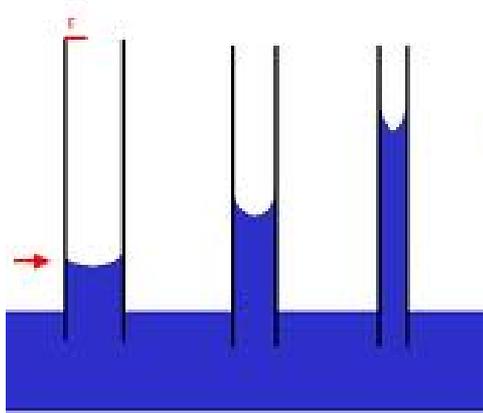


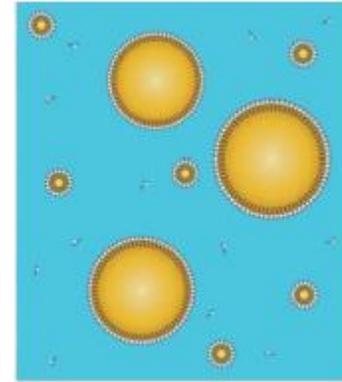
Interface sólido-líquido (molhabilidade e capilaridade)

Capilaridade

SUPERFÍCIES CURVAS LÍQUIDAS



Menisco em tubo capilar



Emulsão O/A



Bolha

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.

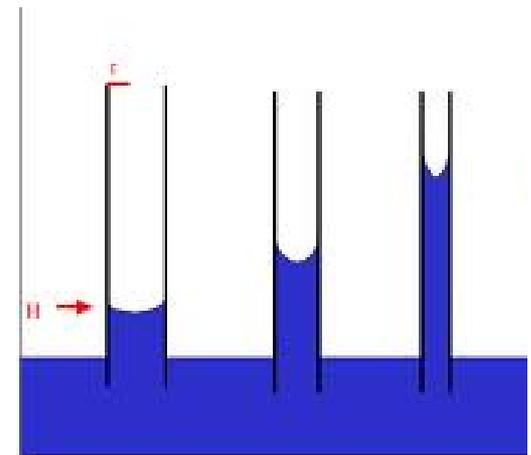
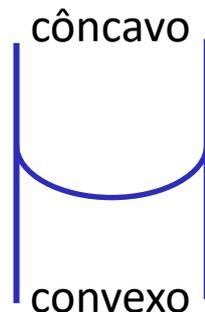
Eq. de Laplace:

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

onde r = raio da superfície

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

Quanto menor o raio, maior será Δp



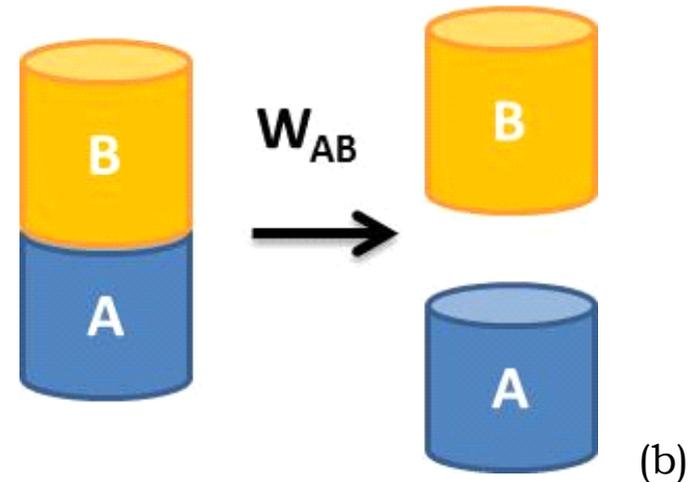
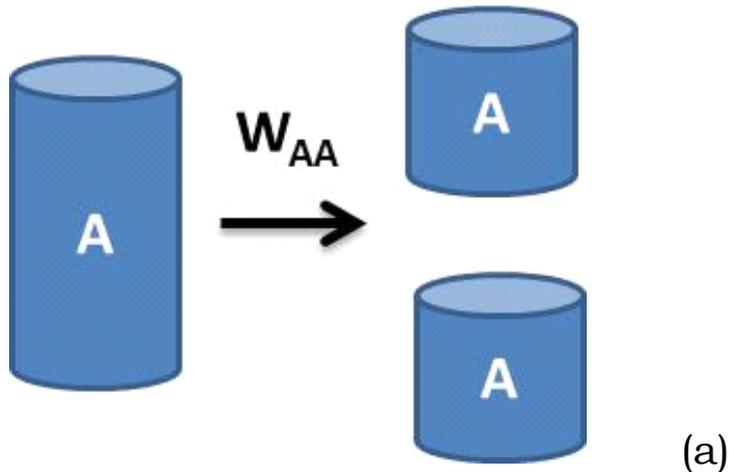
Young -Dupré

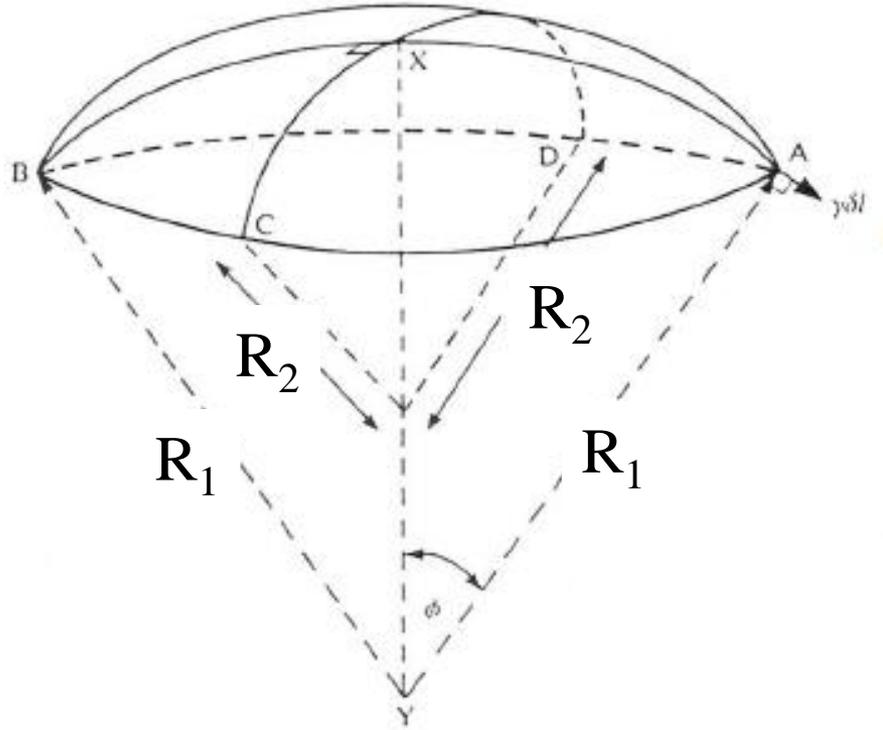
Trabalho de coesão, W_{AA} , corresponde ao trabalho reversível necessário para separar uma dada área de coluna de líquido A ou de um sólido em duas partes:

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

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

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





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

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

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

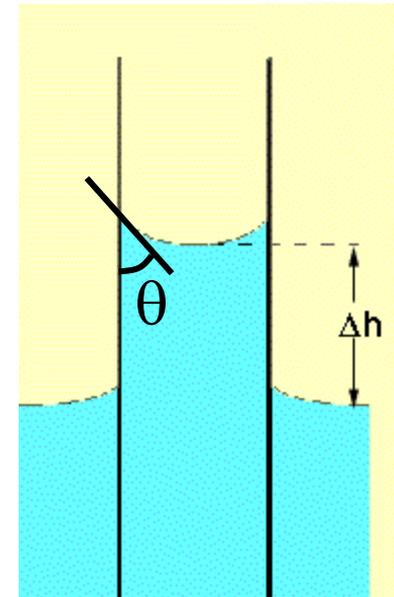
Quanto menor o raio, maior a curvatura e maior a pressão do lado côncavo (Laplace)

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.



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

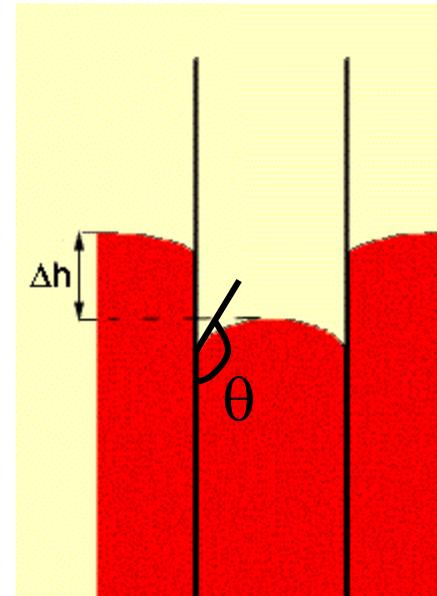
$$\text{Água/ar: } \Delta h g \rho = 2 \gamma / r$$

onde g = aceleração da gravidade, ρ = densidade do líquido e θ = ângulo de contato

Depressão capilar

Trabalho de coesão > trabalho de adesão

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



Exemplo: O condutor de xilema de uma árvore de 50 metros de altura possui raio médio de 0,05 mm. Sendo a tensão superficial média da seiva bruta de aproximadamente $5,5 \times 10^{-2}$ N/m, a densidade média de aproximadamente 10^3kg/m^3 , e o ângulo de contato de 45° , qual a altura alcançada pela seiva bruta?

$$h = \frac{2 \gamma \cos \theta}{\rho r g} = \frac{2 * 5,5 * 10^{-2} * \cos 45}{10^3 * 0,05 * 10^{-3} * 9,8} \approx 0,16 \text{ m} = 16 \text{ cm}$$

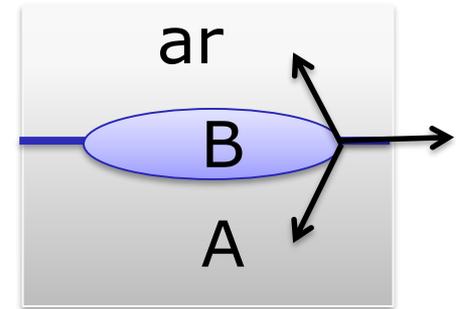
Interface Líquido-ar	Trabalho de coesão (J)	Interface Líquido-líquido	Trabalho de adesão (J)
Octano	44	Octano/água	44
Octanol	55	Octanol/água	92
Ácido heptanóico	57	Ácido heptanóico/água	95
Heptano	40	Heptano/água	42

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

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

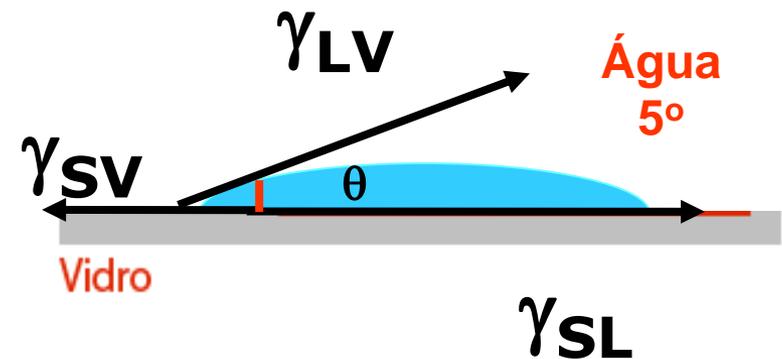
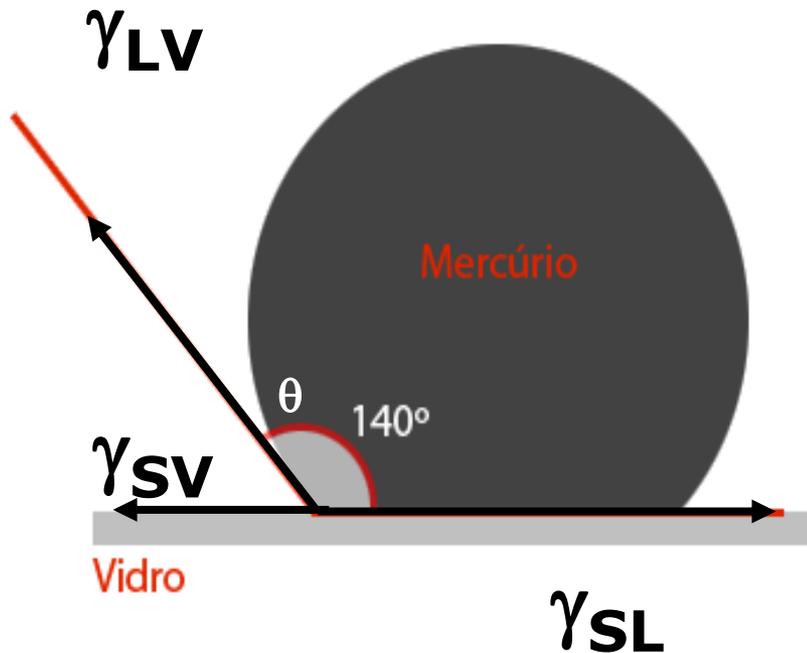
n-Octanol s/ água

Valor positivo, há espalhamento

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} , and γ_{LV} are circled. Arrows point from γ_S to the top-left box, from γ_{SL} to the bottom box, and from γ_{LV} to the top-right box. The $\cos \theta$ term is also circled, with an arrow pointing to the "Ângulo de contato" box.

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

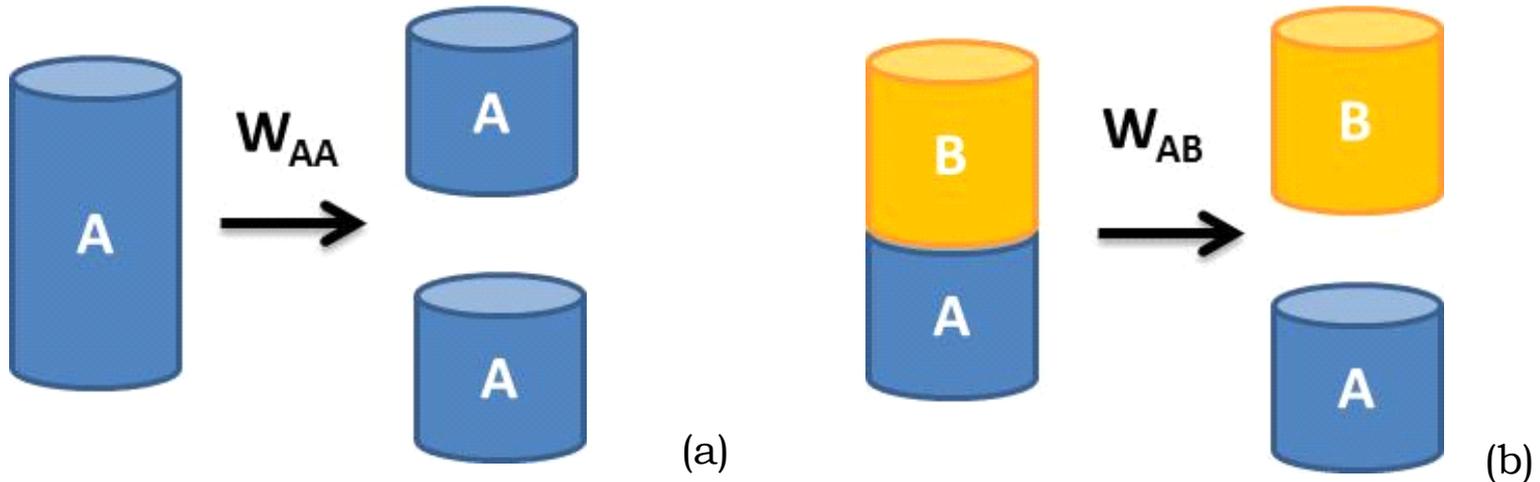
Young -Dupré

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)**

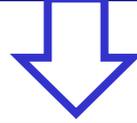
Combinando (1) e (2) $W_{SL} = \gamma_{LV} (\cos \theta + 1)$ (3)

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	

Superfície ideal: homogeneidade química e rugosidade baixíssima



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

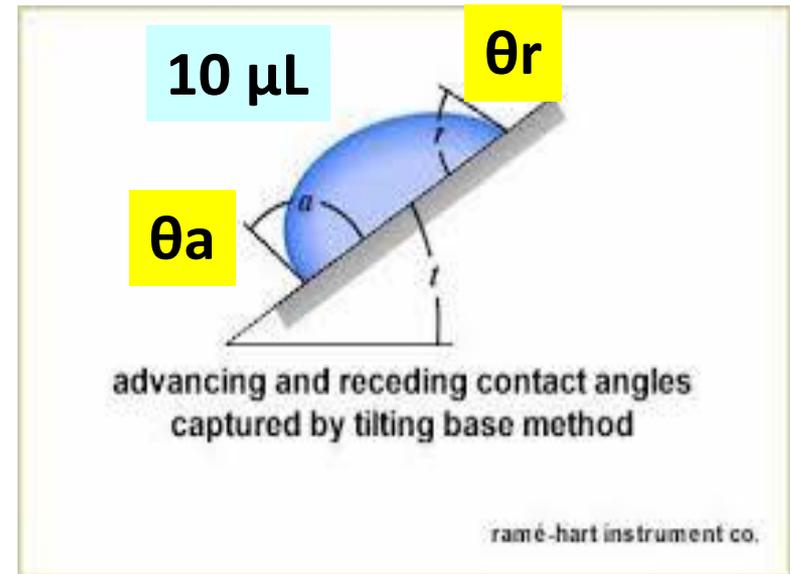
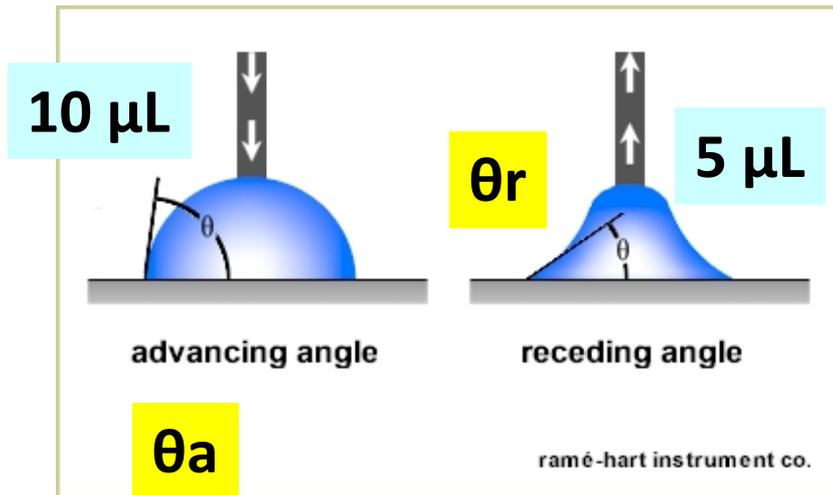
Superfície real: heterogeneidade química e/ou rugosidade

Superfície real: heterogeneidade química e/ou rugosidade

Como estimar?

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

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



$\Delta\theta < 10^\circ$ 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

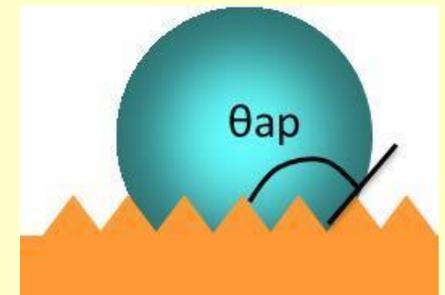
Efeito da rugosidade na medida de ângulo de contato → estados metaestáveis (fora de equilíbrio)

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)**

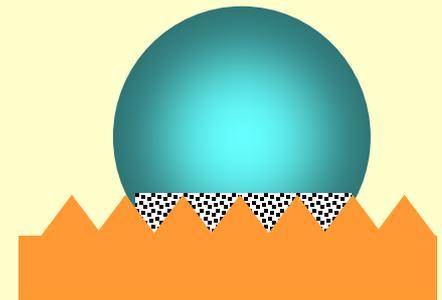
Regime de Cassie-Baxter: molhabilidade parcial

presença de ar aprisionado nos "vales"

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

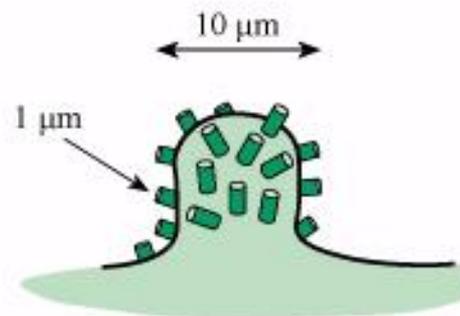
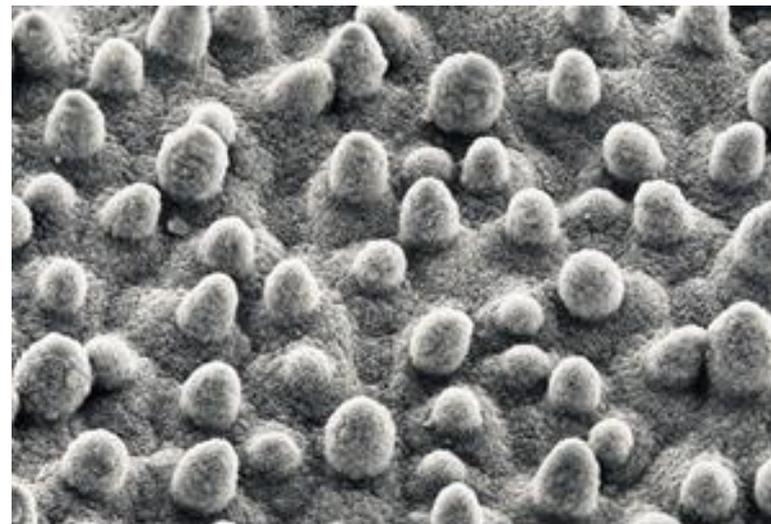
Alta histerese no ângulo de contato $\Delta\theta$

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



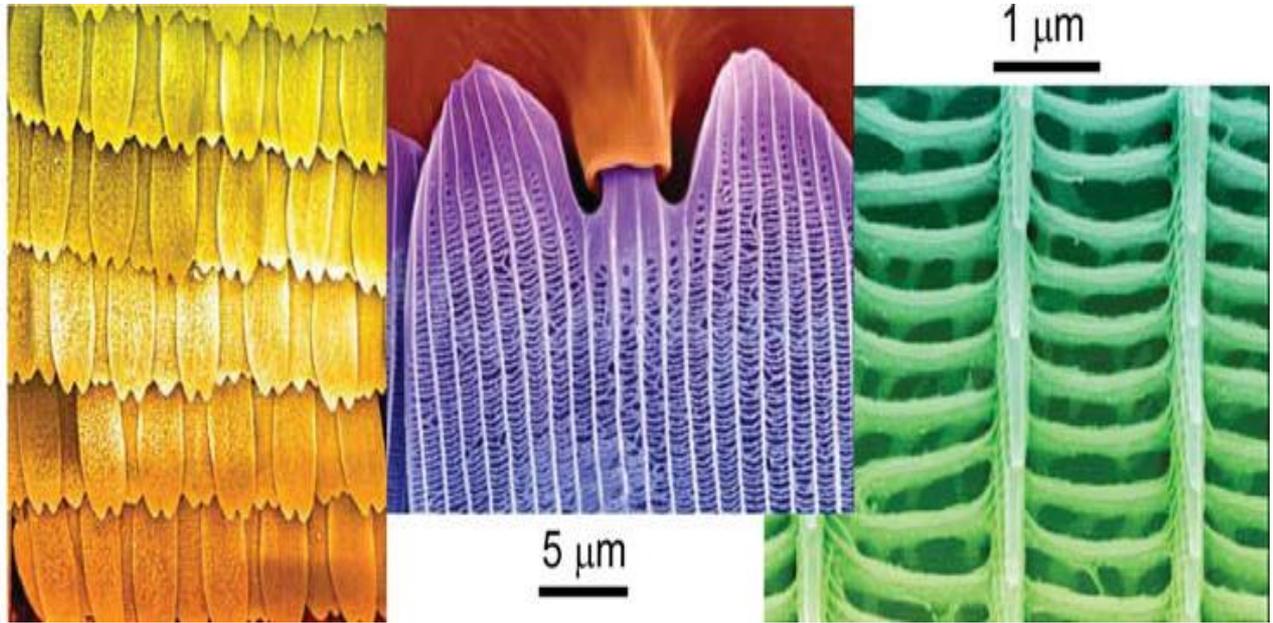
Efeito “Lotus”

Superfícies auto-limpantes ou superhidrofóbicas



Hierarquia estrutural





Hierarquia estrutural

Superfícies auto-limpantes
ou superhidrofóbicas

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>

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

Cultivation

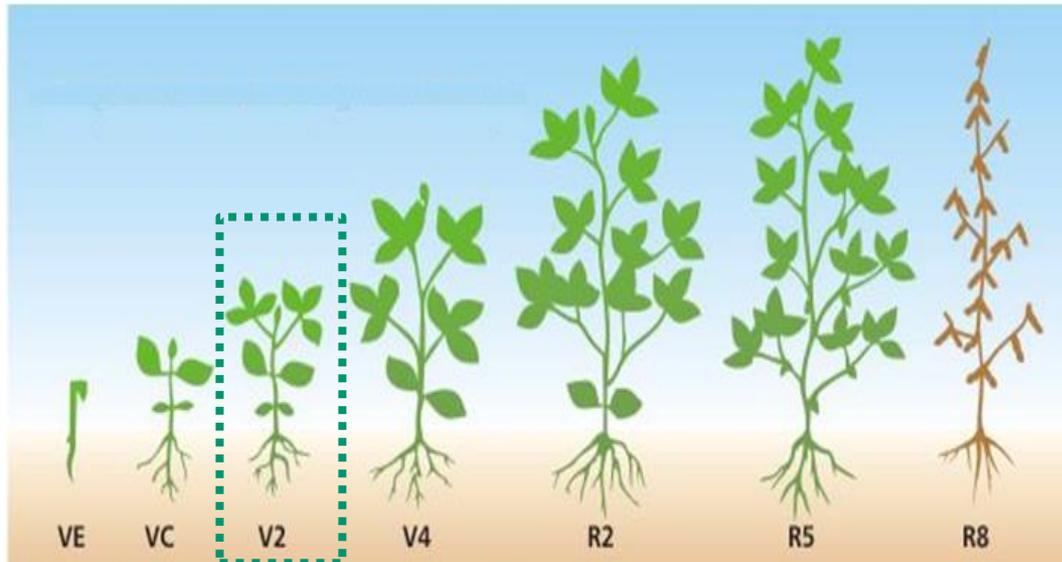
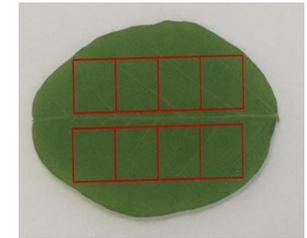


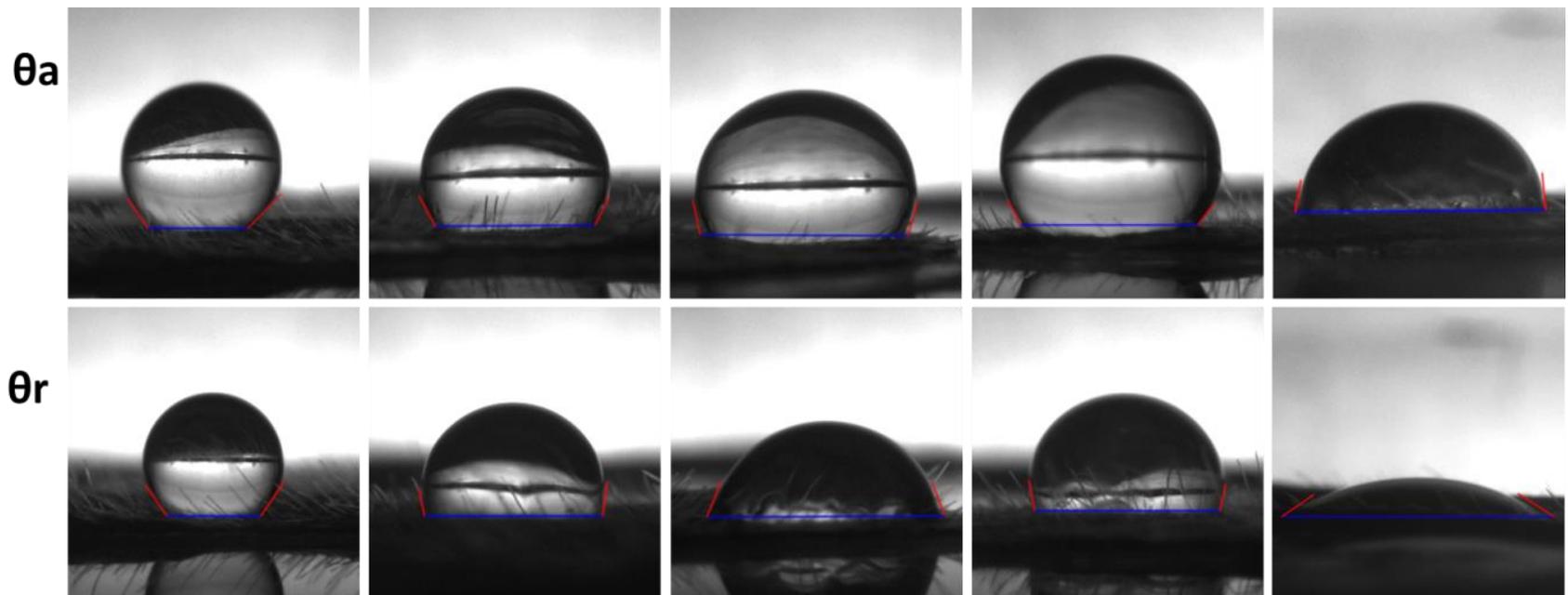
Figure 4: Life cycle of soybean



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



Advancing



Water

CTAB

SDS

ESM20

CF

cationic

anionic

neutral

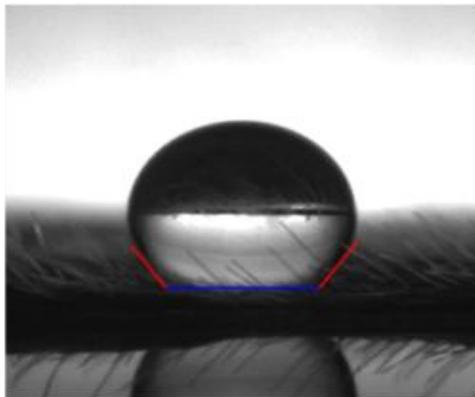
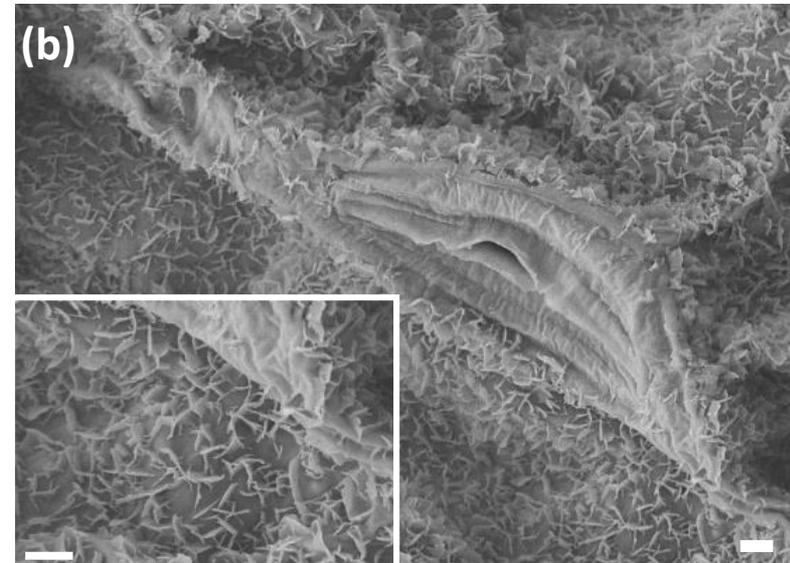
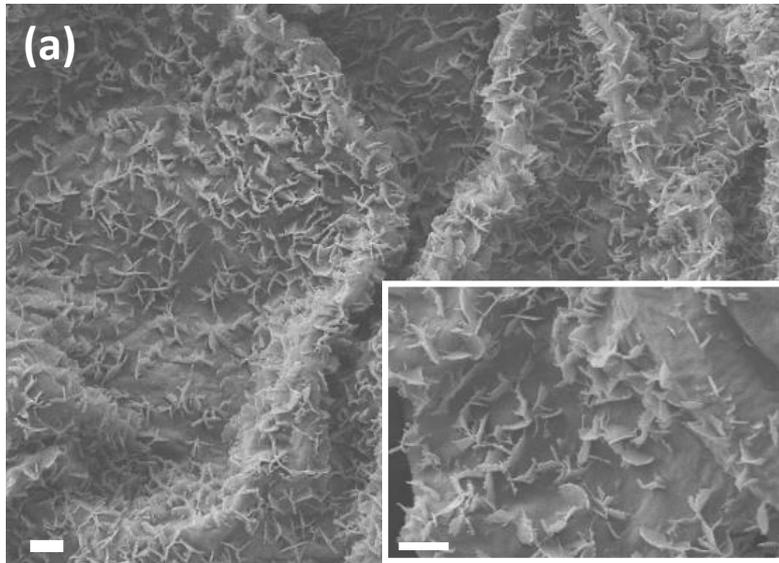
Anionic +
neutral

Receding

Microscopia eletrônica de varredura

adaxial

abaxial

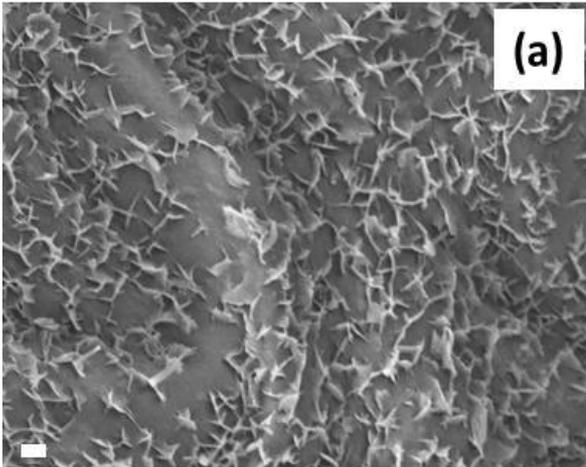


Water

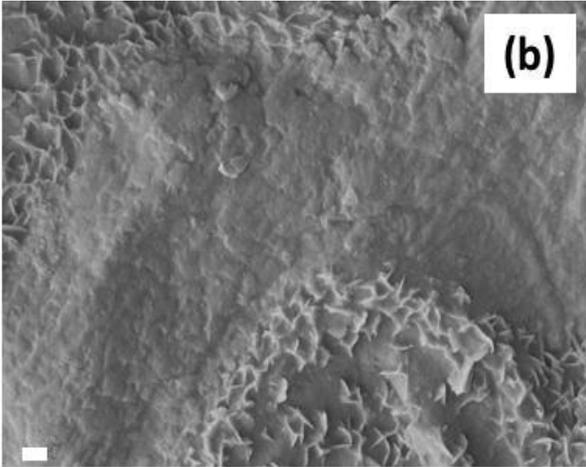
Regime de Cassie-Baxter

scale bar = 1 μm

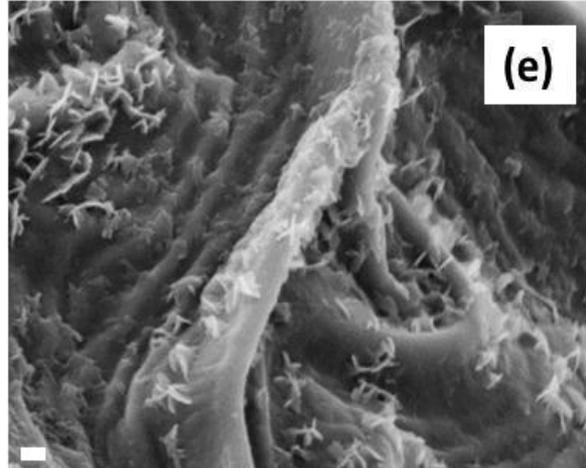
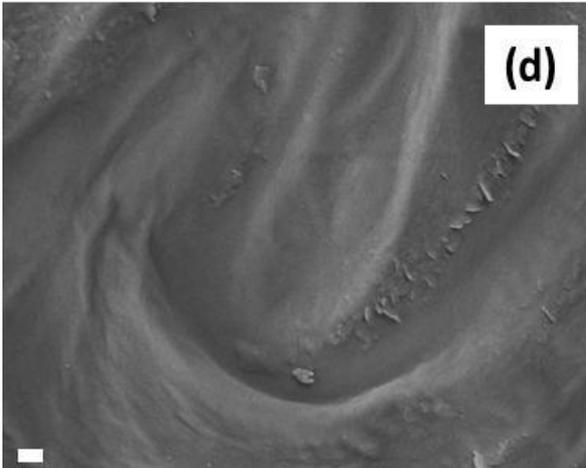
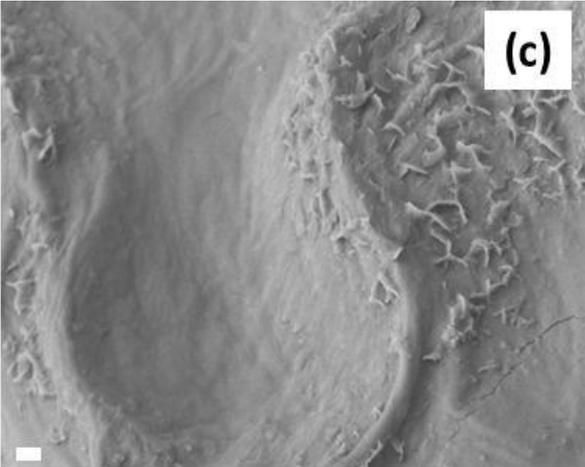
MilliQ water



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

Superfícies superhidrofílicas

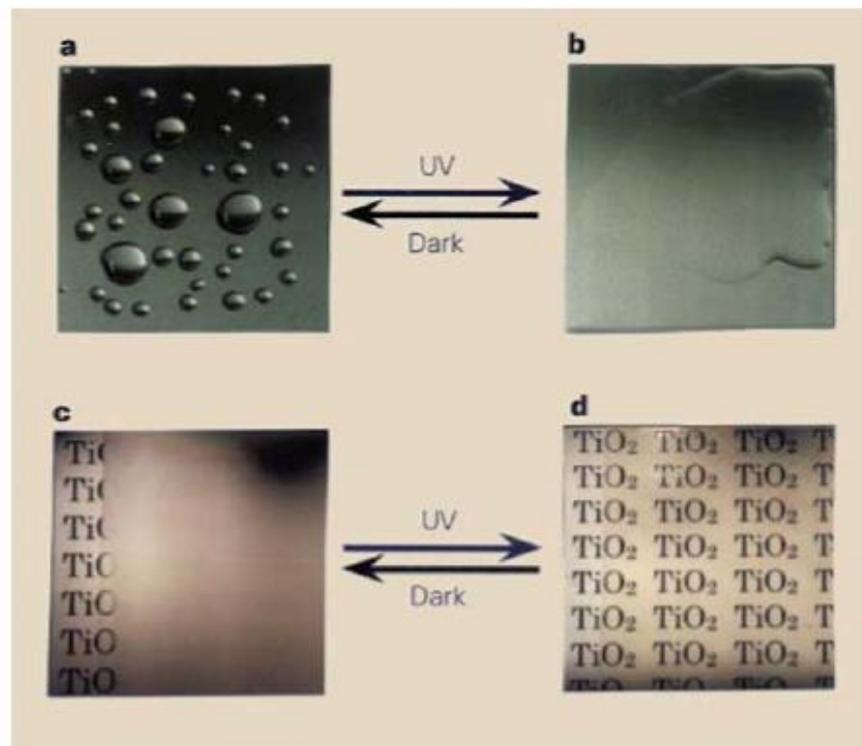


Fig. 1 Effect of UV radiation on hydrophilicity and transparency of a glass slide coated with a TiO₂ thin film. Water remains in the shape of lenses with a contact angle of 70–80° on the TiO₂-coated glass when stored in dark (a and c), but spreads completely when exposed to UV radiation (b and d) (reprinted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

Superhidrofílico: $\theta < 5^\circ$

Hidrofílico: $\theta < 50^\circ$ (?)

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

Ultrahidrofóbico: $\theta > 120^\circ$

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

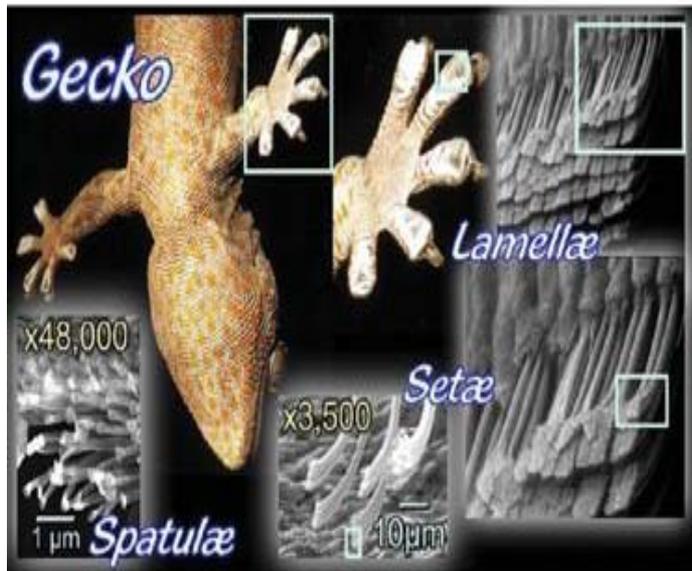
$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p$$

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

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

Constante de Hamaker

D = distância média
entre duas moléculas



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

Determinação de energia superficial (tensão superficial) de sólidos

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

Modelo geométrico:

Good-Girifalco-Fowkes

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

Mede-se o ângulo de contato (θ) para dois líquidos, cujas componentes polar (γ_S^p) e dispersiva (γ_S^d) estão tabeladas na literatura.

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:

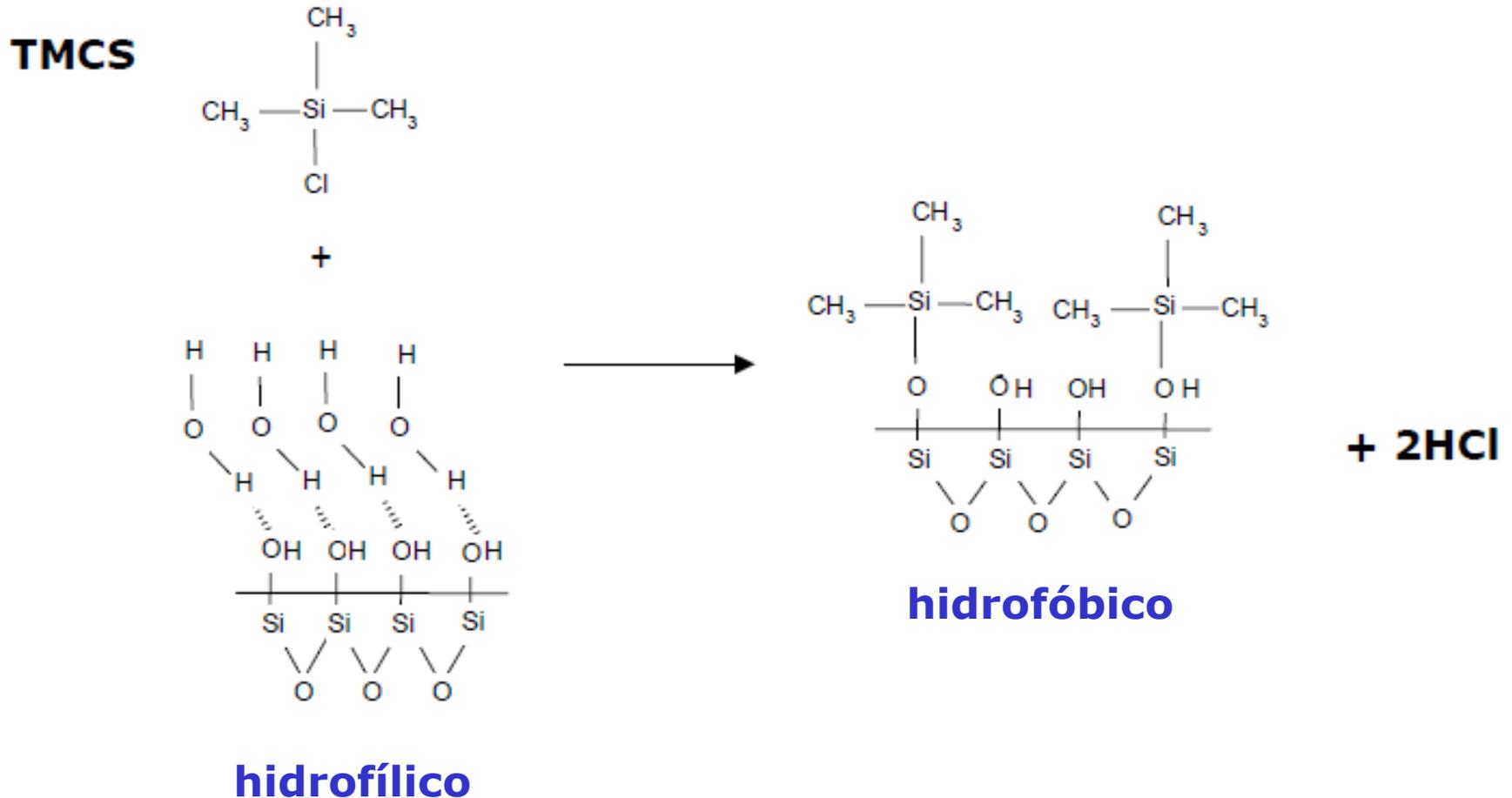
H_2O ($\gamma_{\text{LV}}^{\text{d}} = 21.8 \text{ mN/m}$ e $\gamma_{\text{LV}}^{\text{p}} = 50.2 \text{ mN/m}$)

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 no modelo.

Adsorção química de monocamadas sobre substratos sólidos

Reações de silanização de superfícies de sílica



Castelo de areia submerso !?



Vídeos didáticos

<https://youtu.be/caUPU5DuPpc>

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