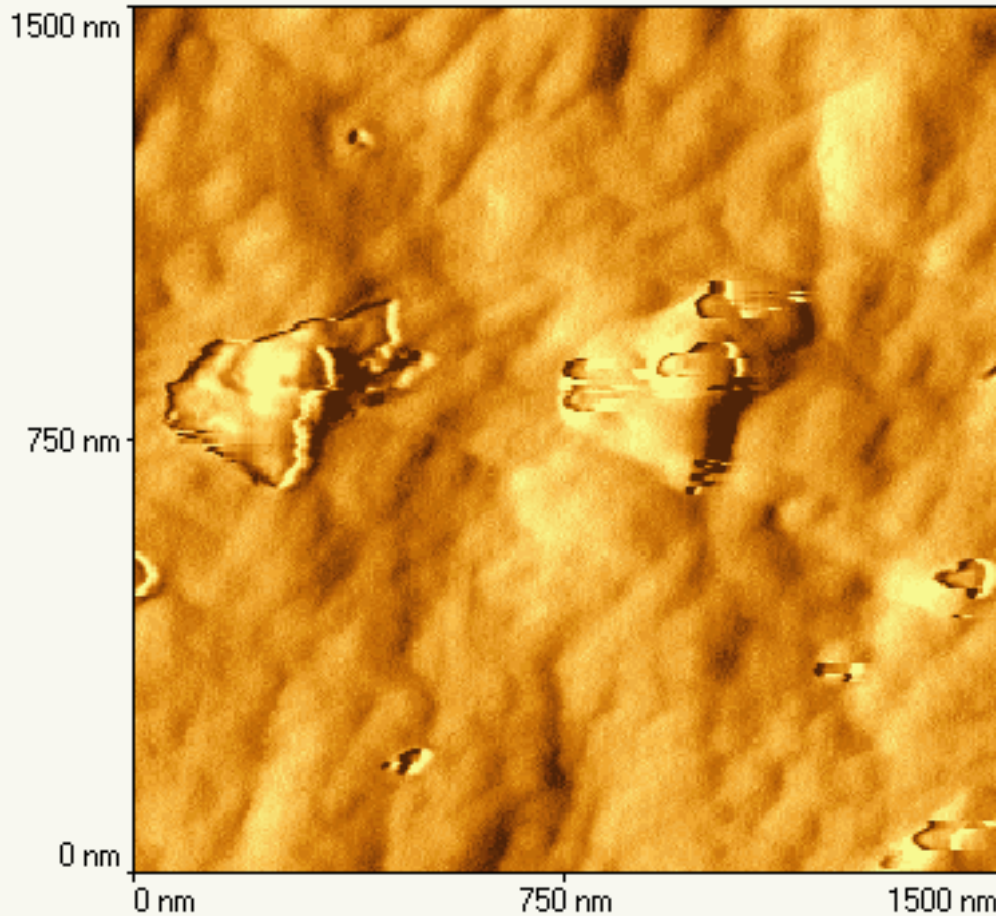
**Topography**



**Stiffness**

# SCRATCHING THE SURFACE OF A PE FILM

“weakly bound layers”, following Good



# Propriedades de Superfícies

## Adesão

# Produtos e Princípios

- Revestimentos
- Tintas, vernizes
- Filmes finos
- Adesivos
- Impermeabilizantes
- *Blendas e compósitos*
- *Macrocristais*
- *Nanocompósitos*
- **Forças intermoleculares**
- **Interações entre superfícies**
- **Nanoestruturas**
- **Reologia**
  - **Dissipação vs. Armazenagem**
- **Propriedades mecânicas**
  - **Alta anisotropia nas superfícies**

# Trabalho de coesão: teórico vs. prático

- O trabalho prático de coesão é muito superior ao trabalho teórico.
  - $W_{\text{teórico}} = 2 \gamma_A$
- Explicação: ao fraturar uma peça de polímero, uma grande parte da energia é dissipada no *escoamento* das cadeias de polímero.
- Materiais que não têm mecanismos de escoamento sofrem *fratura frágil*.
- Em polímeros vítreos ocorre o *crazing*, que prejudica o aspecto do material mas também permite a dissipação.

# **Caracterização de superfícies**

- **Técnicas especiais**
  - **ESCA ou XPS, espectroscopia de fotoelétrons**
  - **Espectroscopia de elétrons Auger**
  - **SIMS (espectroscopia de massa de íons secundários), estático ou dinâmico**
  - **Infra-vermelho (refletância vs. transmitância), foto-acústica**
  - **Ângulos de contacto**
  - **Potencial zeta**

# Métodos espectroscópicos: ESCA

- A incidência de fótons sobre uma amostra produz a excitação de elétrons, de valência ou de camadas interiores dos átomos.
- Pode ocorrer um grande número de fenômenos de emissão, relaxação e transferência de energia, cujos produtos são detectados de várias formas: elétrons ejetados ou fótons emitidos (raios-X, radiação visível, ultra-violeta e infra-vermelha).
- No caso de ESCA, os fótons incidentes são raios-X.
- São analisados elétrons ejetados pela **superfície** da amostra.
- Como os raios-X usados têm alta energia, são excitados elétrons de níveis muito internos ao átomo, portanto muito característicos dos elementos que constituem a amostra. Por esta razão, esta é uma excelente técnica de análise elementar, mas também é possível obter informação a respeito das estruturas químicas existentes na amostra.

# **ESCA ou XPS, espectroscopia de fotoelétrons**

- **Incidência de raios-X (ou luz) e emissão de elétrons**
  - Espessura amostrada depende do ângulo e do material.  
Máximo, 100 nm.
- **Análise elementar**
- **Sensibilidade ao estado de oxidação**
  - Distingue C de hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, ácidos, etc.
- **Potencializada por técnicas microanalíticas**
  - Peróxidos detectados por S, depois de exposição da amostra a SO<sub>2</sub>.
- **Baixa resolução lateral.**
- **Resolução vertical mediante erosão por feixe de íons de argônio (“sputtering”).**

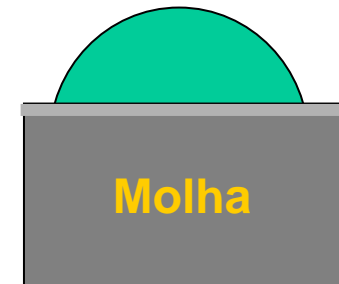
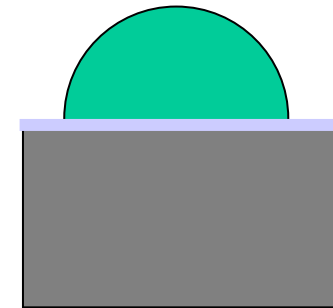
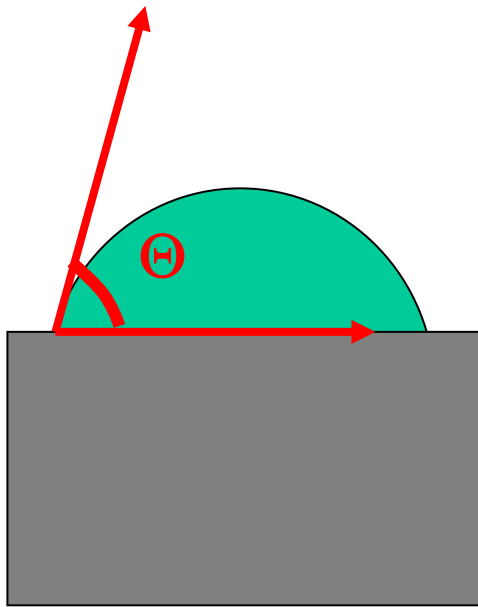


# *Outras técnicas espectroscópicas*

- Técnicas de espectroscopia vibracional permitem a análise de superfícies de sólidos, mas a espessura da região amostrada é de ordem de grandeza de décimos de microns até uma dezena de microns. As mais usadas são a espectroscopia IV de refletância total atenuada (ATR) ou de refletância difusa, a espectroscopia fotoacústica no IV, IV próximo (NIR) e no visível e a espectroscopia Raman. No caso de superfícies bem definidas, HREELS.
- Uma técnica espectroscópica dotada de grande especificidade para a análise de superfícies de polímeros é a espectroscopia vibracional de geração de **frequência-soma (SFG)**, de introdução recente e que poderá adquirir uma grande importância, no futuro próximo. G.A.Somorjai, J.Am.Chem.Soc. 122 (2000) 1061. Veja descrição de autoria de T. Furtak, T. Ehler e Bruce Chow, na homepage do Departamento de Física da Colorado School of Mines.

# Ângulo de contacto de líquidos com polímeros

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



$\gamma_{LG}$  depende de uma camada superficial muito fina ( $\sim 1$  nm)

# A composição das superfícies pode ser **diferente** da do interior do polímero

- Espectros de refletância de polietileno *sempre* mostram bandas de absorção atribuídas a C=O e/ou –COOH.
  - Evidência de oxidação da superfície, mais acentuada que do interior.
- Técnicas para detecção de grupos polares em superfície: microscopia IV (10 mm), Raman (0,5 mm), NSOM (200 nm), SPM (20 nm), coramento (macro até nano).

# A composição das superfícies pode ser diferente do interior do polímero (II)

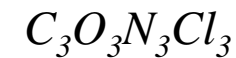
- Espectros de reflexão e fotoacústicos de polietileno mostram relação de absorbâncias  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  maior que os espectros de transmissão.
  - A diferença é mais nítida na região do IV próximo (NIR).
- A superfície é mais rica em oligômeros que o interior do polímero.
  - A camada superficial é *fracamente ligada*.

# Modificação de superfícies

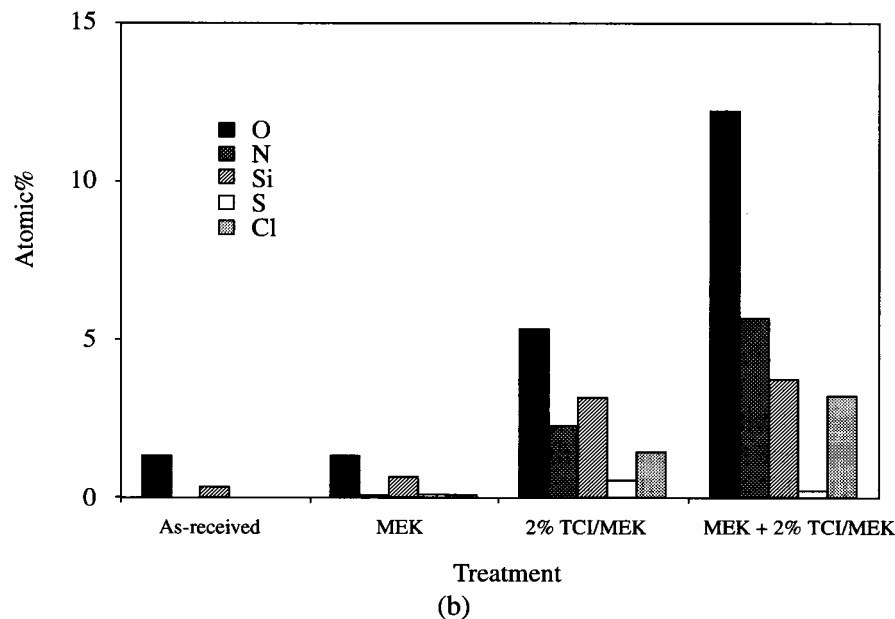
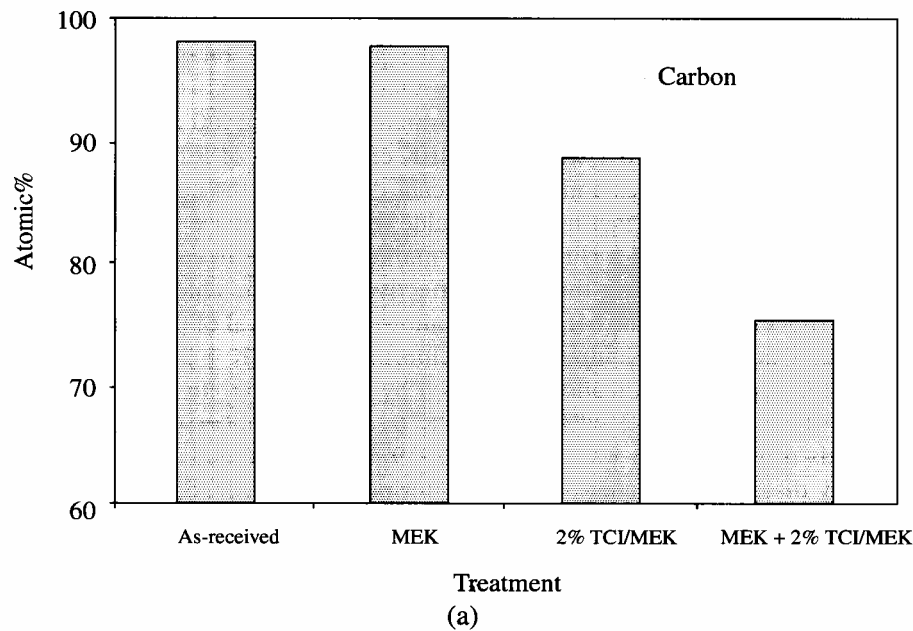
- **Para provocar adesão**
  - **Oxidação:** química, plasmas, descargas corona.
  - **“Sputtering”,** para provocar reticulação da superfície eliminando as camadas fracamente ligadas.
  - **Silanização**
- **Para impedir adesão**
  - **Fluoração** (PE revestido por F-PE)
  - **Silanização**
- **Para obter funções**
  - **Condução elétrica:** enxertia de polímeros condutores
  - **Antiestática:** adsorção de tensoativos, enxertia.
  - **Adsorção seletiva:** enxertia, copolimerização
    - **Cromatografia de afinidade, imunosorção, bio-chips.**
  - **Reticulação:** silanização

# Tratamento de superfície de uma borracha com tricloisocianurato

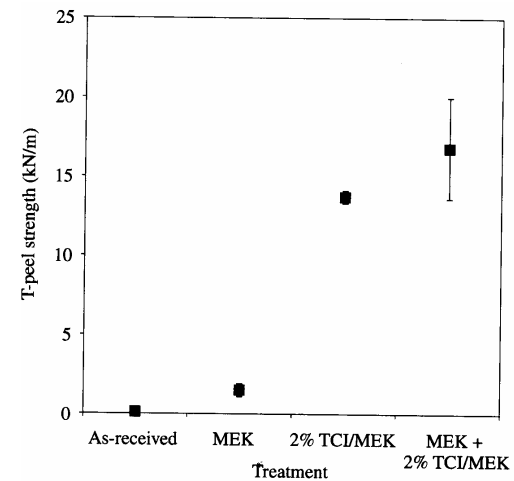
*T.Veléz-Pagés et al, 2003*



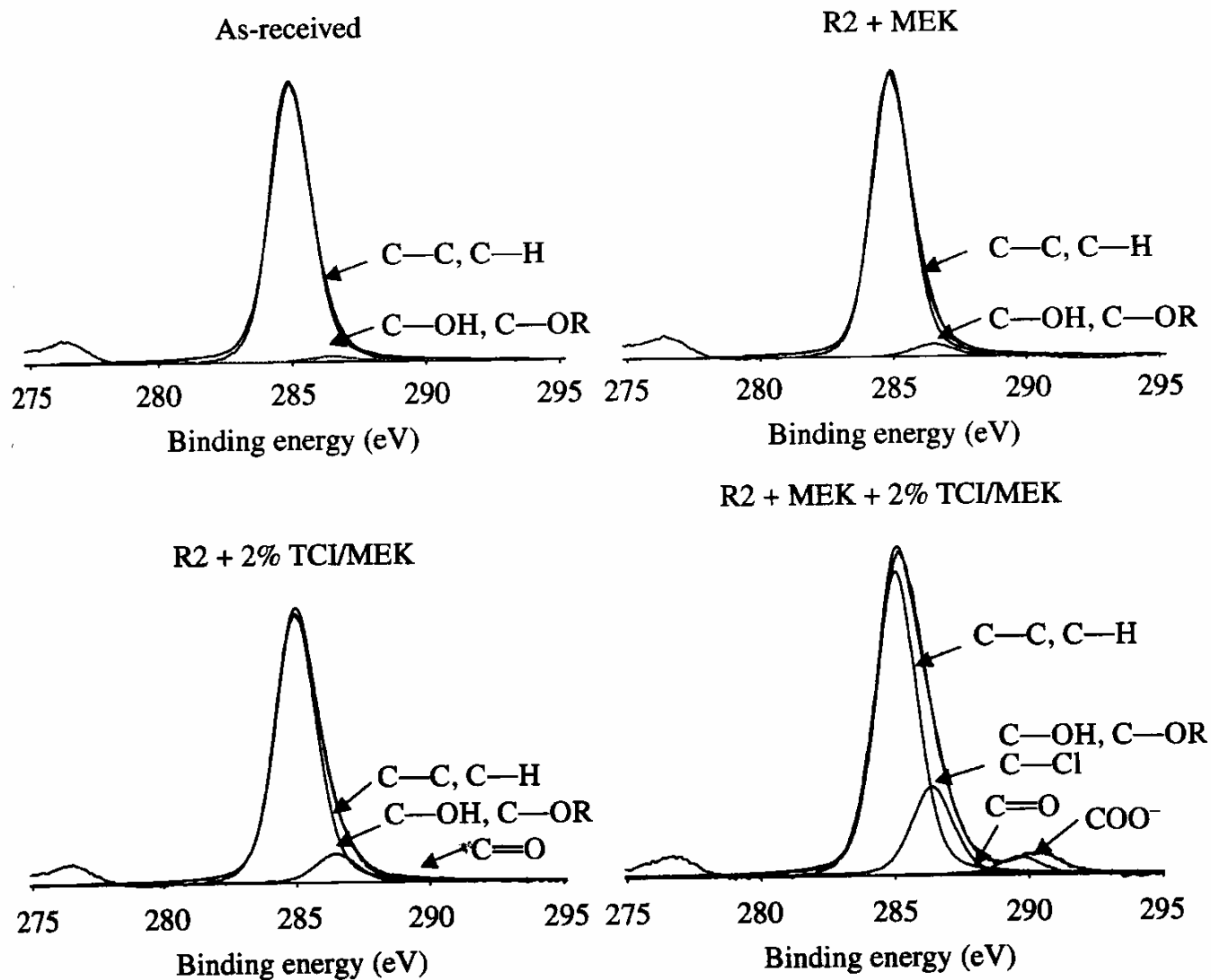
*(Também com derivados de triazina)*



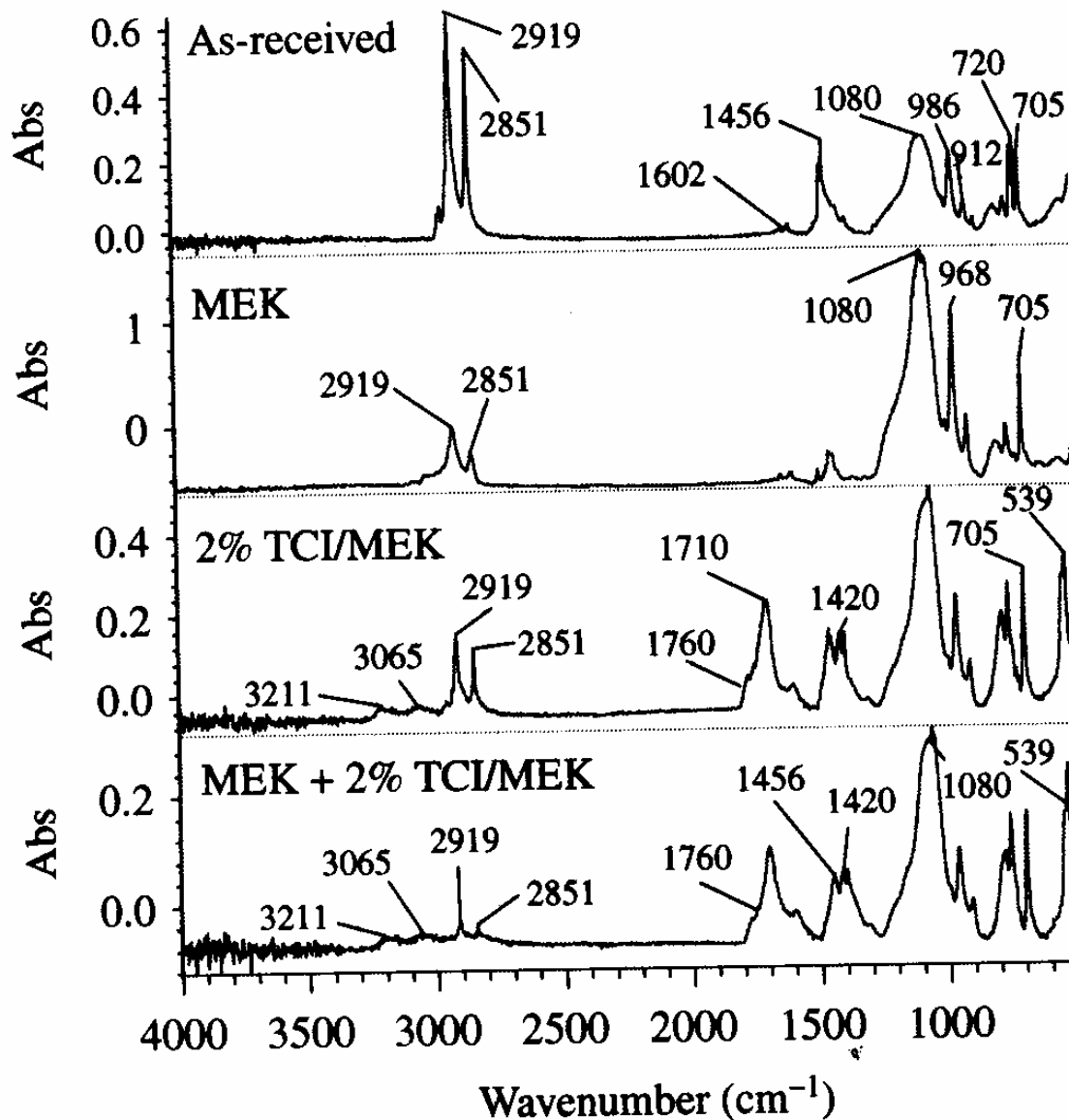
**Figure 3.** Percentages of elements in the as-received, MEK wiped, 2 wt% TCI/MEK and MEK + 2 wt% TCI/MEK treated R2 rubber assessed from XPS spectra; (a) C percentage; (b) O, N, Si, S and Cl percentages.



T-peel strength values of as-received and differently treated R2 rubber/PU adhesive joints.  $\pm$  72 h after joint formation.



**Figure 4.** Curve fittings of the C1s photopeaks of the as-received, MEK wiped, 2 wt% TCI/MEK and MEK + 2 wt% TCI/MEK treated R2 rubber.

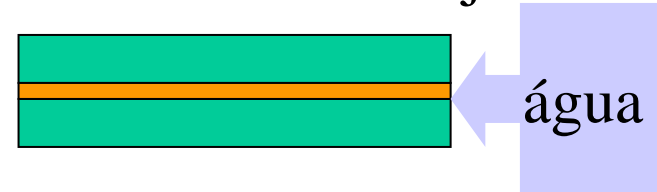


**Figure 2.** ATR-IR spectra of the as-received, MEK wiped, 2 wt% TCI/MEK and MEK + 2 wt% TCI/MEK treated R2 rubber.



# Estabilidade de juntas adesivas

- Depende da estabilidade das nano-estruturas e ligações químicas que produzem adesão
- Principal fator ambiental negativo: a água
  - Intumescimento dos materiais formadores da junta
  - Penetração nas interfaces
  - Tensões nas interfaces
    - Para atenuar o problema: usar filmes muito finos
- Migração de plastificante do adesivo



# Capacidade dissipativa

- A estabilidade de uma junta adesiva depende muito da capacidade de dissipação de energia mecânica aplicada a ela.
- Portanto, depende da reologia do adesivo e das interfaces.
- Receita geral:
  - combinar elementos dissipativos e rígidos
    - Dissipativos: borrachas
    - Rígidos: vidros ou cristais

# Exercícios

- Escolha e leia cuidadosamente um artigo ou patente sobre cada um dos seguintes assuntos, ou que inclua o assunto no seu texto:
  - Determinação de propriedades de superfícies de sólidos e atividade catalítica.
  - Modificação de superfícies de sólidos e adesão.
  - Determinação de dimensão fractal em superfície sólida e efeito sobre as propriedades do sólido.
- Assista a conferência Nobel de G. Ertl e veja os slides [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2007/ertl-slides.pdf](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007/ertl-slides.pdf)
  - Comente cinco dos slides, descrevendo o seu conteúdo