

PMI3315

→ **FENÔMENOS DE INTERFACE**

→ **ENERGIA INTERFACIAL**

→ **CAPILARIDADE**

Fases, Interfases, Interfaces

→ Fases: S (sólido), L (líquido), G (gás);

→ Cada fase é caracterizada por um conjunto de propriedades ou constantes físicas;

→ Interfase: região do espaço tridimensional onde ocorre uma transição contínua das propriedades de uma fase às propriedades da outra (**abordagem tridimensional**);

→ Interface: é a superfície que separa duas fases, visto que comprimento e largura \gg espessura (**bidimensional**)

Exemplos de Interfaces

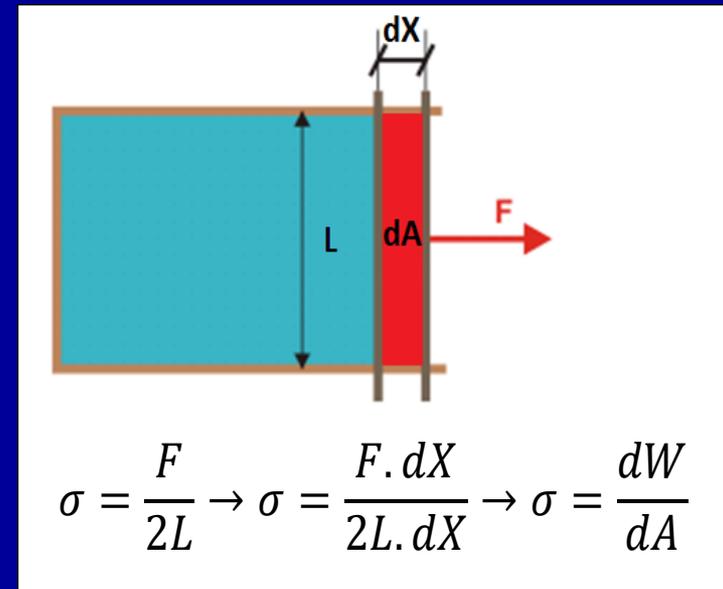
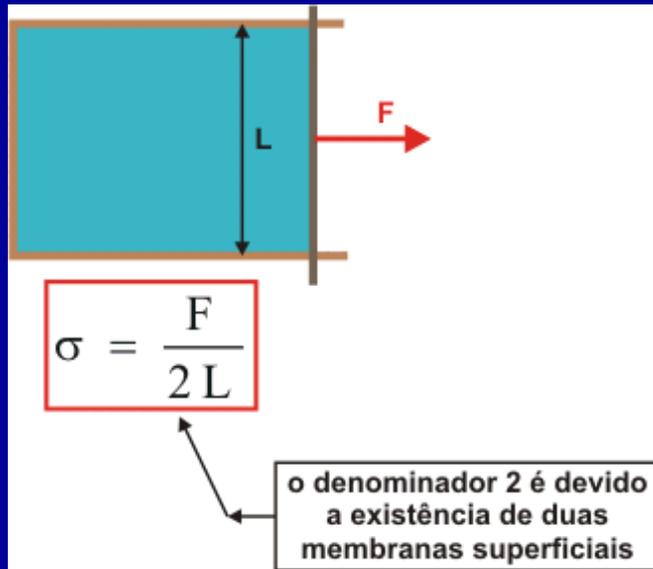
- Interface sólido/gás (S/G): superfície de contato entre partículas minerais e o ar, superfície de contato entre a parede dos poros de uma rocha reservatório e um gás;
- Interface sólido/líquido (S/L): superfície de contato entre partículas minerais e a água, superfície de contato entre as paredes de uma rocha reservatório e o óleo (ou água);
- Interface líquido/gás (L/G): Superfície de bolhas de ar imersas em meio aquoso, superfície de contato entre uma gota de óleo (ou água) e o ar, contato entre óleo e gás num reservatório;
- Interface líquido/líquido (L/L): Superfície de contato entre óleo e água.

Tensão superficial (σ) ou energia livre (γ) da interface L/G



→ As patas do inseto se apoiam numa membrana superficial líquida;

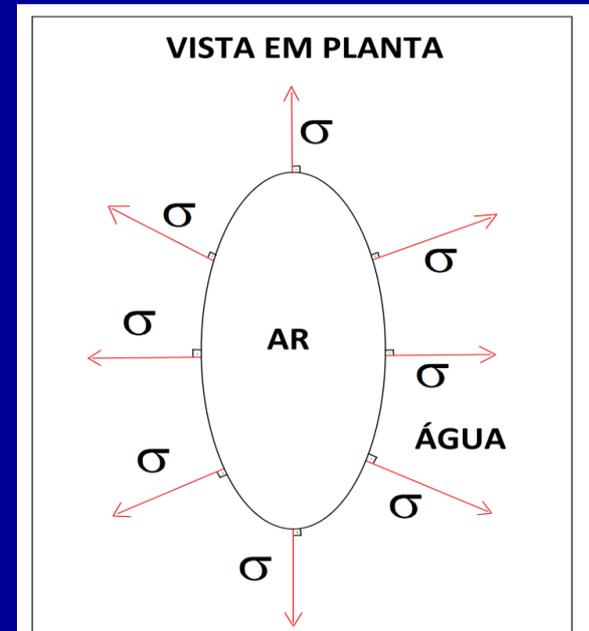
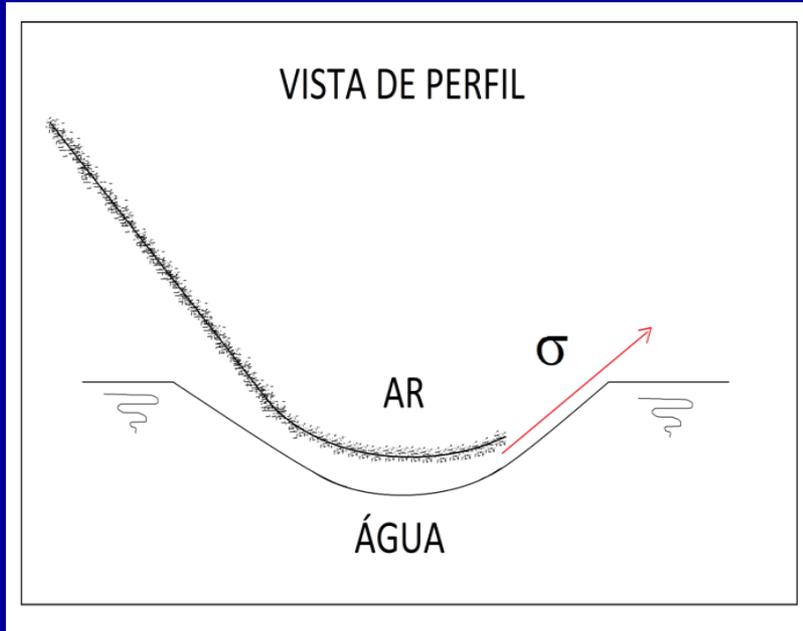
→ A imagem mostra a sombra do inseto sobre o líquido como também as depressões na superfície produzidas pelas patas.



Abordagem Mecânica → É a resistência de uma membrana contrátil à expansão de sua área: $\sigma = \frac{F}{2L}$

Abordagem Termodinâmica → É o trabalho necessário para aumentar a área superficial de uma unidade, em processo isotérmico e reversível: $\gamma = \frac{dG}{dA} = \frac{dW}{dA}$

σ e γ são grandezas vetoriais, por isto têm módulo, direção e sentido



Direção:

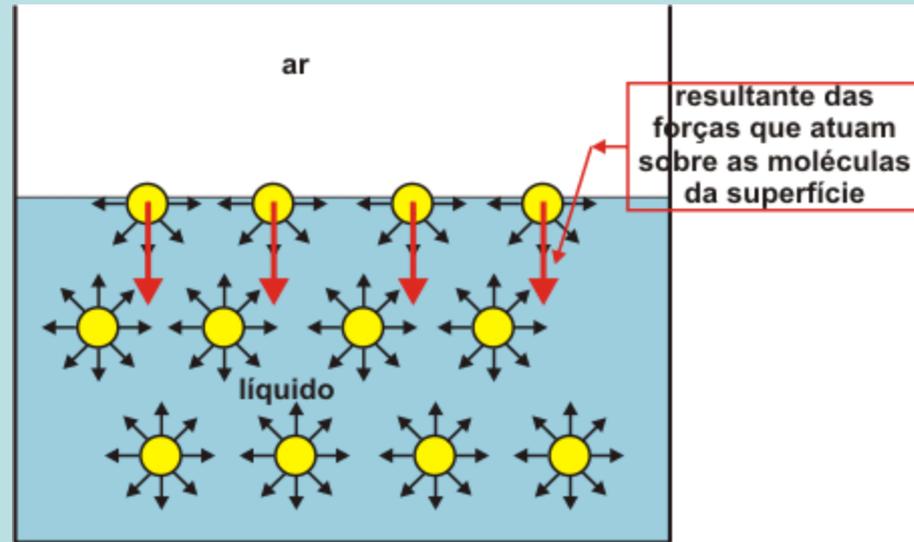
- Tangente à superfície de separação;
- Normal à linha limite da membrana superficial;

Sentido: da contração da membrana superficial.

Energia Livre Superficial de Líquidos

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P}$$

- Tensão interfacial [N/m]
- Energia livre por unidade de área
- [J/m²]



$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA$$

Unidades de tensão superficial (σ) e energia livre interfacial (γ)

→ Sob o ponto de vista da Mecânica:

$[\sigma] = \text{N/m}$ (no SI) ou dyn/cm (no sistema CGS)

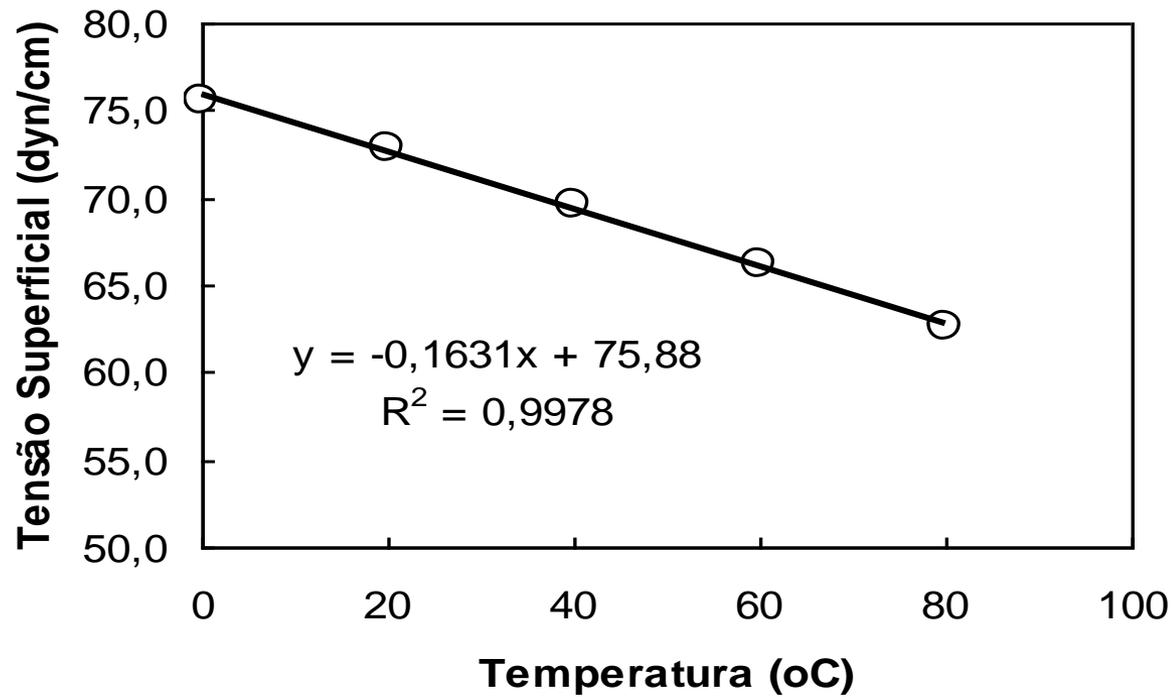
→ Sob o ponto de vista da Termodinâmica:

$[\gamma] = \text{J/m}^2$ (no SI) ou erg/cm^2 (no sistema CGS)

Para evitar confusão...

- Tensão superficial (σ) e energia livre interfacial (γ) têm mesma dimensão e significado físico!
- O termo tensão superficial se refere à interface líquido/ar. Para se referir à interface líquido/líquido adota-se o termo “tensão interfacial”.
- O termo energia livre superficial ou energia livre interfacial tem o mesmo significado, mas, para efeito de clareza, deve-se especificar a qual interface ele se refere: S/G, S/L, L/G, L/L.

Variação de γ com a temperatura



A tensão superficial dos líquidos é o somatório da contribuição de diferentes interações moleculares

Na água: $\gamma = \gamma^p + \gamma^d$

γ^p = interações polares (pontes de hidrogênio);

γ^d = interações dipolo induzido-dipolo induzido ou
(forças de dispersão de London)

Então:

$$\gamma = \gamma^p + \gamma^d = 50 + 23 = 73 \text{ erg/cm}^2$$

Interações moleculares e sua influência no valor de γ

Valores de γ a 21°C.

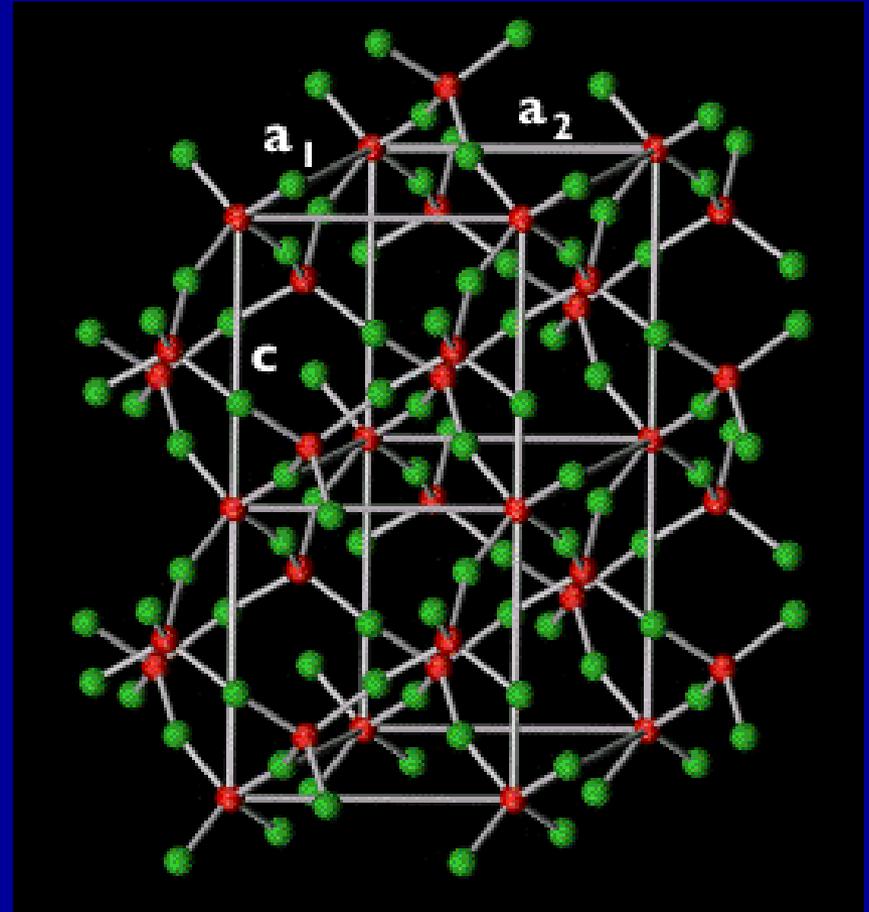
Substância	Forças de London (γ^d) erg/cm ²	Pontes de H (γ^H) erg/cm ²	Ligações Metálicas (γ^M) erg/cm ²	Total (γ) erg/cm ²
Água	22	50	0	72
Mercúrio	200	0	276	476
n-Octano	22	0	0	22

Origem da energia superficial dos sólidos

→ Quebra das ligações químicas entre os átomos constituintes.

→ No quartzo:

$$\gamma_{S/G} \sim 1.500 \text{ erg/cm}^2$$



Energia superficial de sólidos

Sólidos	$\gamma_{S/G}$ (erg/cm ²)
Ni	1.770
Quartzo	~1.500
Fe ₂ O ₃	1.357
Vidro	~1.000
Pb	442
Tereftalato de polietileno (PET)	43
Cloreto de poli vinila (PVC)	39
Grafita	35

Molhabilidade de sólidos por líquidos

Um líquido molhará um sólido sempre que sua energia livre superficial ($\gamma_{L/G}$) for inferior à do sólido ($\gamma_{S/G}$), de acordo com a expressão: $\gamma_{L/G} < \gamma_{S/G}$.

Deste modo, a 20°C:

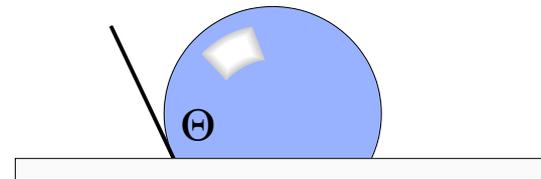
→ A água ($\gamma_{L/G} = 72,8 \text{ erg/cm}^2$) molhará o quartzo ($\gamma_{S/G} \sim 1.500 \text{ erg/cm}^2$), mas não molhará o talco ($\gamma_{S/G} \sim 30 \text{ erg/cm}^2$);

→ Um óleo de $\gamma_{L/G} = 28 \text{ erg/cm}^2$ molhará o arenito ($\gamma_{S/G} \sim 1.500 \text{ erg/cm}^2$), mas não molhará um plástico ($\gamma_{S/G} \sim 26 \text{ erg/cm}^2$).

A molhabilidade (total ou parcial) é caracterizada pela magnitude do ângulo de contato (θ).

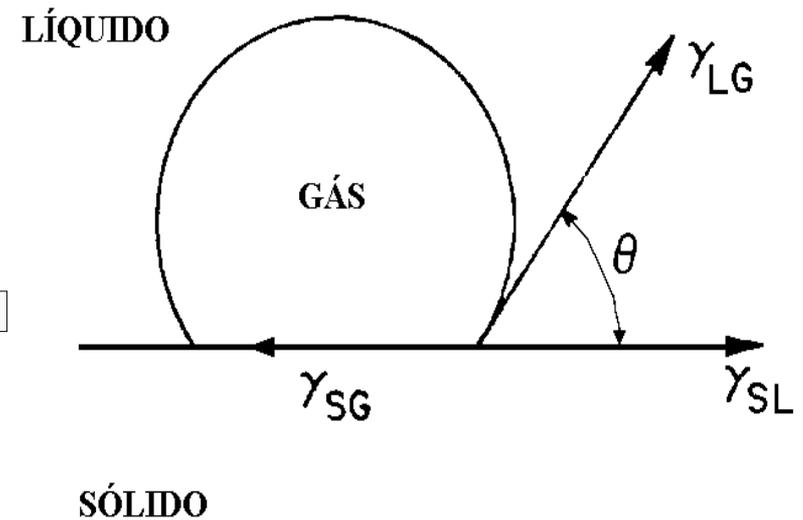
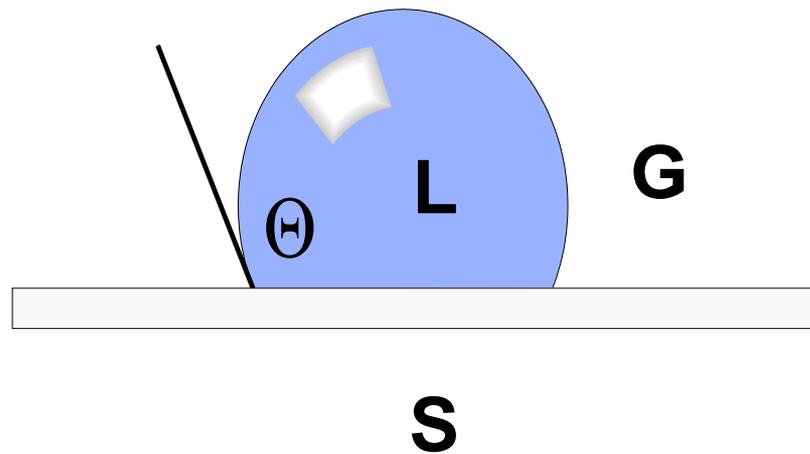


t 2

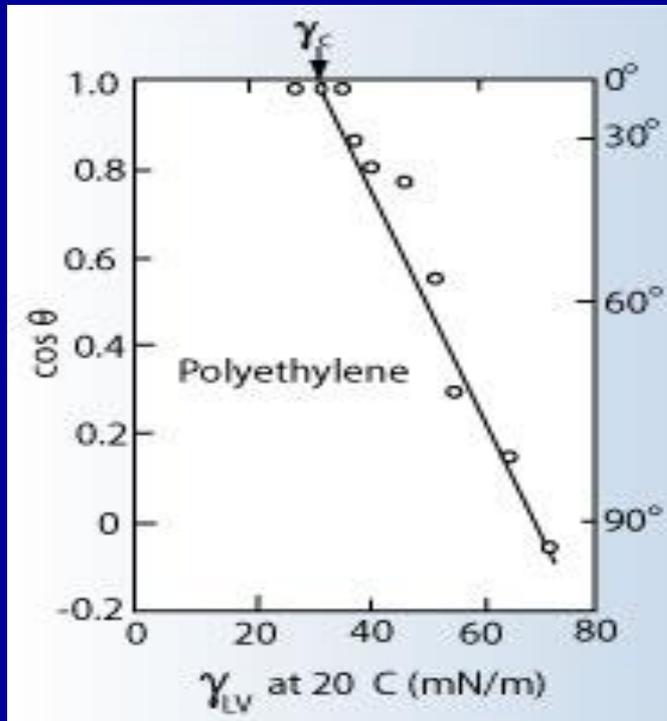


t 0

Ângulo de Contato (θ): é o ângulo formado entre a fase sólida e gasosa medido através da fase líquida.



Determinação da energia superficial de sólidos: abordagem de Zisman



→ Tomar uma placa do sólido que se deseja estudar;

→ Posicionar uma gota de um líquido de energia conhecida sobre a superfície do sólido;

→ Medir o ângulo de contato.

Números Adimensionais

Número de Weber (We)

$$\frac{\text{Forças Inerciais}}{\text{Capilaridade}} = \frac{x \cdot \rho \cdot v^2}{\gamma}$$

x = dimensão linear

ρ = densidade

v = velocidade

γ = energia interfacial

Número de Bond (Bo)

$$\frac{\text{Força Gravitacional}}{\text{Capilaridade}} = \frac{\rho \cdot g \cdot x^2}{\gamma}$$

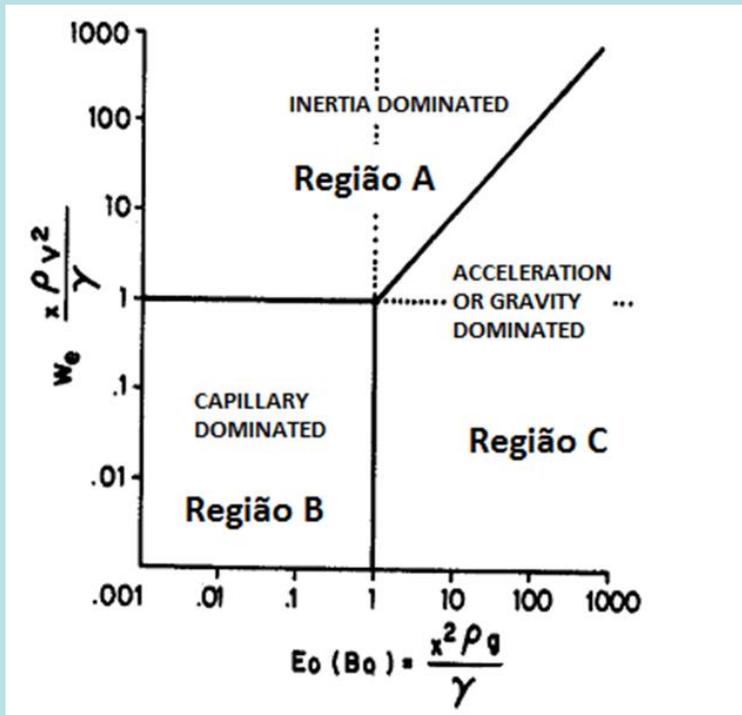
x = dimensão linear

ρ = densidade

g = aceleração da gravidade

γ = energia interfacial

Domínio dos Fenômenos de Superfície



→ Região A: Domínio das Forças Inerciais

→ Região B: Domínio das Forças Capilares ou Superficiais;

→ Região C: Domínio da Gravidade.

Em que condições “água sobe morro?”

Em um tubo de diâmetro x :

→ se $Bo > 1$, a água não sobe, pois obedece à gravidade:

$$\frac{\rho \cdot g \cdot x^2}{\gamma} > 1 \rightarrow 1000 \cdot 9,81 \cdot x^2 > 0,073 \rightarrow x > 0,003\text{m ou } x > 3\text{mm}$$

→ se $Bo < 1$, a água sobe, pois obedece à capilaridade (domínio das forças de superfície):

$$\frac{\rho \cdot g \cdot x^2}{\gamma} < 1 \rightarrow 1000 \cdot 9,81 \cdot x^2 < 0,073 \rightarrow x < 0,003\text{m ou } x < 3\text{mm}$$

Em que condições “água sobe morro?”

Em um tubo de diâmetro 0,5m, por exemplo:

→ Água sobe morro se $We > Bo$, ou seja, $v^2 > x.g$

→ $v > 2,2 \text{ m/s}$ (*)

(*) Velocidade que a água deve adquirir dentro do tubo de 0,5m de diâmetro para vencer a força da gravidade.

Normalmente a gravidade é vencida pela rotação de uma bomba centrífuga.

Num poço de petróleo...

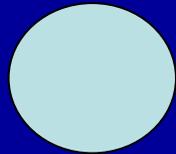
→ Se $We > 1$, isto é, a pressão dinâmica de escoamento do óleo (ρv^2) for maior do que a pressão capilar ($\frac{\gamma}{x}$) que retém o fluido nos interstícios da rocha-reservatório, o petróleo vai jorrar, visto que o sistema é regido pelas forças inerciais;

→ Quando $We < 1$, a pressão capilar será superior à pressão interna do reservatório. O petróleo vai parar de jorrar, permanecendo preso nos interstícios da rocha, visto que o sistema é regido pelas forças de superfície (capilares)

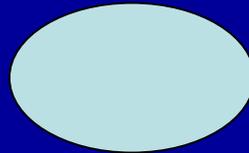
→ Para executar a recuperação secundária, o engenheiro terá que levar em consideração os fenômenos superficiais.

Equação de Laplace

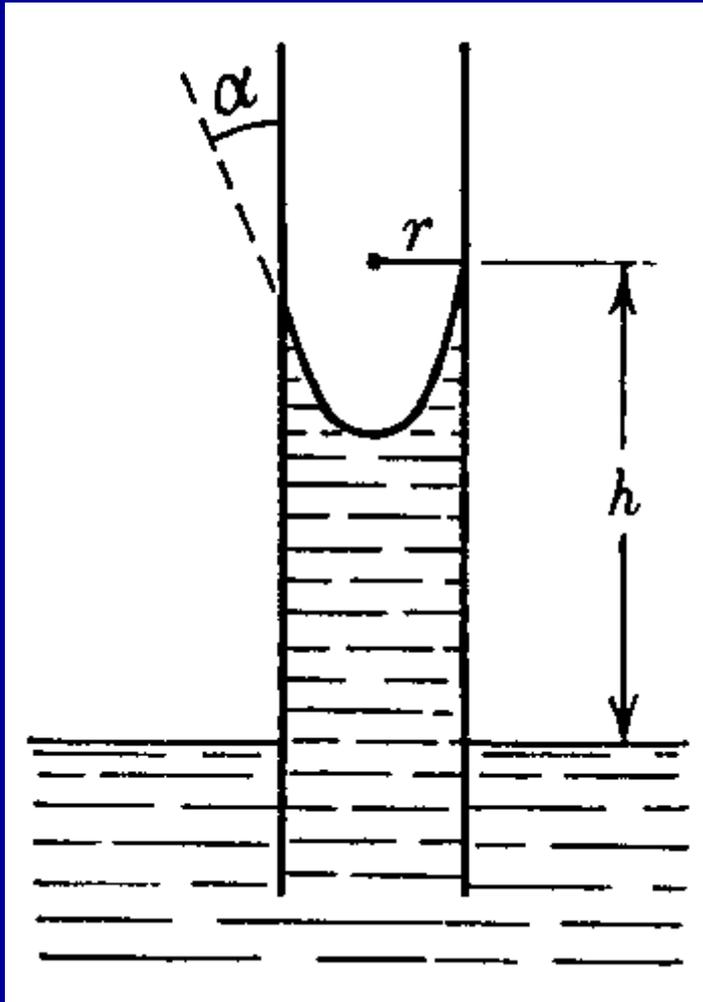
$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R}$$



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



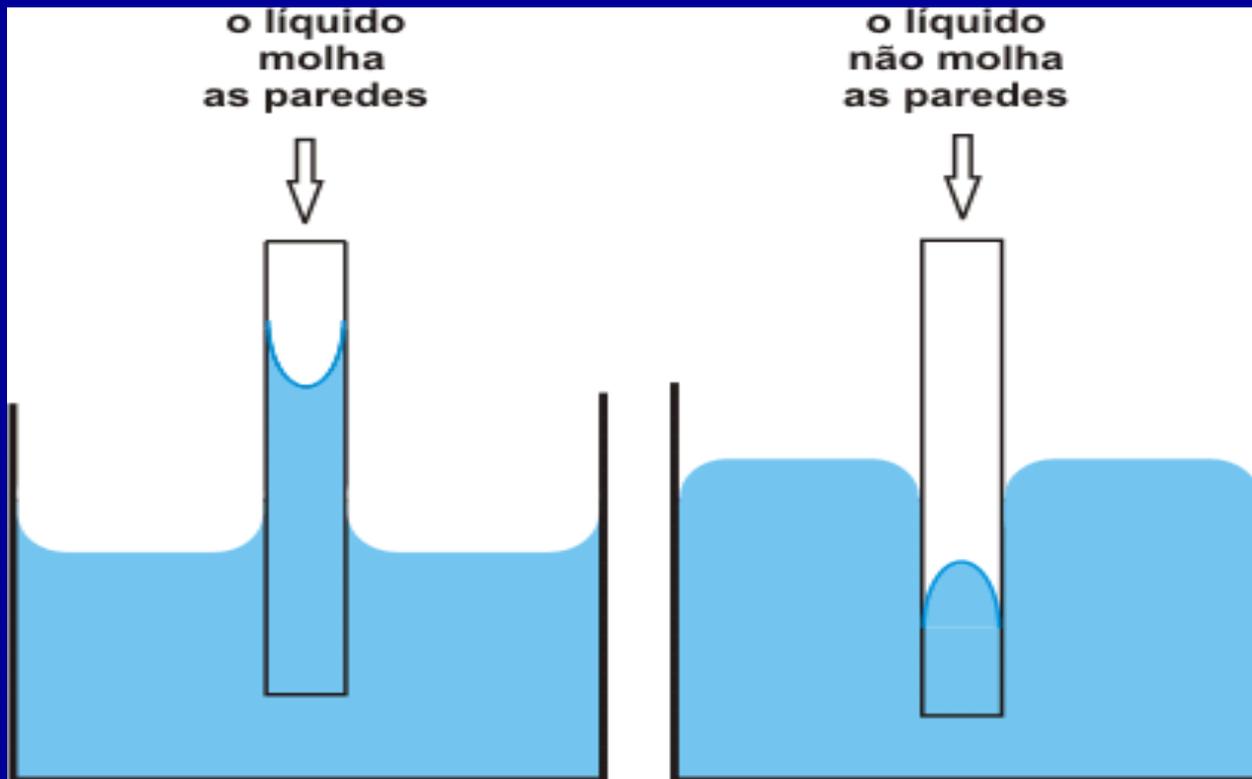
Capilaridade



$$(\rho - \rho^0).g.h = \frac{2.\gamma.\cos\alpha}{r}$$

O que significa o ângulo α ?

Ascensão e depressão capilar



$$0^\circ \leq \theta < 90^\circ$$

$$\theta > 90^\circ$$