

Interface sólido-líquido (molhabilidade e capilaridade)

Capilaridade e molhabilidade

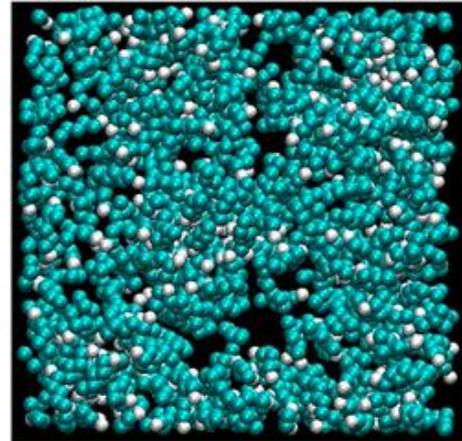
29-08-2019

SUPERFÍCIES CURVAS LÍQUIDAS

Bolha: região na qual vapor está aprisionado dentro de um filme fino

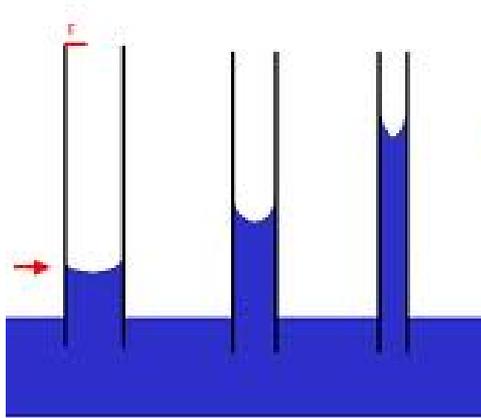


Cavidade: região na qual vapor está aprisionado dentro de um líquido

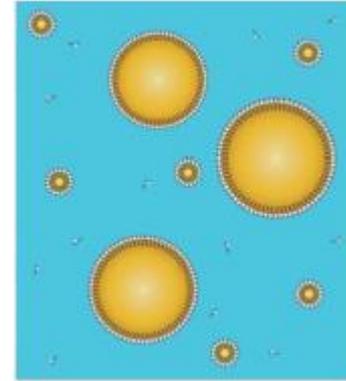


Gota: pequeno volume de líquido em equilíbrio com seu vapor

SUPERFÍCIES CURVAS LÍQUIDAS



Menisco em tubo capilar



Emulsão O/A

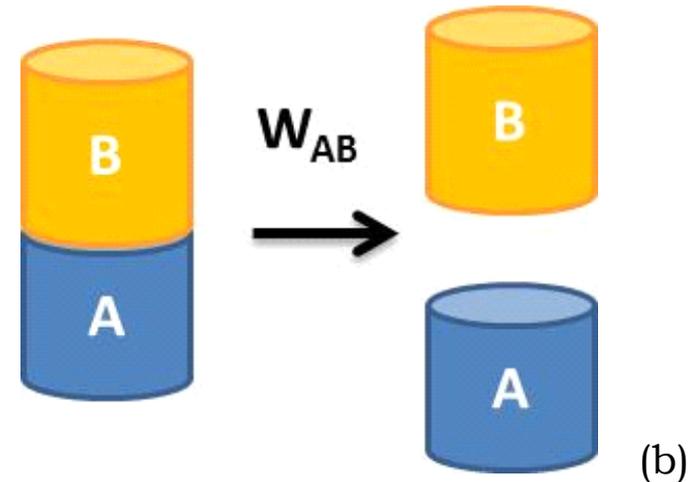
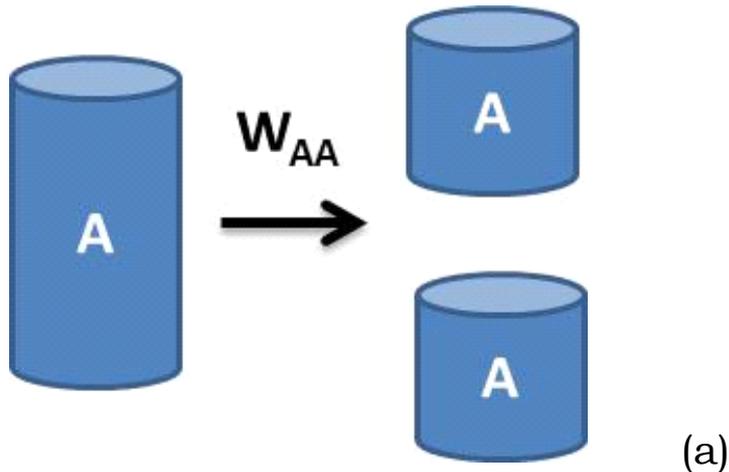
Young -Dupré

Trabalho de coesão, W_{AA} , corresponde ao trabalho reversível necessário para separar uma dada área de coluna de líquido A ou de um sólido em duas partes:

$$W_{AA} / \text{área} = 2 \gamma_A \quad (1)$$

Trabalho de adesão W_{AB} , trabalho reversível necessário para separar uma dada área de dois líquidos ou dois sólidos diferentes.

$$W_{AB} / \text{área} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (2)$$



A capilaridade é a tendência de líquidos subirem (ou descerem) em tubos finos capilares, resultante do balanço entre o trabalho de adesão e coesão e da diferença de pressão entre os dois lados da superfície curva.

Laplace mostrou que a pressão do lado côncavo de uma interface é sempre maior que a do lado convexo.

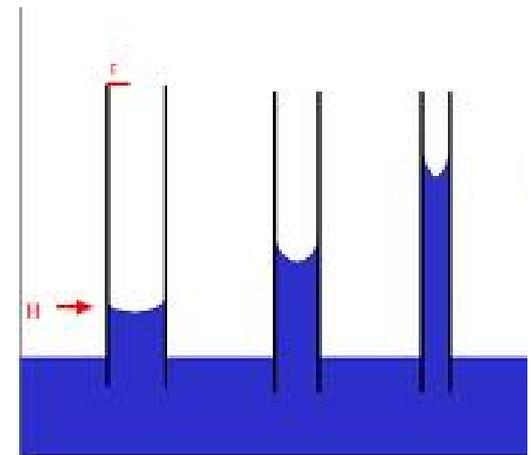
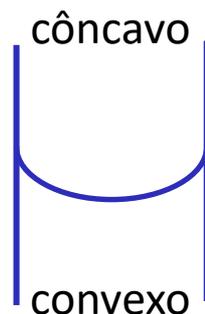
Eq. de Laplace:

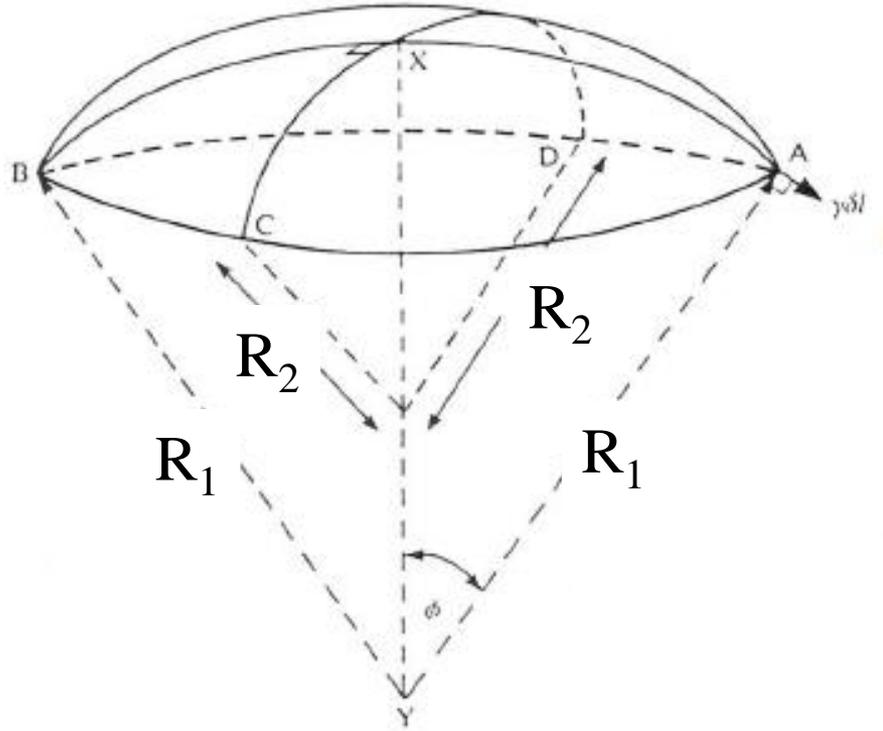
$$p_{\text{côncavo}} = p_{\text{convexo}} + (2\gamma/r) \quad (3)$$

onde r = raio da superfície

Quando $r \rightarrow \infty$ (superfície plana) $\Delta p = 0$

Quanto menor o raio, maior será Δp





$$\text{Curvatura} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$$

$$\text{Esfera: } R = R_1 = R_2$$

$$\text{Curvatura} = \frac{2}{R}$$

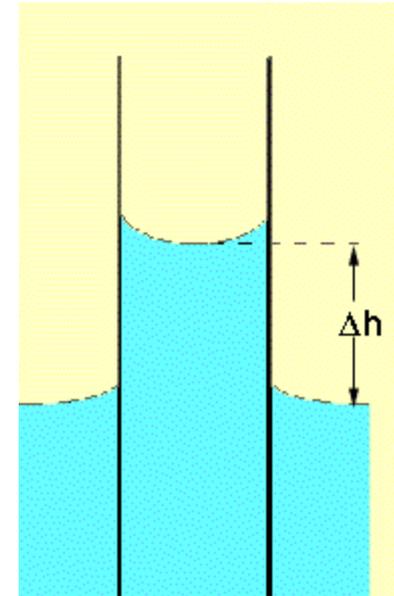
Quanto menor o raio, maior a curvatura → maior Δp (Laplace)

Ascensão capilar

O líquido molha a parede do capilar. Exemplo: água e vidro.

Trabalho de adesão > trabalho de coesão

Devido à diferença de pressão, o líquido sobe até que o equilíbrio hidrostático tenha sido atingido. A condição de equilíbrio é atingida quando a pressão hidrostática no pé da coluna cancela a diferença de pressão causada pela curvatura da superfície.



$$\Delta h g \rho = 2 \gamma \cos \theta / r \quad (4)$$

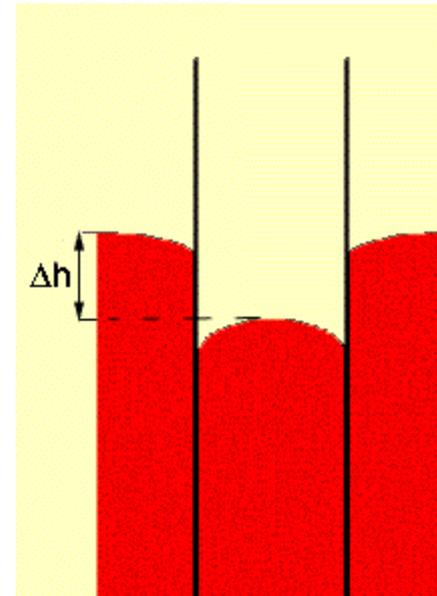
$$\text{Água/ar: } \Delta h g \rho = 2 \gamma / r$$

onde g é a aceleração da gravidade e ρ é a densidade do líquido.

Depressão capilar

Trabalho de coesão > trabalho de adesão

O líquido não molha a parede do capilar. Exemplo: Hg e vidro.



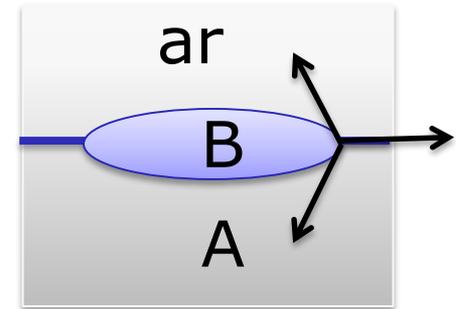
Interface Líquido-ar	Trabalho de coesão (J)	Interface Líquido-líquido	Trabalho de adesão (J)
Octano	44	Octano/água	44
Octanol	55	Octanol/água	92
Ácido heptanóico	57	Ácido heptanóico/água	95
Heptano	40	Heptano/água	42

Coeficiente de espalhamento (S) de um líquido B sobre um líquido A

Para que ocorra espalhamento $W_{AB} > W_{BB}$!

$$W_{AB} - W_{BB} > 0$$

$$S_{B/A} = \gamma_{A/ar} - \gamma_{B/ar} - \gamma_{A/B} \quad (5)$$



Alcano sobre água

$$S = \gamma_{\text{água}/ar} - \gamma_{\text{alcano}/ar} - \gamma_{\text{alcano}/\text{água}}$$

$$S = 72,8 - 22 - 60,1 = -9,3 \text{ mN/m} \quad \mathbf{n\text{-Hexadecano s/ água}}$$

Valor negativo, não há espalhamento

$$S = 72,8 - 27,5 - 8,5 = +36,8 \text{ mN/m}$$

n-Octanol s/ água

Valor positivo, há espalhamento

Revestimentos

impermeabilizantes
(têxtil)

tintas (cond. amb.)

microeletrônica

Estrutura
X
Propriedades

Adesivos
(cond. amb.)

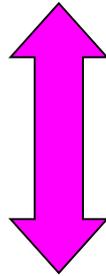
cosméticos

anti-aderentes
(culinário)

Protetores de placas
de trânsito/ estrada
(cond. amb.)

Propriedades físico-químicas de superfícies sólidas

- Área
- Rugosidade
- Composição química
- Orientação molecular

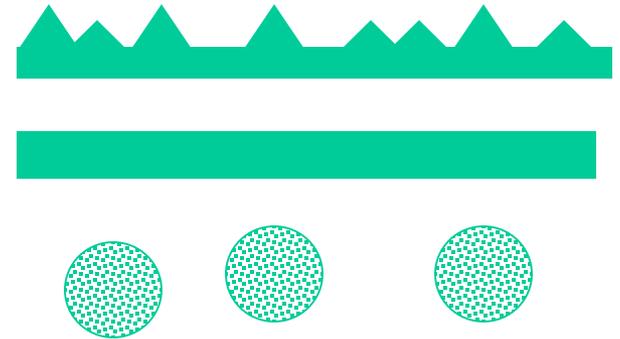


- Molhabilidade
- Energia superficial
- Potencial elétrico

Interfaces sólido-líquido

Superfície sólida:

Natureza química e topografia

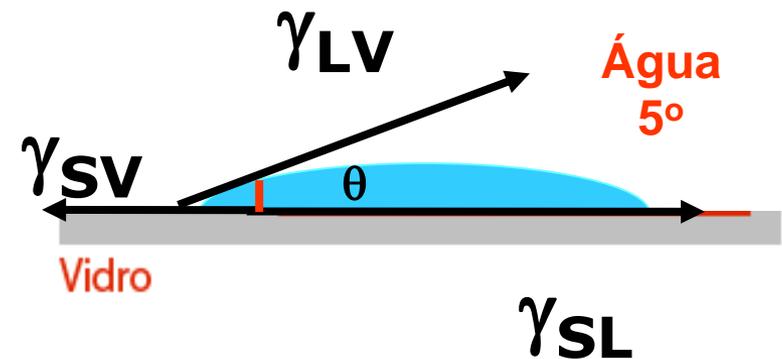
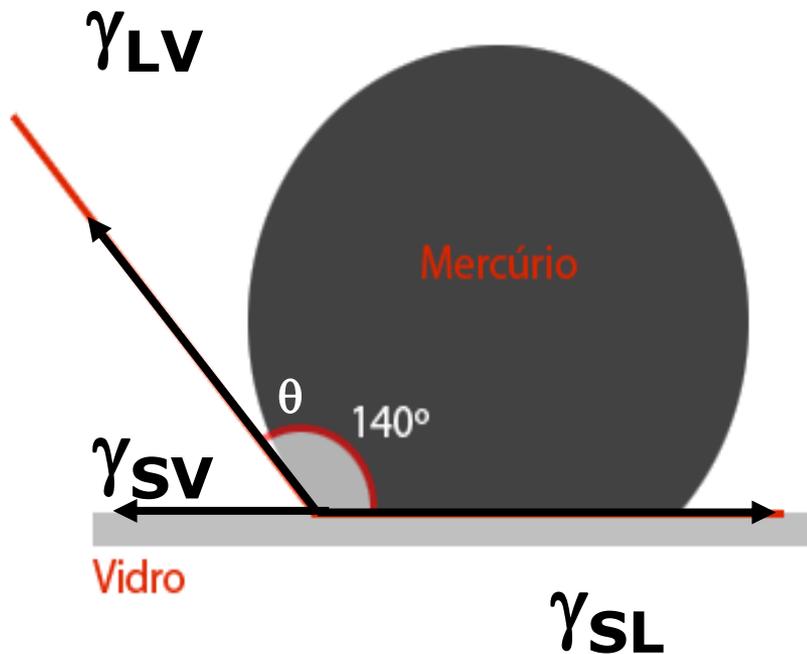


Líquido:

Natureza química e molhabilidade

Ângulo de contato

Young No equilíbrio: $\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$



Método da gota séssil: Molhabilidade

Energia livre superficial (tensão superficial)
do sólido em equilíbrio com o vapor do meio
ou
Energia livre interfacial (tensão interfacial)
Sólido-vapor

Energia livre superficial
(tensão superficial)
do líquido em equilíbrio
com o seu vapor

Young $\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$ **Ângulo de contato**

Energia livre interfacial (tensão interfacial)
Sólido-líquido

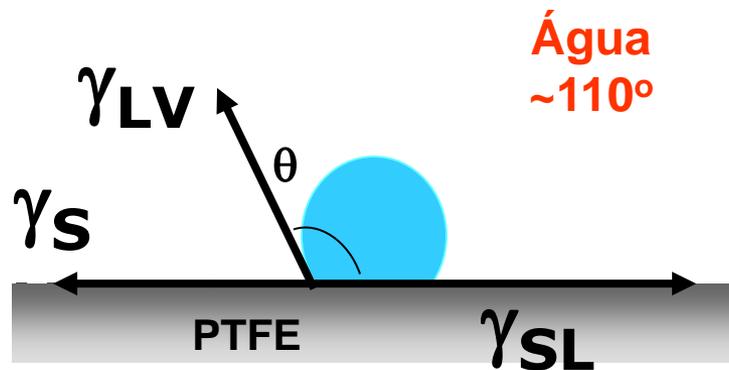
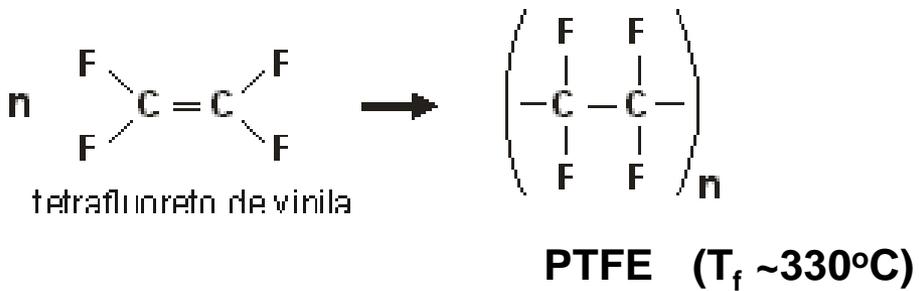
The diagram shows the equation $\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$ with the word "Young" to its left and "Ângulo de contato" to its right. The terms γ_S , γ_{SL} , γ_{LV} , and θ are circled. Arrows point from γ_S to the top-left box, from γ_{SL} to the bottom box, from γ_{LV} to the top-right box, and from θ to the right box. The equation itself is highlighted in yellow.

Energia livre superficial ou tensão superficial

Definição: é o trabalho necessário para aumentar a superfície em uma unidade de área, por um processo isotérmico e reversível

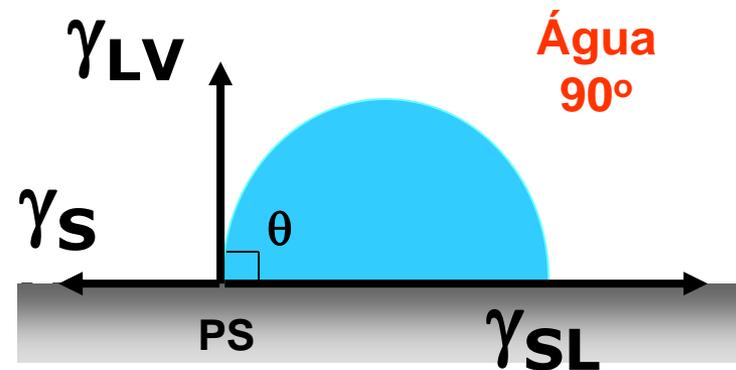
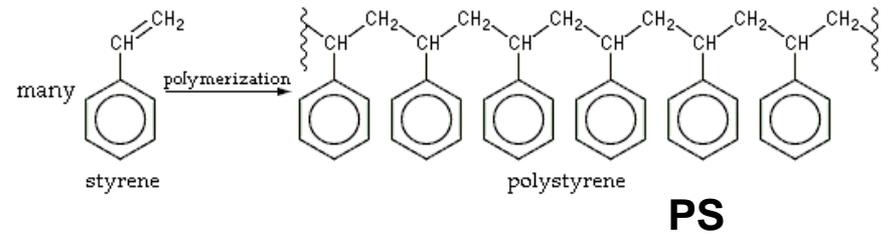
Unidade: N/m ou J/m²

Poli(tetrafluoretileno), PTFE Teflon®



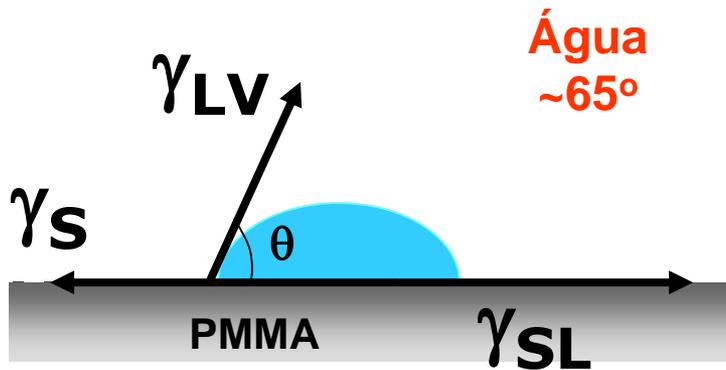
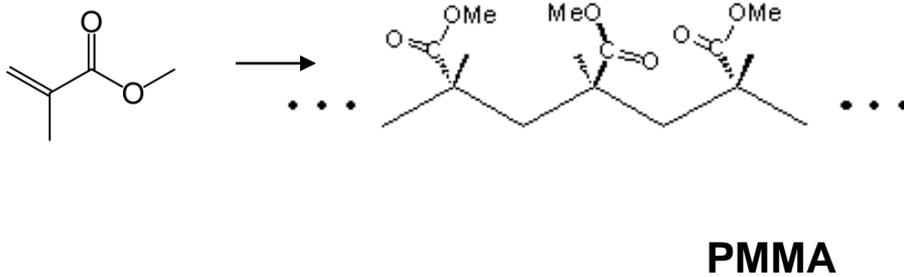
Hidrofóbico
 $\theta > 90^\circ$

Poliestireno, PS



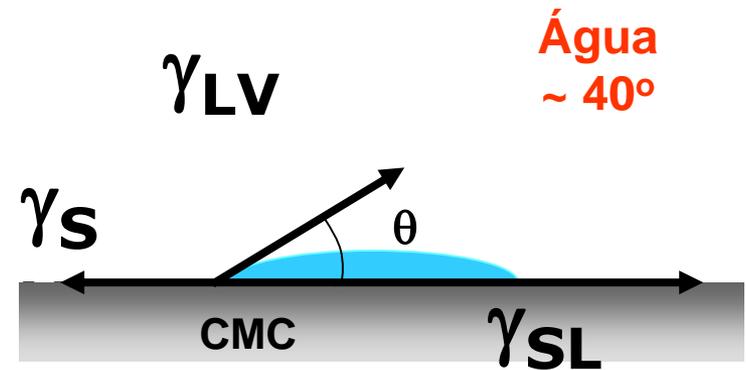
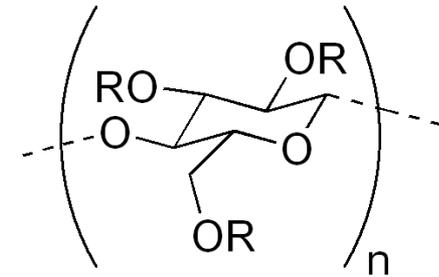
Hidrofóbico
 $\theta = 90^\circ$

Poli(metacrilato de metila), PMMA



pouco hidrofílico
 $\theta < 90^\circ$

Carboximetilcelulose, CMC



Hidrofílico
 $\theta < 90^\circ$

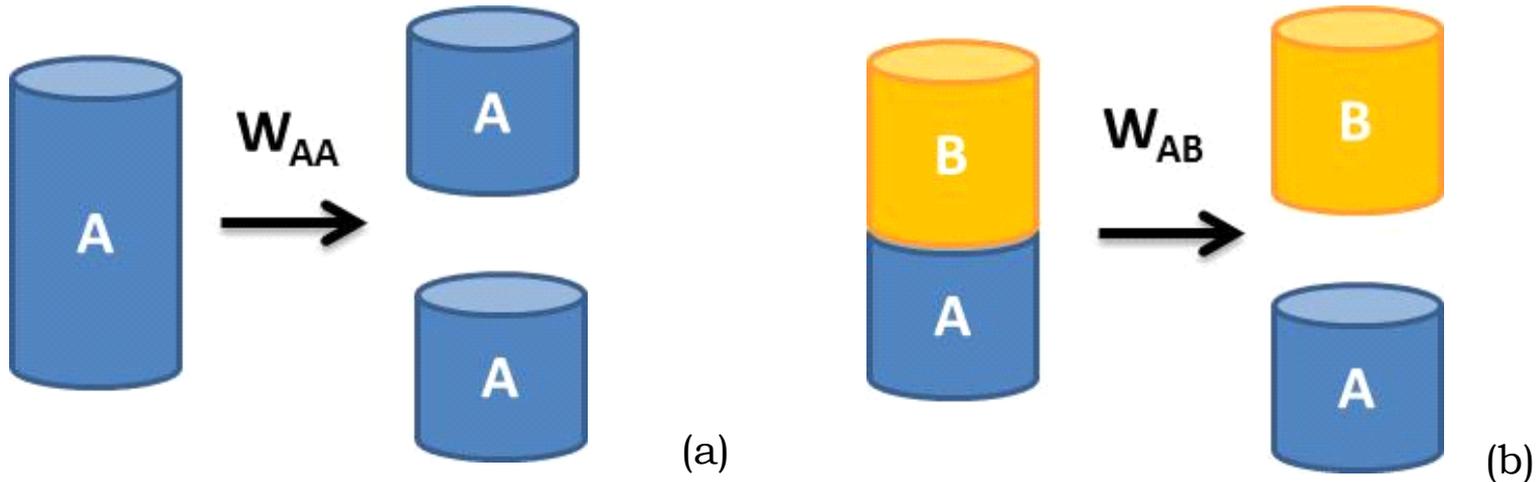
Young -Dupré

Trabalho de coesão, W_{AA} , corresponde ao trabalho reversível necessário para separar uma dada área de coluna de líquido A ou de um sólido em duas partes:

$$W_{AA} / \text{área} = 2 \gamma_A$$

Trabalho de adesão W_{AB} , trabalho reversível necessário para separar uma dada área de dois líquidos ou dois sólidos diferentes.

$$W_{AB} / \text{área} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$



Young $\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$ (1)

Dupré $W_{SL} = \gamma_S + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$ (2)

**Trabalho de adesão/área
(N/m)**

Combinando (1) e (2) $W_{SL} = \gamma_{LV} (\cos \theta + 1)$ (3)

Quando a superfície deve ser inerte $W_{SL} \rightarrow \min$

Quando a superfície deve ser aderente $W_{SL} \rightarrow \max$

Polímero	θ	W_{SL} (mN/m)	$\gamma_{LV} \text{ H}_2\text{O} = 72 \text{ mN/m}$
PTFE	110°	71.7	
PS	90°	72	
PMMA	65°	102	
CMC	40°	127	
vidro	5°	144	

A molhabilidade pode ser parcial ou total.

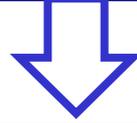
Coeficiente de espalhamento (S) = diferença entre a energia superficial (por unidade de área) do substrato no estado seco e molhado:

$$S = \gamma_S - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV})$$

Quando $S > 0$, o líquido espalha completamente sobre a superfície para abaixar sua energia superficial e θ tende a zero. $W_{SL} > W_L$

Quando $S < 0$, o líquido espalha parcialmente sobre a superfície e $\theta >$ zero.

Superfície ideal: homogeneidade química e rugosidade baixíssima



Raridade (mica, float glass, lâminas de Si/SiO₂)

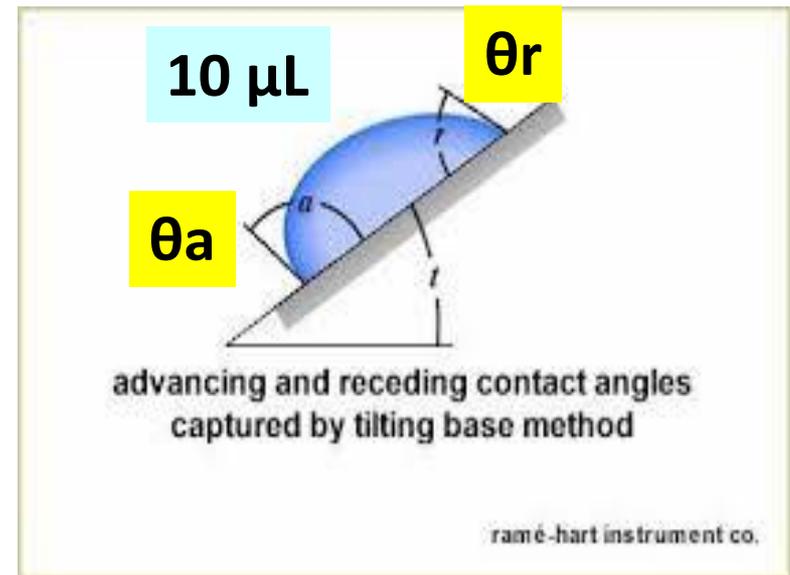
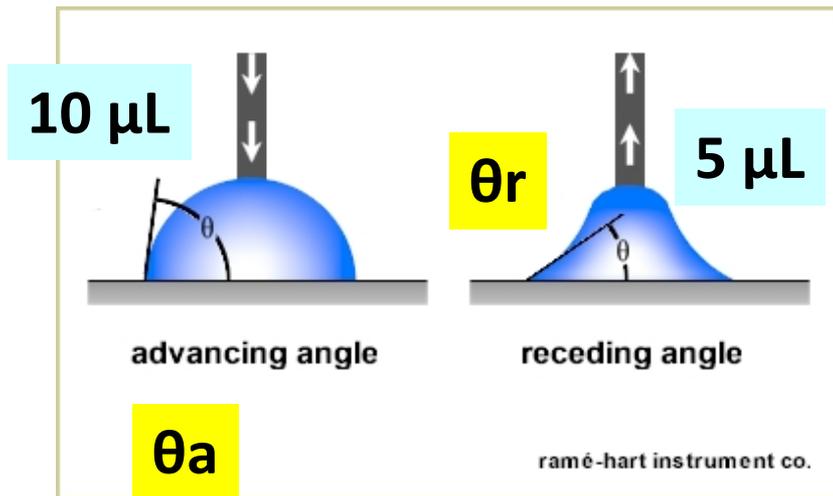
Superfície real: heterogeneidade química e/ou rugosidade

Superfície real: heterogeneidade química e/ou rugosidade

Como estimar?

Histerese de ângulo de contato ($\Delta\theta$)

$\Delta\theta = \text{ângulo de avanço } (\theta_a) - \text{ângulo de recesso } (\theta_r)$



$\Delta\theta < 10^\circ$ próxima a idealidade

Composição química

Superfícies compostas por moléculas polares (óxidos inorgânicos ou celulose) apresentam alta energia superficial → hidrofílicas

Superfícies feitas de compostos apolares (poliolefinas) apresentam baixa energia superficial → hidrofóbicas

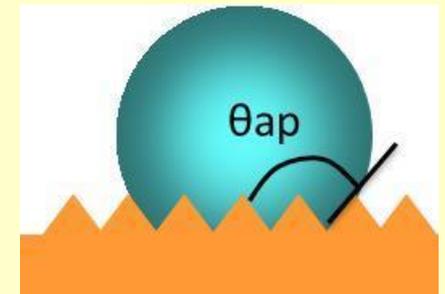
Efeito da rugosidade na medida de ângulo de contato → estados metaestáveis (fora de equilíbrio)

Regime de Wenzel: molhabilidade homogênea

$\cos\theta_{ap} = R \cdot \cos \theta$, $R = \text{área real} / \text{área projetada}$

como $R > 1$,

Superfícies hidrofóbicas ($\theta > 90^\circ$) $\cos\theta_{ap} > \cos \theta$



Superfícies hidrofílicas $\cos\theta_{ap} < \cos \theta$

**Efeito da rugosidade na medida de ângulo de contato
→ estados metaestáveis (fora de equilíbrio)**

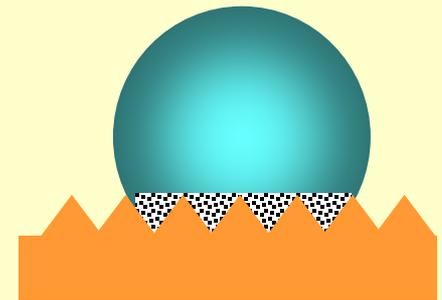
Regime de Cassie-Baxter: molhabilidade parcial

presença de ar aprisionado nos "vales"

$$\cos\theta_{ap} = f_1 \cdot \cos\theta_1 + f_2 \cdot \cos\theta_2$$

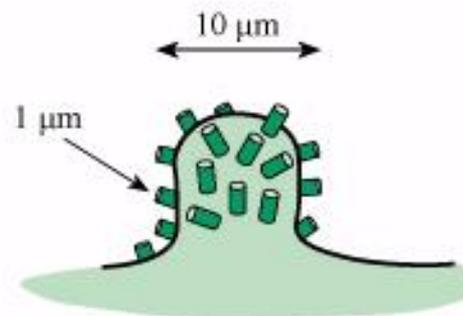
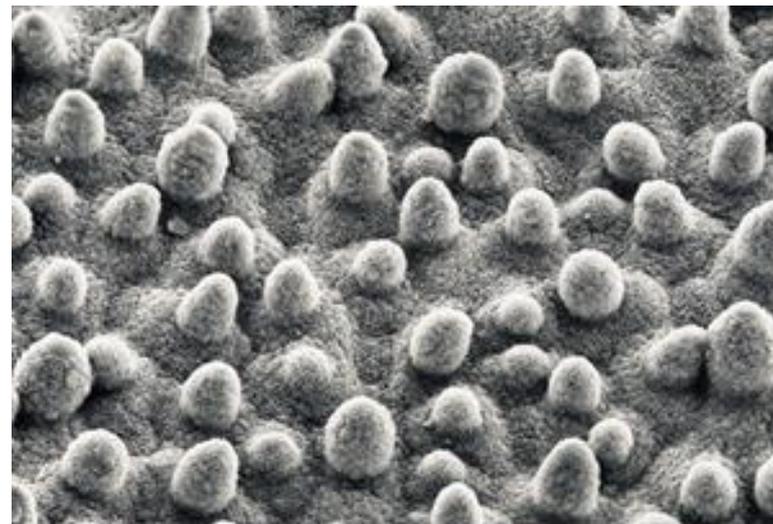
Alta histerese no ângulo de contato $\Delta\theta$

$$\Delta\theta = \theta_{avanco} - \theta_{recesso}$$

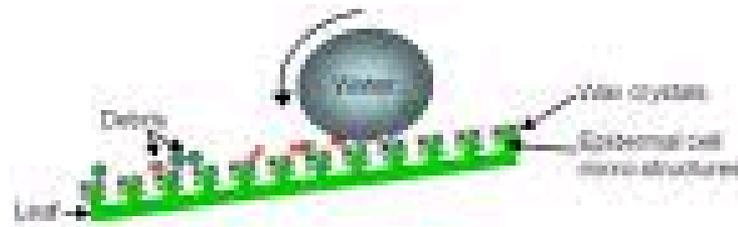


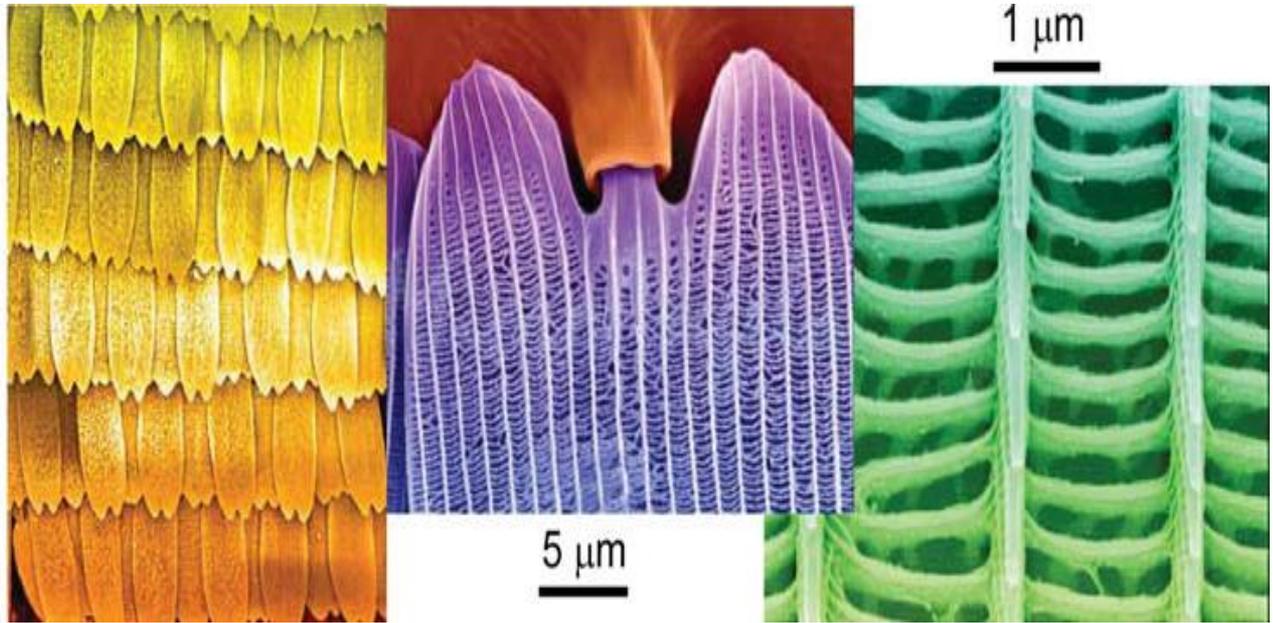
Efeito “Lotus”

Superfícies auto-limpantes ou superhidrofóbicas



Hierarquia estrutural





Hierarquia estrutural

Superfícies auto-limpantes
ou superhidrofóbicas

Superfícies auto-limpantes ou superhidrofóbicas



Folha de couve

Canal

www.youtube.com.br/denisepetri

<http://www.youtube.com/watch?v=85N7VRtPcDA>

Vidro X vidro hidrofobizado

Canal

www.youtube.com.br/denisepetri

<http://www.youtube.com/watch?v=XwTFNJkle90>

http://www.youtube.com/watch?v=D_5UJ7jNVal

Nissan develops "self-cleaning" car

<https://www.youtube.com/watch?v=TtntUSP-UeM>

Ultra-Ever Dry

<https://www.youtube.com/watch?v=BvTkefJHfC0>

Development of formulations for crop protection

Surfactants are adjuvants commonly added to aqueous herbicides formulations to reduce the surface tension, facilitating their application.

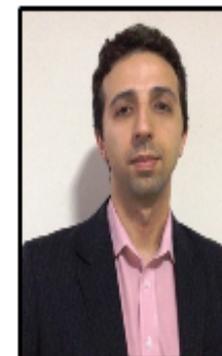


Tatiana Cardoso D'Amato

Ricardo Vagner Luiz

- **University of São Paulo (USP)**
- Bachelor Degree in Industrial Chemistry – 2008
- Bachelor Degree in Chemistry Education – 2008
- Master Degree in Chemistry - 2015

- Joined Dow in 2011 as Latin America TS&D and Product Stewardship for Amines & Chelants, Chlorinated Solvents and Acrylic Monomers.



The interactions between surfactants and soybean or weed leaves epicuticular wax: maximal crop protection with minimal wax solubilization

Cultivation

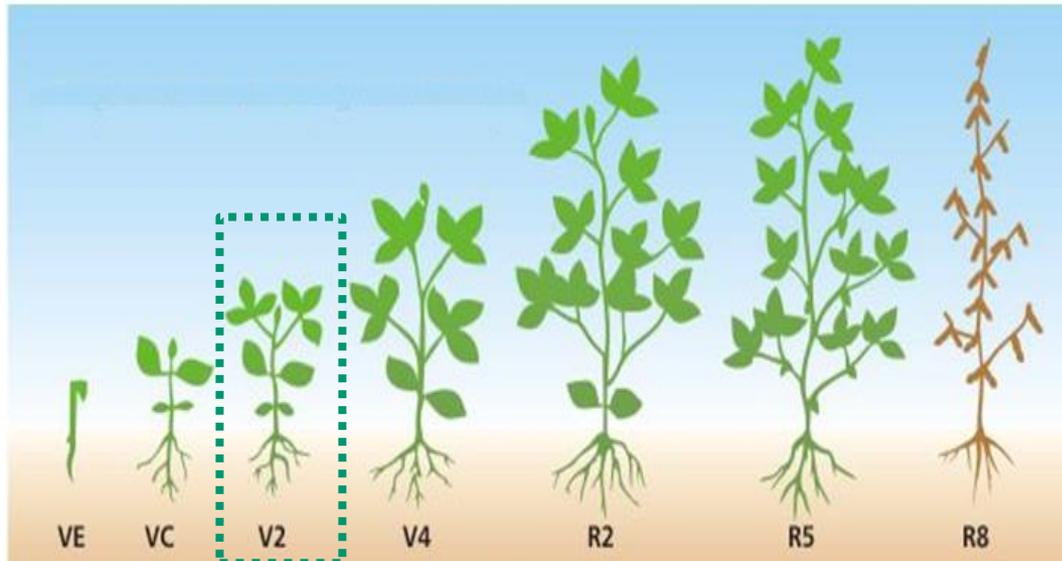
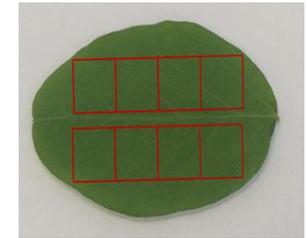


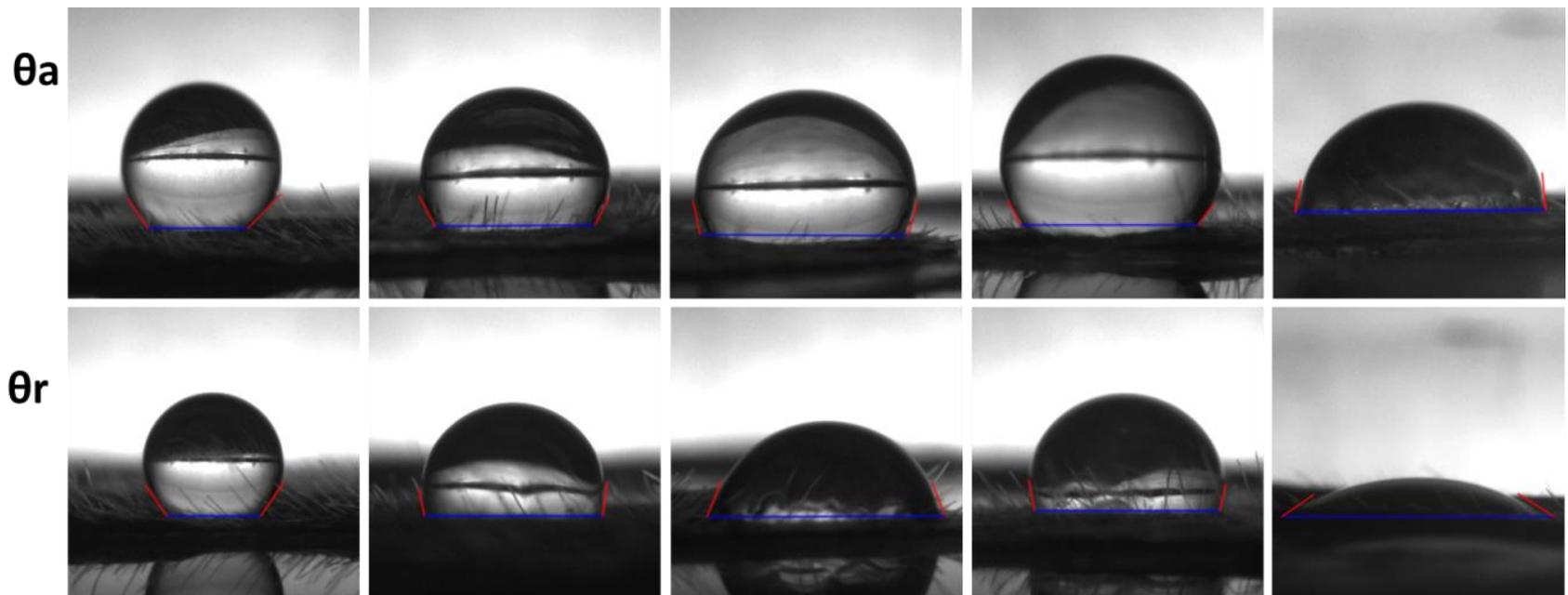
Figure 4: Life cycle of soybean



wettability: $CF > SDS > CTAB > ESM20 > \text{water}$
 CMC: $SDS > CTAB > ESM20$



Advancing



Water

CTAB

SDS

ESM20

CF

cationic

anionic

neutral

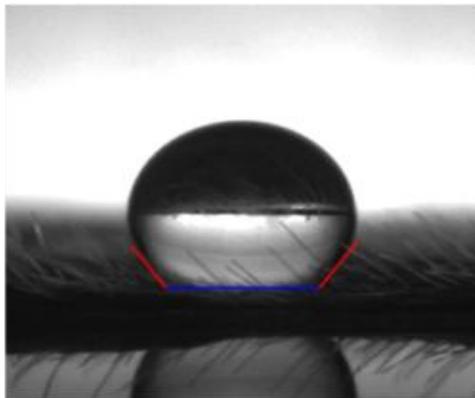
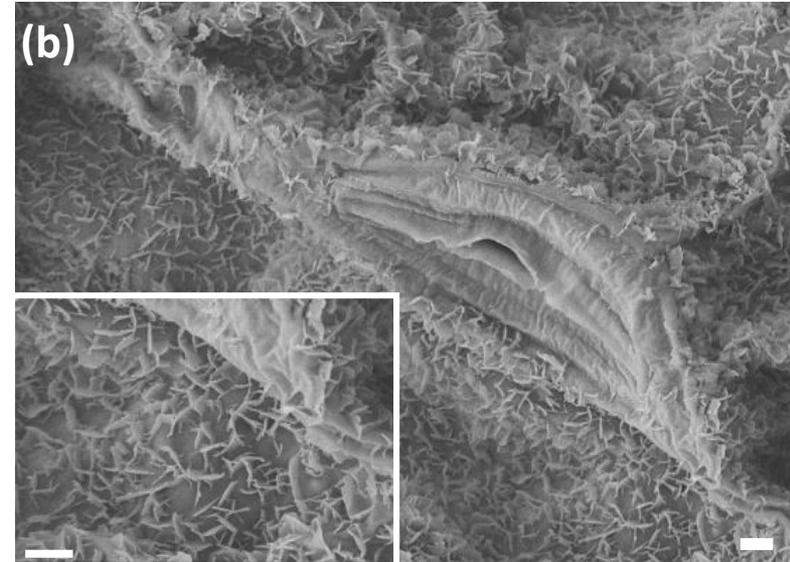
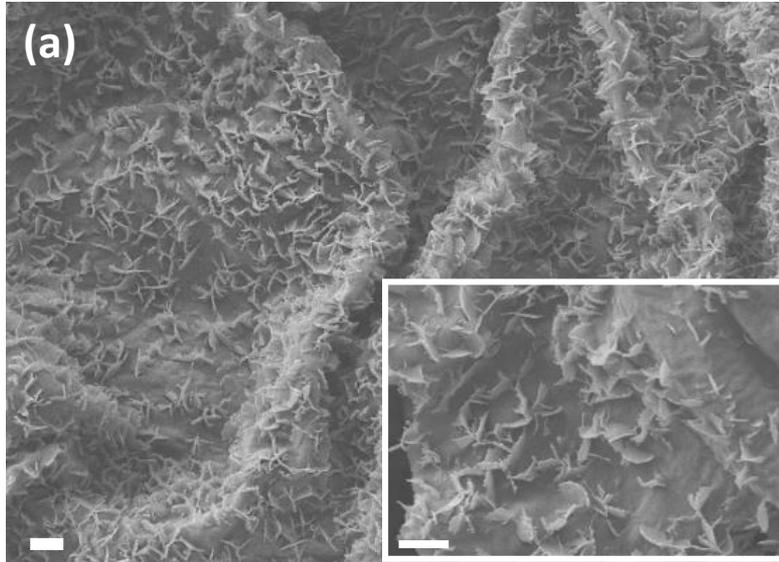
Anionic +
neutral

Receding

Microscopia eletrônica de varredura

adaxial

abaxial

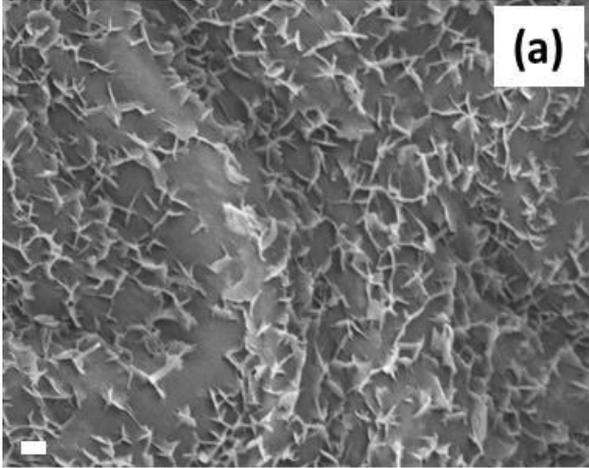


Regime de Cassie-Baxter

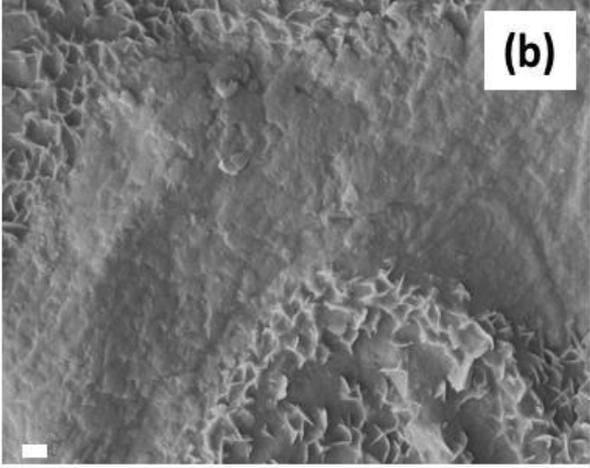
Water

scale bar = 1 μ m

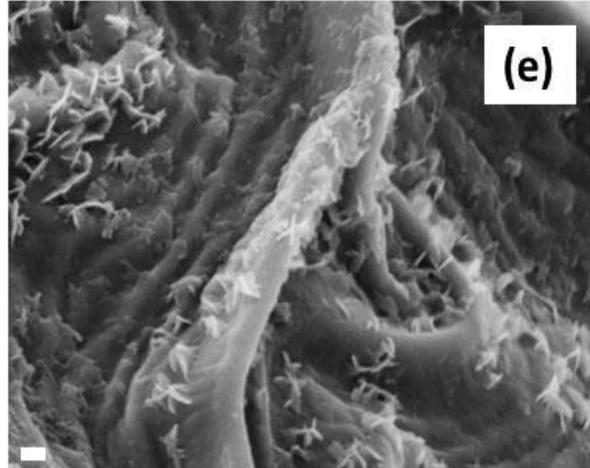
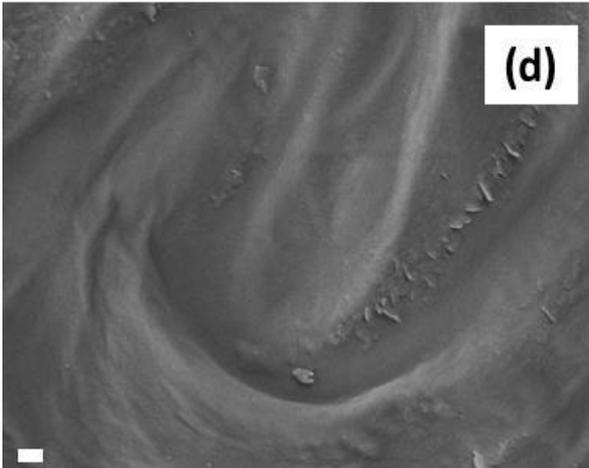
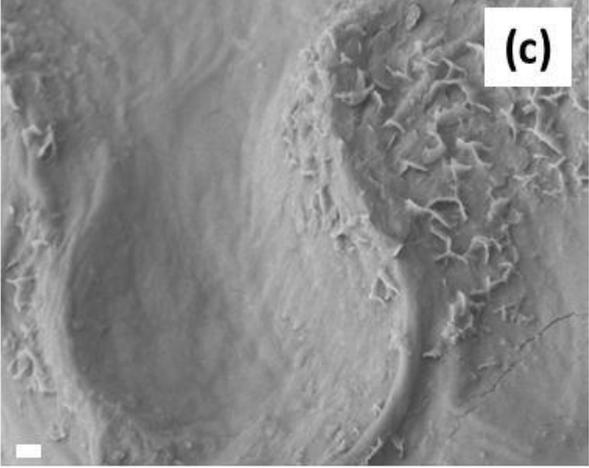
MilliQ water



CTAB (0.04 % v/v)



SDS (0.25 % v/v)



herbicide formulations used for crop protection should contain as little as possible surfactant to warrant efficiency against weed growth and integrity of wax structure on soy leaves

ESM20 (0.008 % v/v)

CF (0.2 % v/v)

Cite this: *Soft Matter*, 2011, **7**, 9804

www.rsc.org/softmatter

REVIEW

Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials

Jaroslav Drelich,^{*a} Emil Chibowski,^c Dennis Desheng Meng^b and Konrad Terpilowski^c

Received 8th May 2011, Accepted 22nd June 2011

DOI: 10.1039/c1sm05849e

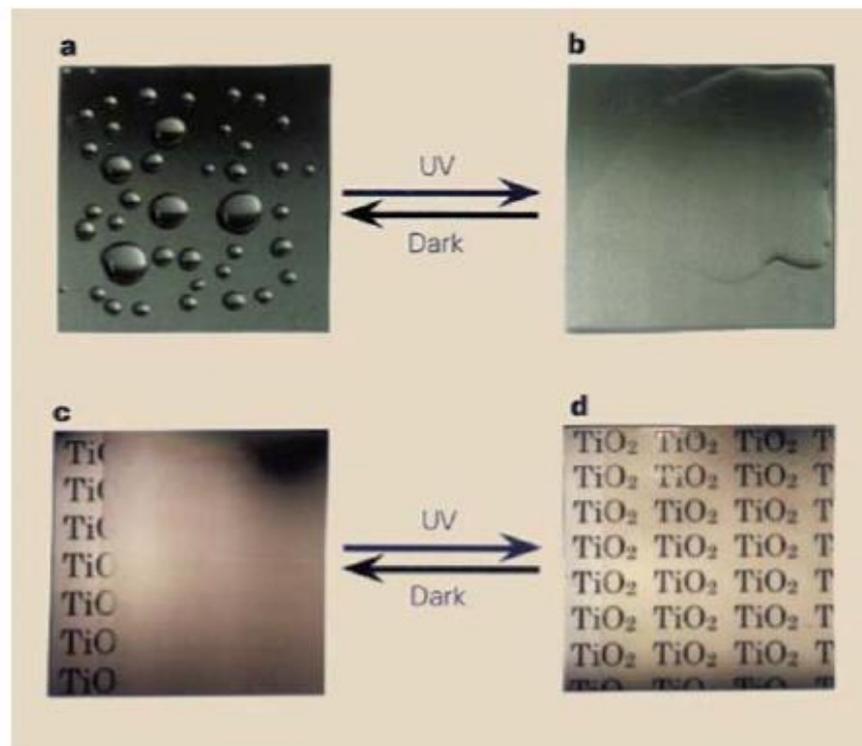


Fig. 1 Effect of UV radiation on hydrophilicity and transparency of a glass slide coated with a TiO₂ thin film. Water remains in the shape of lenses with a contact angle of 70–80° on the TiO₂-coated glass when stored in dark (a and c), but spreads completely when exposed to UV radiation (b and d) (reprinted from ref. 18 with permission).

Superfícies superhidrofílicas

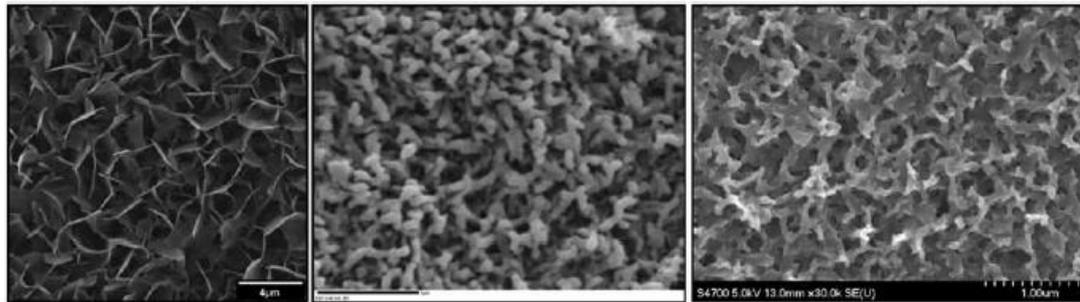


Fig. 6 Examples of calcium phosphate biocompatible (superhydrophilic) structures produced on a Ti_6Al_4V substrate (left),³¹⁸ a monolayer of thiol of mixed OH and CH_3 end functionality (middle) and a monolayer of thiol with COOH end functionality (right).³⁵⁰

Superhidrofílico: $\theta < 5^\circ$

Hidrofílico: $\theta < 50^\circ$ (?)

Hidrofóbico: $90^\circ > \theta > 50^\circ$ (?)

Ultrahidrofóbico: $\theta > 120^\circ$

Superhidrofóbico: $\theta > 150^\circ, \Delta\theta < 10^\circ$

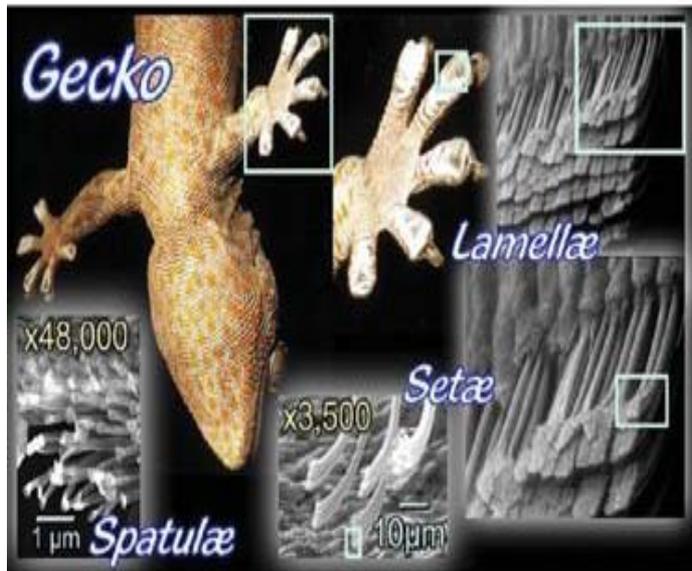
$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p$$

$$\gamma_S^d = \frac{A_H}{24\pi D^2}$$

Constante de Hamaker

D = distância média
entre duas moléculas

A_H : $6,5 \times 10^{-20} \text{ J silica}$
 $2,8 \times 10^{-20} \text{ J carbohidrato}$



Alta adesão:
Forças de van der Waals
potencializadas pela
hierarquia de estruturas

Atrito lateral:
Fibrilas flexíveis e inclinadas

~ 14000 setae/mm²

J. Israelachvili

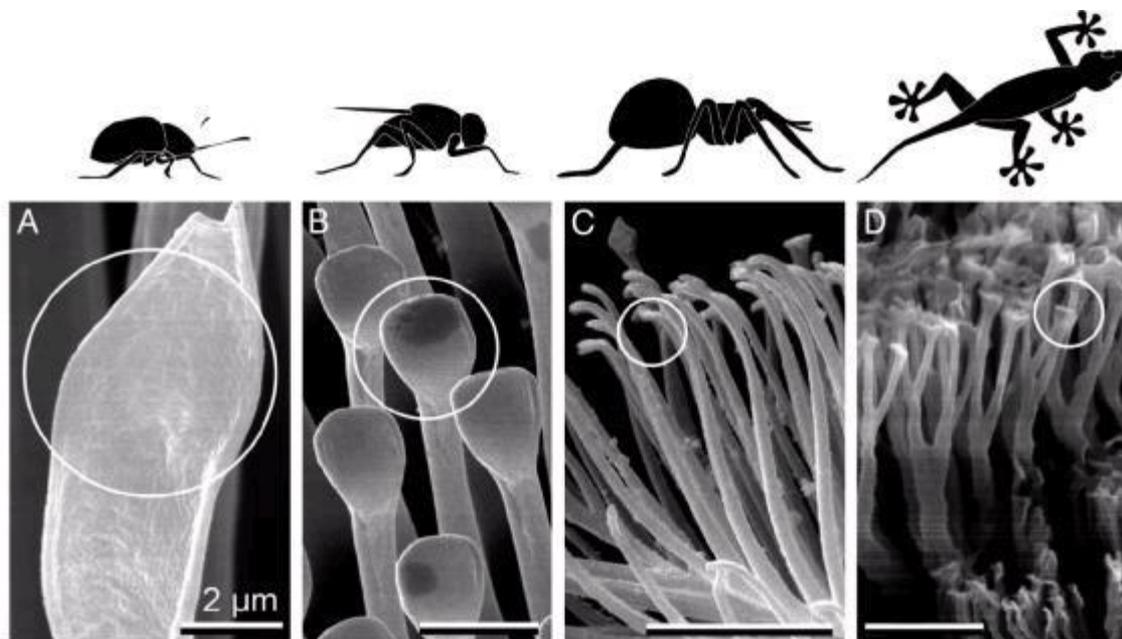
J. Phys. Chem. B **2009**, 113, 3615

J. Phys.: Condens. Matter **2009**, 21, 464132

Langmuir **2009**, 25, 7486

Frictional Adhesion of Patterned Surfaces and Implications for Gecko and Biomimetic Systems

Hongbo Zeng,[†] Noshir Pestilo,[‡] Yu Tian,^{†§} Boxin Zhao,^{†§} Yunfei Chen,[†] Matthew Tirrell,[†]
Kimberly L. Turner,[‡] and Jacob N. Israelachvili^{†¶}

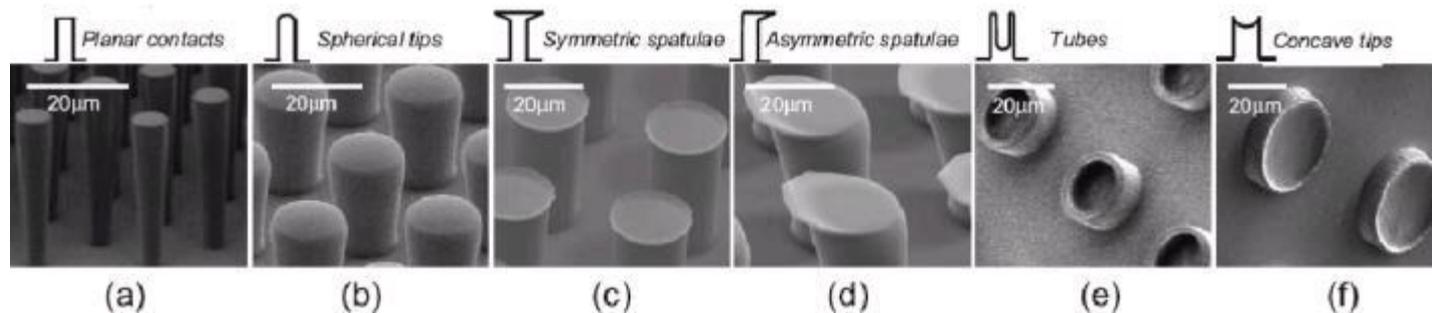


(A) Beetle

(B) Fly

(C) Spider

(D) Gecko



(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

Determinação de energia superficial (tensão superficial) de líquidos

$$\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^d + \gamma_{LV}^p$$

Método do capilar

$$h \rho g = 2\gamma \cos\theta / r$$

Na prática só é usado para $\theta = 0$, pois é difícil de se medir θ corretamente. Outra dificuldade: o diâmetro interno do capilar deve ser uniforme.

Método do anel

$$\gamma = k F / 4\pi R$$

F é a força medida , k é um fator de correção (compensa as forças de tensão não verticais) e R é o raio do anel.

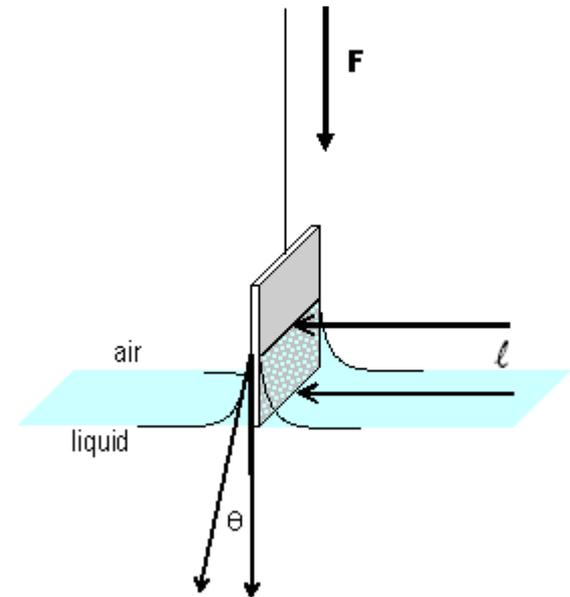
Método da placa de Wilhelmy

Uma pequena placa de Pt é suspensa por um braço de uma balança e mergulhada no líquido. O recipiente contendo o líquido é abaixado lentamente até o momento da separação.

Para uma placa de comprimento x , largura y e peso P (m.g):

$$F_{\text{sep}} - P = 2 \ell \cos\theta \gamma$$

Considera-se $\theta = 0$



Determinação de energia superficial (tensão superficial) de sólidos

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p$$

Modelo geométrico:

Good-Girifalco-Fowkes

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2 \left[\left(\gamma_S^d \gamma_{LV}^d \right)^{1/2} + \left(\gamma_S^p \gamma_{LV}^p \right)^{1/2} \right]$$

Modelo harmônico:

Wu

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 4 \left(\frac{\gamma_S^d \gamma_{LV}^d}{\gamma_S^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{\gamma_S^p \gamma_{LV}^p}{\gamma_S^p + \gamma_{LV}^p} \right)$$

Determinação de energia superficial (tensão superficial) de sólidos

Para uma superfície homogênea e lisa mede-se o ângulo de contato usando líquidos de polaridades diferentes.

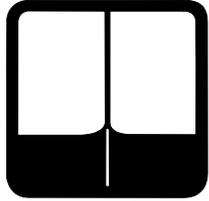
Por exemplo:

H_2O ($\gamma_{\text{LV}}^{\text{d}} = 21.8 \text{ mN/m}$ e $\gamma_{\text{LV}}^{\text{p}} = 50.2 \text{ mN/m}$)

CH_2I_2 ($\gamma_{\text{LV}}^{\text{d}} = 50,8 \text{ mN/m}$ e $\gamma_{\text{LV}}^{\text{p}} = 0 \text{ mN/m}$)

Depois substitui os valores nos modelos.

Determinação de energia superficial e de ângulo de contato de fibras ou fios



Single Fibre Wilhelmy Method

Semelhante ao método da placa de Wilhelmy usa-se uma balança de alta precisão, onde a fibra de comprimento ℓ é mergulhada no líquido e depois o recipiente é afastado lentamente até o momento da separação. Mede-se a massa de líquido aderida à fibra.

$$F_{\text{sep}} - P = 2 \ell \cos\theta \gamma$$

Determinar grau de dano em fios de cabelo virgem, cabelo comum e cabelo descolorido (pontas dos fios)

Tabela I- Valores tabelados para tensão superficial (com as respectivas Componentes dispersiva e polar) dos diferentes líquidos usados a 20° C.

Líquidos	γ_{LV} (mJ/m ²)	γ_{LV}^d (mJ/m ²)	γ_{LV}^p (mJ/m ²)
Água	72,8	21,8	51,0
Etileno glicol	47,7	30,9	16,8
n-Hexano	18,4	18,4	0
CH ₂ I ₂	50,8	50,8	0

Determinação do grau de dano em fios de cabelo virgem, cabelo comum e cabelo descolorido (pontas dos fios)

Tabela II- Ângulos de contato dinâmicos determinados para etileno glicol, água e n-hexano sobre a superfície dos fios de cabelo.

	Etileno Glicol	Água	n-Hexano
Cabelo comum	$78^{\circ} \pm 4^{\circ}$	$81^{\circ} \pm 9^{\circ}$	0
Cabelo padrão virgem	$59^{\circ} \pm 3^{\circ}$	$100^{\circ} \pm 4^{\circ}$	0
Cabelo descolorido	$57^{\circ} \pm 5^{\circ}$	$76^{\circ} \pm 11^{\circ}$	0

Determinação do grau de dano em fios de cabelo virgem, cabelo comum e cabelo descolorido (pontas dos fios)

Tabela III. Trabalho de adesão determinado para cada um dos três tipos de cabelos em contato com cada líquido utilizado.

	W_{SL} em etileno glicol (mJ/m ²)	W_{SL} em água (mJ/m ²)	W_{SL} em n-hexano (mJ/m ²)
Cabelo comum	58±4	84±11	36,8
Cabelo padrão virgem	72±2	60±5	38,8
Cabelo descolorido	74±4	90±13	36,8

Determinação do grau de dano em fios de cabelo virgem, cabelo comum e cabelo descolorido (pontas dos fios)

A componente polar do n-hexano é nula, portanto a componente dispersiva de cada fio:

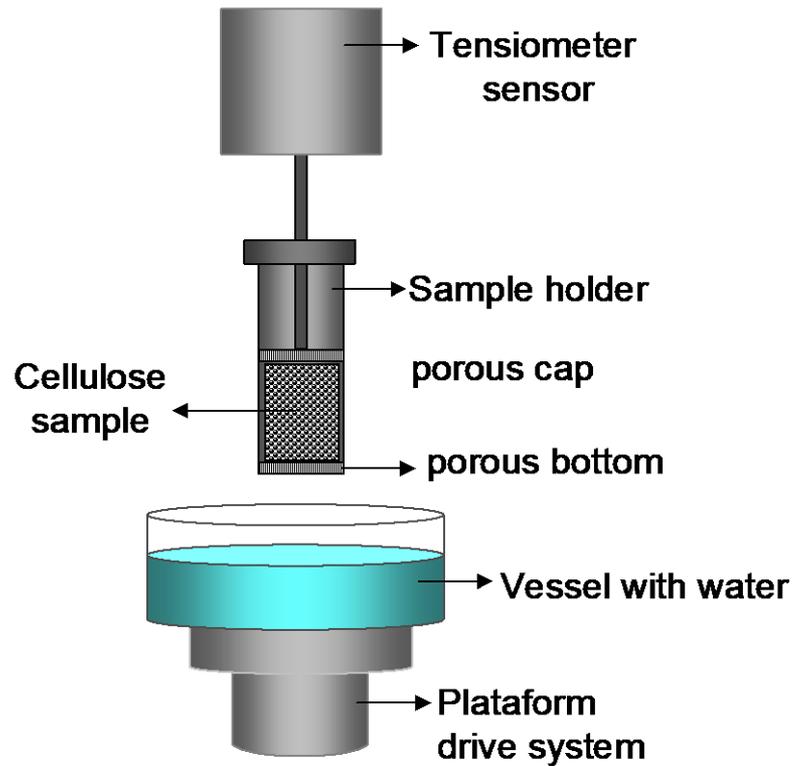
$$\gamma_S^d = W_{SL}^2 / 4\gamma_{LV}^d \rightarrow \gamma_S^d = 18,4 \text{ mJ/m}^2$$

Tabela IV. Valores de energia superficial, γ_S^t , determinados para os três tipos de cabelo e as respectivas componentes polar, γ_S^p , e dispersiva, γ_S^d .

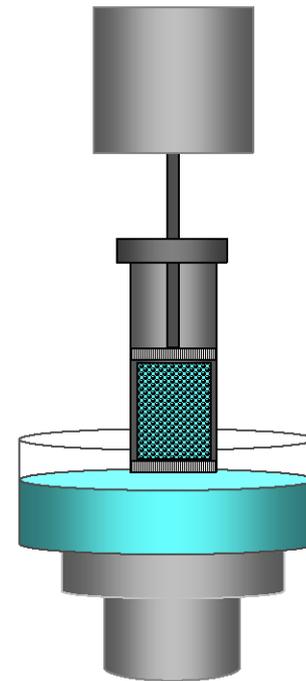
	γ_S^d (mJ/m ²)	γ_S^p (mJ/m ²)	γ_S^t (mJ/m ²)
Cabelo comum	18,4	16±6	34±6
Cabelo padrão virgem	18,4	5±2	24±2
Cabelo descolorido	18,4	20±9	38±9

Determinação de ângulo de contato de materiais porosos, pós e granulados

Método de Washburn



At equilibrium



A equação de Washburn combina a equação de Laplace para ascensão capilar e de viscosidade de Poiseuille:

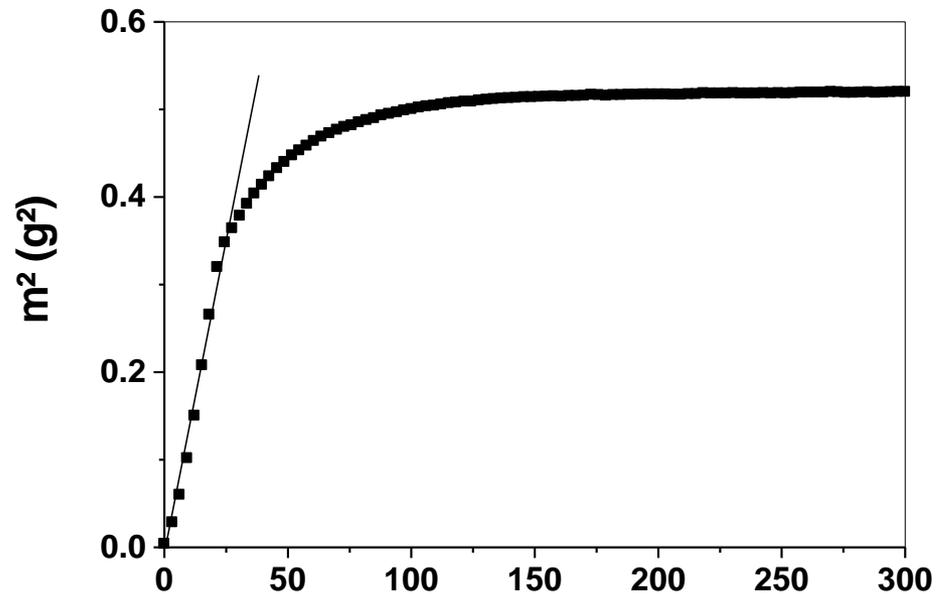
$$(h^2 / t) = C_w \rho^2 \gamma (\eta^{-1}) \cos \theta$$

onde C_w é a constante de capilaridade, ρ é a densidade do líquido, γ é a tensão superficial do líquido e η é a viscosidade do líquido. θ é o ângulo de contato entre o líquido e o material poroso.

C_w depende somente da geometria do capilar.

Com n-hexano ($\cos \theta = 1$) e daí determina-se C_w a partir da inclinação da reta de m^2 em função de t .

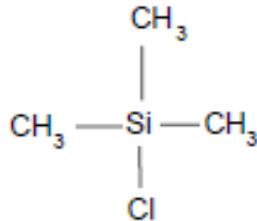
A partir daí as medidas são feitas com água para determinar a molhabilidade.



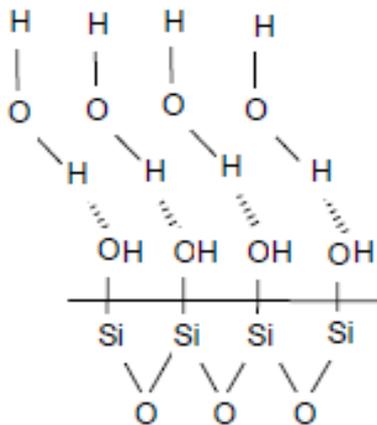
Adsorção química de monocamadas sobre substratos sólidos

Reações de silanização de superfícies de sílica

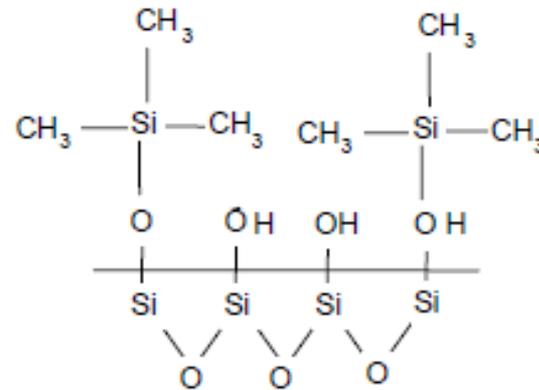
TMCS



+



hidrofílico



hidrofóbico

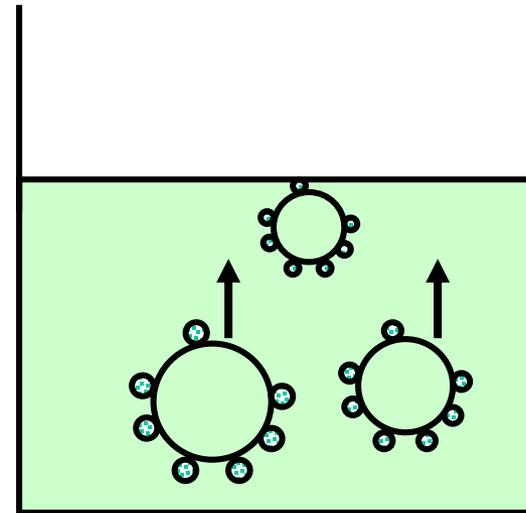
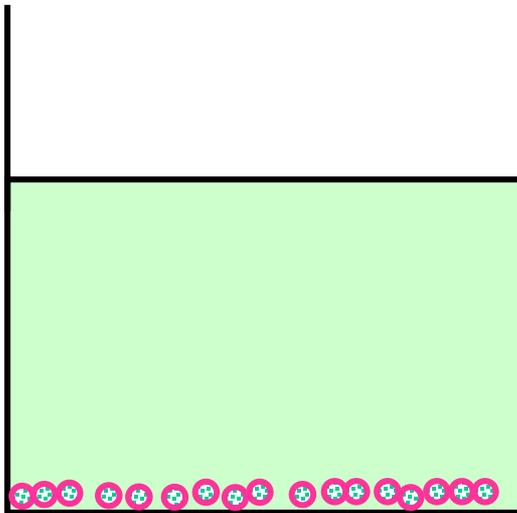
+ 2HCl

Flotação:

Técnica usada para separar partículas dispersas num meio líquido

Problema: densidade das partículas sólidas $>$ líquido

Estratégia: se meio for aquoso, modifica-se a superfície das partículas, deixando-as hidrofóbicas ($\theta > 70^\circ$) e depois borbulha-se ar. Por causa da superfície hidrofóbica, as partículas aderem às bolhas de ar (também hidrofóbicas). Como a densidade do ar é muito baixa, as bolhas sobem para a superfície (na forma de espuma) arrastando as partículas metálicas.



Como hidrofobizar a superfície das partículas?

- Adição de coletores (tensoativos), no caso de minérios
- Reações de silanização, no caso de sílica

Outras aplicações práticas das interações sólido-líquido

- Cromatografia
- Infecção viral

Bibliografia recomendada

“Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies”, Duncan J. Shaw, 1975, (Ed. Edgar Blücher Ltda e EDUSP). (Capítulos 4 e 6)

“Physical Chemistry of Surfaces”, Arthur W. Adamson, 5th ed. 1990.

“Principles of Colloid and Surface Chemistry”, Paul C. Hiemenz & Raj Rajagopalan, 3rd ed. 1997, Marcel Dekker. (chapter 6)

„Capillarity and wetting phenomena“ P.G. De Gennes, F. Brochard-Wyart & D. Queré, Springer, 2004.

Chaudhury, M.K. (1996). Interfacial interaction between low-energy surfaces. *Materials Science Engineering*, 16, 97-159. (revisão)

Colloid Polym Sci (2013) vol. 291 totalmente dedicado à histerese no ângulo de contato

<https://www.khanacademy.org/science/mit-k12/v/bouncing-droplets--superhydrophobic-and-superhydrophilic-surfaces>