

INSTITUTO POLITÉCNICO DE TOMAR
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA INDUSTRIAL

Química-Física de Superfícies

Apontamentos para a disciplina de:

QUÍMICA FÍSICA II

Licenciatura em Engenharia Química Industrial

Valentim M.B.Nunes

Tomar (2000)

RESUMO

Tensão Superficial. Capilaridade e adesão. Adsorção. Modelos para isotérmicas de adsorção. Colóides. Sistemas coloidais. Substâncias tensoactivas. Micelas e microemulsões.

BIBLIOGRAFIA

Adamson, Physical Chemistry of Surfaces, Wiley Interscience, New York, 1997

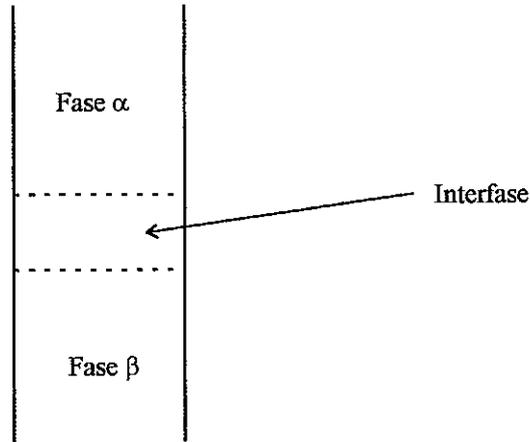
Atkins, Physical Chemistry, 6th ed, Oxford University Press, Oxford, 1998

Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butterworth, Oxford, 1991

IMPORTÂNCIA

Do ponto de vista industrial, todos os processos heterogéneos envolvem fenómenos de superfície. Como exemplos temos a precipitação, cristalização, difusão, floculação, efeitos detergentes, etc.

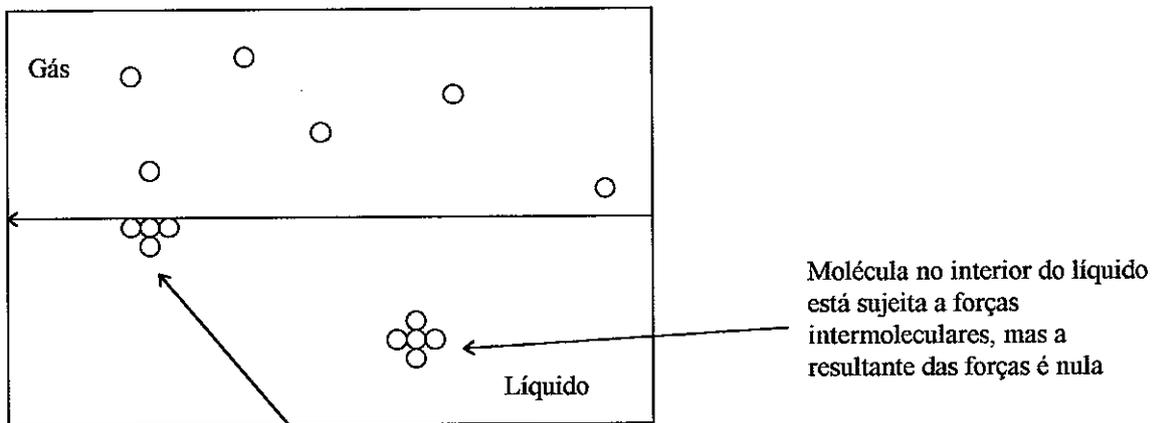
Conceito de fase e interfase:



Fase: porção homogênea de um sistema, rodeado por uma superfície

Interfase: camada fina existente entre duas fases.

Tensão Superficial



Molécula no interior do líquido está sujeita a forças intermoleculares, mas a resultante das forças é nula

Moléculas à superfície são “puxadas” para o interior do líquido

Superfícies líquidas na ausência de forças externas tendem a contrair-se para razão de área/volume mínimas.

Para aumentar a área de superfície é preciso realizar trabalho contra as forças intermoleculares do líquido. O trabalho necessário para alterar a área superficial de uma quantidade infinitesimal $d\sigma$ é dada por:

$$dw = \gamma d\sigma$$

O coeficiente γ é designado tensão superficial (unidades de Jm^{-2} ou Nm^{-1})

A p e T constantes temos:

$$dG = \gamma d\sigma$$

ou

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

Os líquidos com forças intermoleculares muito fortes são aqueles que apresentam maior tensão superficial

TABELA: γ ($\text{Nm}^{-1} \times 10^6$) a 293 K

Isopentano	137.2	Benzeno	288.6
Éter etílico	171.0	CCl4	266.6
n-Hexano	184.3	Água	727.5
Brometo de etilo	241.6	Mercúrio	4720

Não há distinção fundamental entre os termos *superfície* e *interfase*, embora seja costume designar a fronteira entre duas fases, em que uma delas é gasosa, por superfície, e entre duas fases não gasosas como interfase.

Na interfase entre dois líquidos há de novo diferença nas forças intermoleculares no interior e junto à interfase. As forças intermoleculares responsáveis pelas tensões superficiais ou interfaciais incluem as *forças de dispersão de London* (universais), *ligações de hidrogénio* (água!) e *ligações metálicas* (Hg!).

Sistemas de duas e três fases

Tensão interfacial. O ângulo de contacto

O desequilíbrio das forças intermoleculares existente na interfase líquido-gás e sólido-gás é bastante maior que entre fases condensadas, logo as tensões interfaciais para sistemas de dois líquidos ou sólido-líquido são sempre menores que a maior das tensões superficiais.

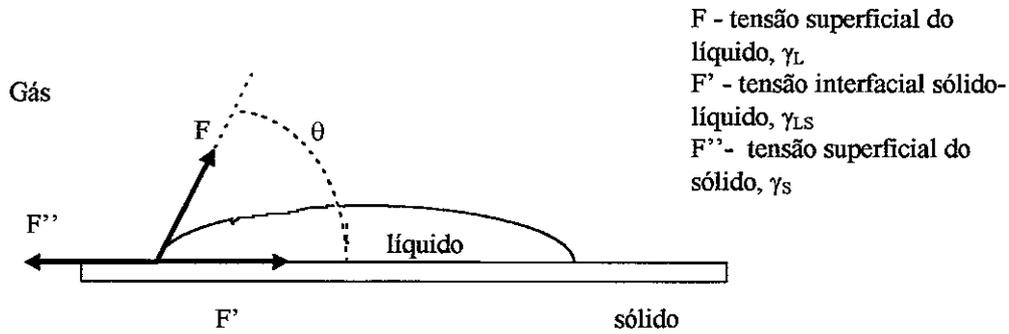
A energia de adesão entre duas fases α e β é expressa pela **equação de Dupré**:

$$W_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha} + \gamma_{\beta} - \gamma_{\alpha\beta}$$

Numa interfase sólido-líquido:

$$W_{SL} = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{SL}$$

Consideremos o seguinte sistema:



O ângulo θ designa-se por **ângulo de contacto**.

Condição de equilíbrio:

$$\gamma_s = \gamma_{LS} + \gamma_L \cos \theta$$

então

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta)$$

Como $W_{LL} = 2 \gamma_L$

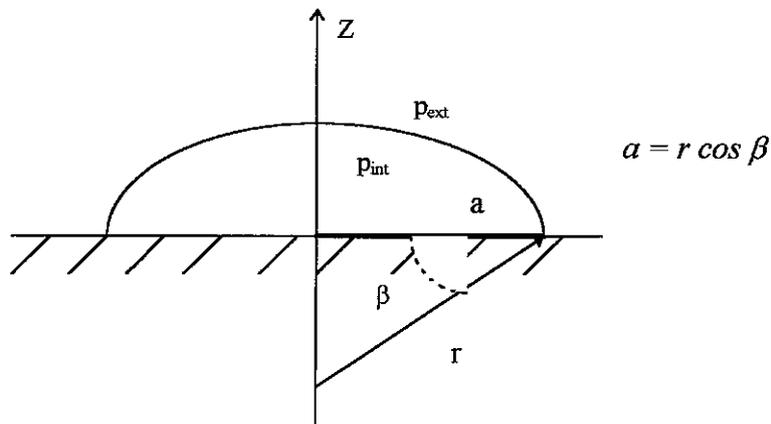
$$W_{SL} = W_{LL} \times \frac{1 + \cos \theta}{2}$$

- 1) $\theta = 0$ $W_{SL} = W_{LL}$ - líquido molha completamente o sólido
- 2) $0 < \theta < \pi/2$ $W_{LL}/2 < W_{SL} < W_{LL}$ - líquido molha incompletamente o sólido (ex: água em vidro)
- 3) $\pi/2 < \theta < \pi$ $0 < W_{SL} < W_{LL}$ - sólido dificilmente molhado pelo líquido (ex: mercúrio em vidro)
- 4) $\theta = \pi$ $W_{SL} = 0$ - líquido não molha o sólido

Equação de Laplace

Como consequência da tensão superficial existe uma diferença de pressão através de qualquer superfície curva

Consideremos uma gota de líquido (aprox. calote esférica..)



A existência da tensão superficial impede o líquido de se espalhar por toda a superfície. A pressão exterior, p_{ext} , vai ser inferior à pressão interior, p_{int} . No equilíbrio a resultante das forças que se exercem devido à diferença de pressões terá de igualar as forças devido à tensão superficial, segundo o eixo dos ZZ (simetria esférica)

$$R_1 = 2\pi a \gamma \cos \beta = \frac{2\pi a^2}{r} \gamma$$

$$R_2 = (p_{int} - p_{ext}) \pi a^2$$

logo

$$\Delta p = (p_{int} - p_{ext}) = \frac{2\gamma}{r}$$

(Equação de Laplace)

A equação de Laplace mostra que como $2\gamma/r > 0$ então a pressão no interior de uma superfície curva (lado concavo da interfase) é maior que a pressão no exterior \Rightarrow gotas, bolhas, cavidades...

Pressão de vapor de gotas de um líquido

Condição de equilíbrio líquido/vapor: $\mu(l) = \mu(g)$

Líquido pressurizado: pressão exercida varia de p^* para $p^* + dP$ e pressão de vapor varia de p^* para p :

$$d\mu(l) = V_m dP$$

$$d\mu(g) = V_m dp$$

Considerando o vapor um gás perfeito obtém-se:

$$\frac{RTdp}{p} = V_m dP$$

$$RT \int_{p^*}^p \frac{dp}{p} = \int_{p^*}^{p^* + \Delta P} V_m dP$$

$$RT \ln \frac{p}{p^*} = V_m \Delta P$$

$$p = p^* e^{\frac{V_m \Delta P}{RT}}$$

Considerando a equação de Lapalce obtém-se

$$p = p^* e^{\frac{2\gamma V_m}{RT r}}$$

Esta é a **equação de Kelvin**, e permite calcular a pressão de vapor de gotas de um líquido com tensão superficial γ e raio r .

Exemplo: uma gota de água com 10^{-6} mm de raio tem uma pressão de vapor cerca de 3 vezes superior à de uma superfície 'plana'.

Variação da tensão superficial com a temperatura

A tensão superficial da maioria dos líquidos decresce com o aumento de temperatura, sendo bastante baixa próximo do ponto crítico (excepto Cu e Fe líquidos).

Equações empíricas

Eötvos: $\gamma W_L^{2/3} = -K(T - T_c)$

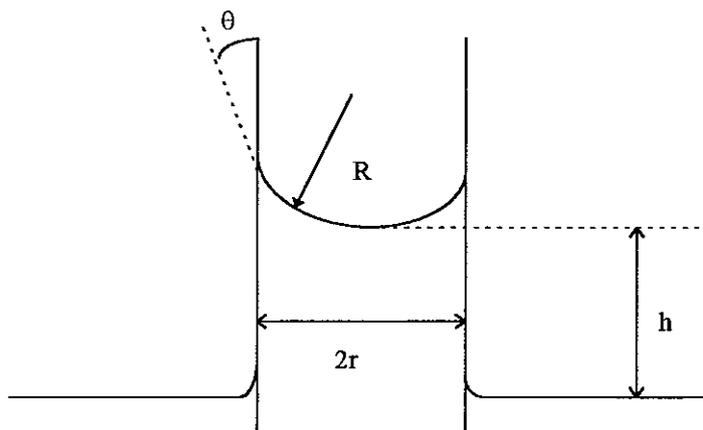
Ramsey e Shields: $K \sim 2.1$ para líquidos normais (benzeno, CCl_4 , CS_2 , ..)

Katayama: $\gamma(\rho_L - \rho_G)^{-2/3} = K(1 - \frac{T}{T_c})$

Guggenheim: $\gamma(\rho_L - \rho_G)^{-1/3} = \text{const.}$

Determinação experimental da tensão superficial

A tendência dos líquidos para subir num tubo capilar é uma consequência da tensão superficial > ASCENSÃO CAPILAR



$\theta < 90^\circ$ menisco côncavo

$\theta > 90^\circ$ menisco convexo

pressão exercida pela coluna de líquido: $p = \rho h g$

$$\rho hg - 2\gamma/r$$

$$\gamma = \rho ghr/2$$

com $R = r$ ($\theta = 0$). Se $\theta \neq 0$, então $r = R \cos \theta$

A tensão superficial pode obter-se da expressão:

$$\gamma = \frac{rh(\rho_L - \rho_G)g}{2 \cos \theta}$$

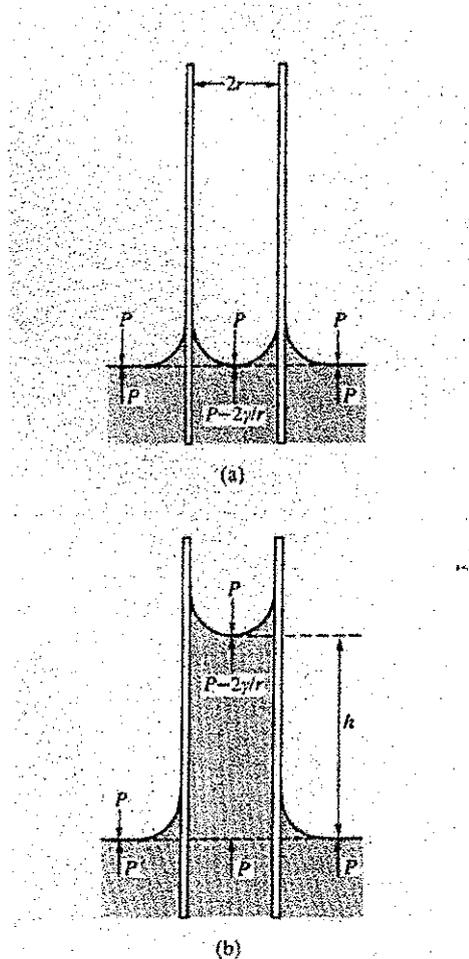
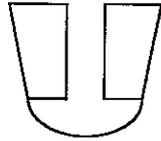


Fig. 6.14 (a) When a capillary tube is first stood in a liquid, the latter climbs up the walls, so curving the surface. The pressure just under the meniscus is then less than that due to the atmosphere by an amount $2\gamma/r$ (by the Laplace equation). (b) The equality of pressures at equal heights throughout the liquid is achieved if the liquid rises in the tube. The condition of equilibrium is when the hydrostatic pressure at the foot of the column (ρgh) cancels the pressure difference arising from the curved surface.

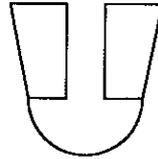
Pressão máxima de bolhas gasosas

(semelhante ao método de volume de uma gota ou peso de uma gota: D.J.Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth, Oxford, 1992)

Insuflar gás através de um tubo mergulhado no seio do líquido e medir a pressão máxima para libertar a bolha.



Início da bolha



Pressão máxima antes de se libertar

A pressão aplicada é contrabalanceada pela diferença de pressão na superfície curva mais a pressão hidrostática que depende da altura, h , do tubo mergulhado:

$$p_{\max} = \frac{2\gamma}{r} + gh(\rho_L - \rho_G)$$

TERMODINÂMICA DAS SUPERFÍCIES**Relações Fundamentais**

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma d\sigma$$

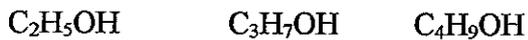
$$dE = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma d\sigma$$

MISTURAS BINÁRIAS

Certos materiais, como ácidos gordos ou alcoóis, são solúveis quer em água quer em (por ex.) hidrocarbonetos ou óleos.

A parte apolar é responsável pela solubilidade em óleo e a parte polar (-COOH ou -OH) pela solubilidade em água.

Exemplos:



→ tendência para a dissolução depende da parte **hidrofílica** e da parte **hidrofóbica**.

Ocorre **adsorção** das moléculas ditas *tensioactivas* ou *surfactantes*, em interfaces água/óleo ou água/ar:

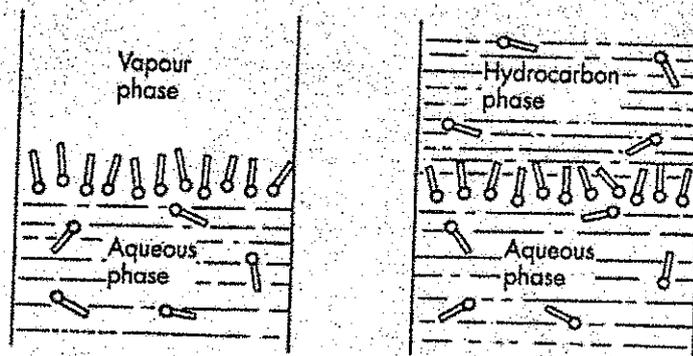


Figure 4.9. Adsorption of surface-active molecules as an orientated monolayer at air-water and oil-water interfaces. The circular part of the molecules represents the hydrophilic polar head group and the rectangular part represents the non-polar hydrocarbon tail. At the air-water interface, the hydrocarbon chains will tend to lie horizontally on top of the water surface at low coverage, but will tend to assume more upright configurations at high coverage (see page 103)

Fonte: D.J.Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth, Oxford, 1992

Os solutos que diminuem a tensão superficial de um solvente estão **adsorvidos positivamente na interfase**, e as camadas superficiais estão enriquecidas com soluto.

Por outro lado, solutos que aumentam a tensão superficial têm tendência a ficar no seio da solução (ex. Sais iônicos). Diz-se que estão **adsorvidos negativamente**.

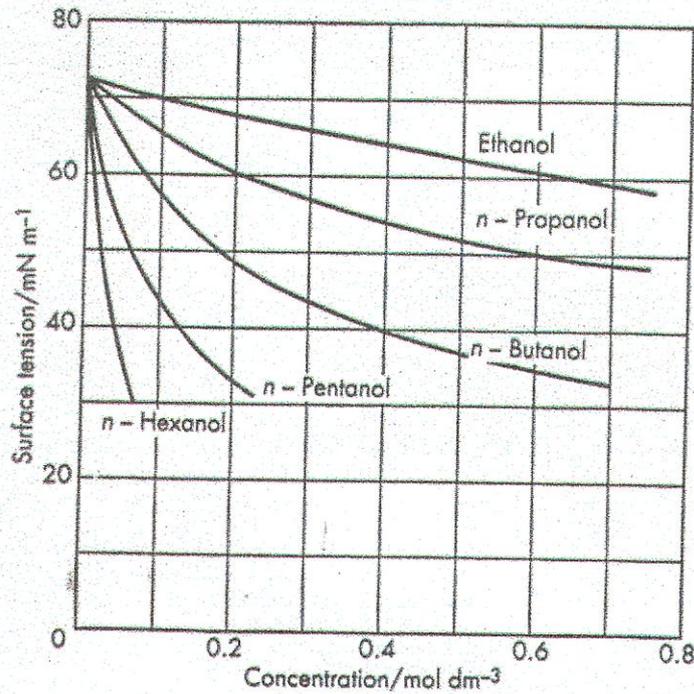


Figure 4.10 Surface tension of aqueous solutions of alcohols at 20°C

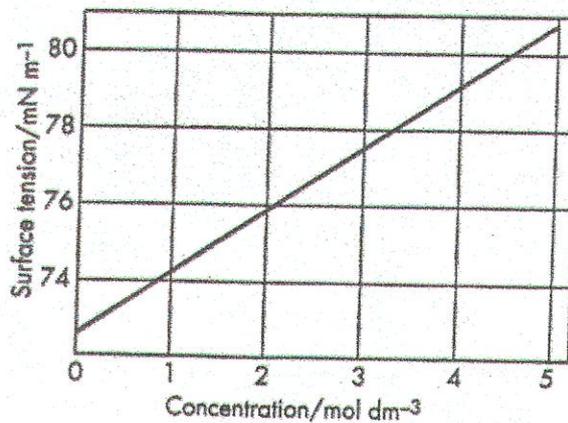


Figure 4.11 Surface tension of aqueous sodium chloride solutions at 20°C

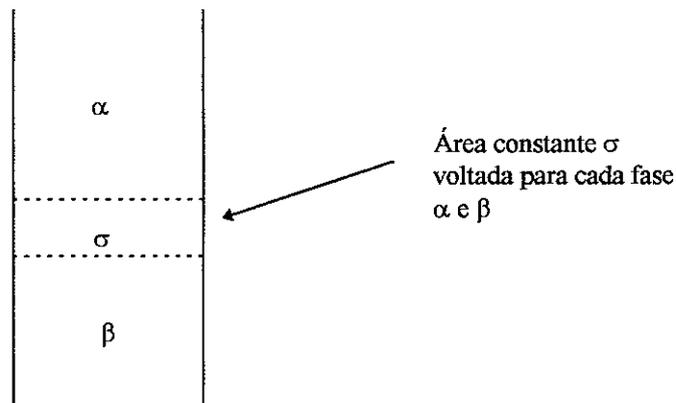
Fonte: D.J.Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth, Oxford, 1992

A adsorção em solução não conduz em geral a mais do que *monocamadas*. Se a tensão interfacial entre dois líquidos é suficientemente reduzida pela adição de um surfactante, podem formar-se *microemulsões*.

Isotérmica de adsorção de Gibbs

O tratamento termodinâmico de Gibbs permite estimar a adsorção numa superfície líquida a partir da tensão superficial.

Consideremos uma mistura binária contendo n_i moles de cada componente e duas fases homogéneas α e β separadas por uma interfase arbitrariamente localizada:



Pode definir-se a **concentração superficial de excesso**, como

$$\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{\sigma}$$

em que n_i^σ é a quantidade em excesso na interfase relativamente às fases α e β .

A energia interna da interfase é dada por:

$$E^\sigma = TS^\sigma - pV^\sigma + \gamma\sigma + \sum_i \mu_i n_i^\sigma$$

$$dE^\sigma = TdS^\sigma + S^\sigma dT - pdV^\sigma - V^\sigma dp + \gamma d\sigma + \sigma d\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i$$

Pela 1ª e 2ª Lei da Termodinâmica temos:

$$dE^\sigma = TdS^\sigma - pdV^\sigma + \gamma d\sigma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma$$

logo

$$S^\sigma dT - V^\sigma dp + \sigma d\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0$$

A p e T constantes obtem-se:

$$\sigma d\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0$$

que é a **relação de Gibbs-Duhem para a interfase.**

Para uma mistura binária temos:

$$d\gamma = -\Gamma_A d\mu_A - \Gamma_B d\mu_B$$

Considerando para o solvente $\Gamma_A = 0$

$$d\gamma = -\Gamma_B d\mu_B$$

O potencial químico do soluo B pode escrever-se

$$\mu_B = \mu_B^o + RT \ln a_B$$

logo

$$d\mu_B = RTd\ln a_B$$

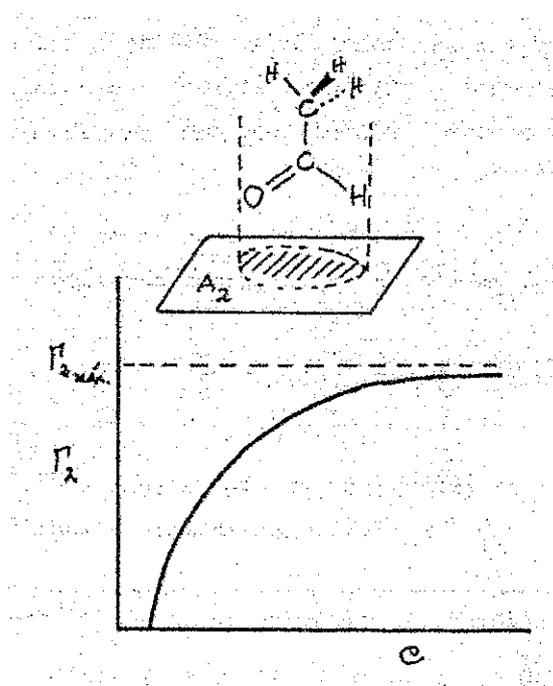
A concentração superficial de excesso de B vem:

$$\Gamma_B = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_B}$$

Para soluções diluídas $a_B \approx C_B$, obtendo-se a **ISOTÉRMICA de GIBBS**:

$$\Gamma_B = -\frac{c_B}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial c_B}$$

No caso da adsorção ser positiva, a substância concentra-se à superfície e Γ_B aumenta até atingir um valor máximo, mantendo-se depois aproximadamente constante. Isto é atingido quando a superfície está totalmente coberta de moléculas, não se podendo adsorver mais. Sendo assim, $A_B = 1/(\Gamma_{\max} \times N_A)$ onde N_A é o número de Avogadro representa a projecção da área de uma molécula no sítio de adsorção → **IMPORTANTE NO ESTUDO DE MONOCAMADAS!!**



Monocamadas

Pockels e Rayleigh (1899): algumas substâncias pouco solúveis espalham-se à superfície para formar filmes com a espessura de 1 molécula → *monocamadas*

Este filme superficial causa um abaixamento da tensão superficial.

$$\Delta\gamma = \gamma^* - \gamma$$

Para soluções diluídas:

$$\gamma = \gamma^* - kC$$

A diferença entre a tensão superficial do líquido puro e do líquido mais a monocamada adsorvida é designada por pressão superficial, π .

$$\pi = \gamma^* - \gamma$$

A partir da isotérmica de Gibbs obtém-se:

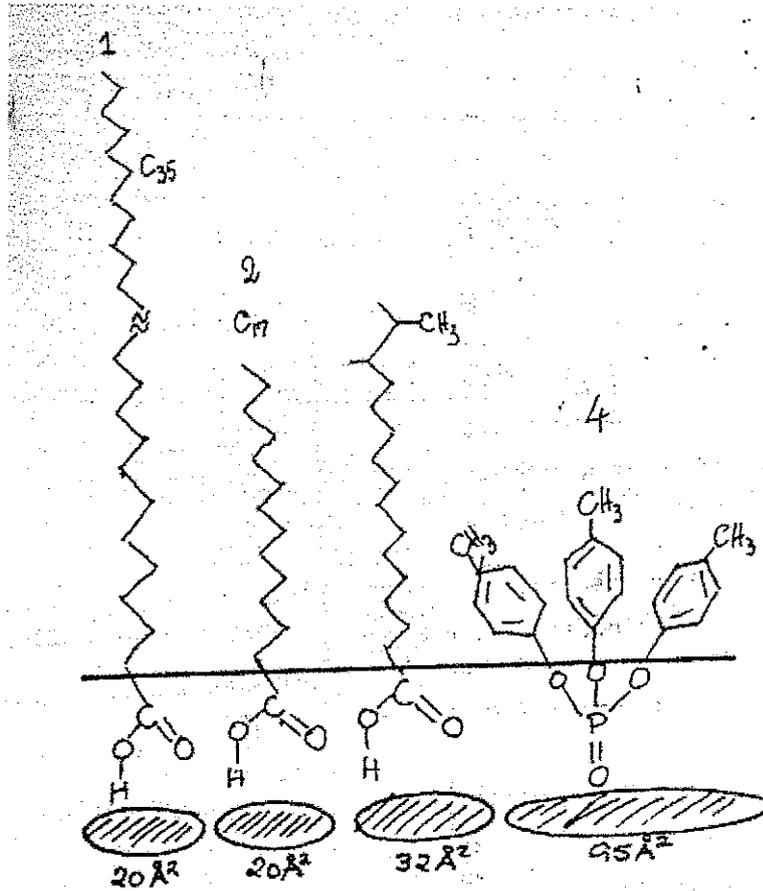
$$\Gamma = \frac{kC}{RT}$$

logo,

$$\sigma\pi = nRT$$

Esta equação mostra que para soluções diluídas o filme se comporta como um gás bidimensional (analogia para com a equação dos gases perfeitos...).

O tipo de isotérmicas $\pi\sigma$ depende da estrutura dos compostos. Verifica-se que para moléculas com grupos terminais polares e cadeias hidrocarboneto longas a área ocupada por molécula é aproximadamente independente da parte apolar, o que sugere a forma como as moléculas se dispõem à superfície:



Fonte: C.A.Nieto de Castro, Química-Física Molecular, AEIST, Lisboa, 1979

Exemplos de isotérmicas π, σ :

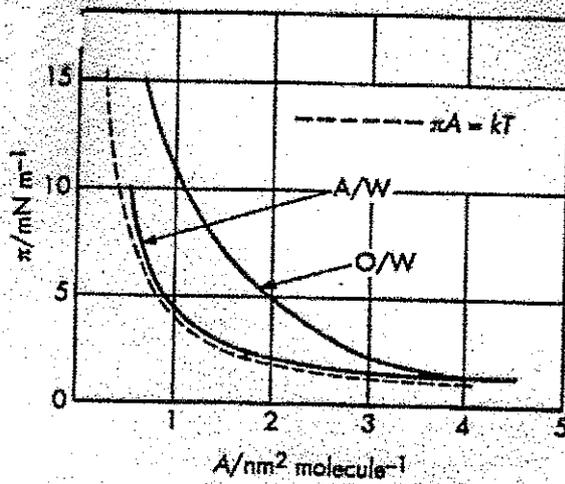


Figure 4.22 π - A curves for cetyl trimethyl ammonium bromide at air-water and oil-water interfaces at 20°C

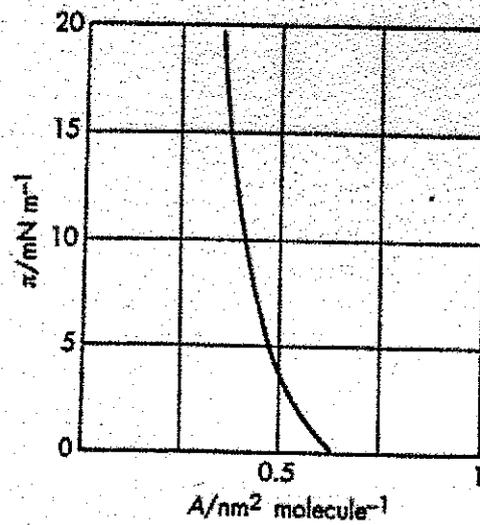


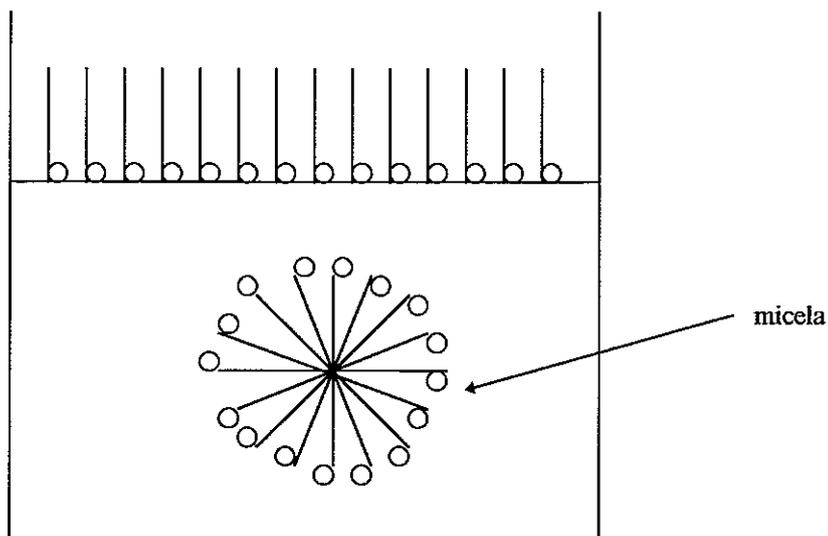
Figure 4.25 π - A curve for oleic acid on water at 20°C

Fonte: D.J.Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth, Oxford, 1992

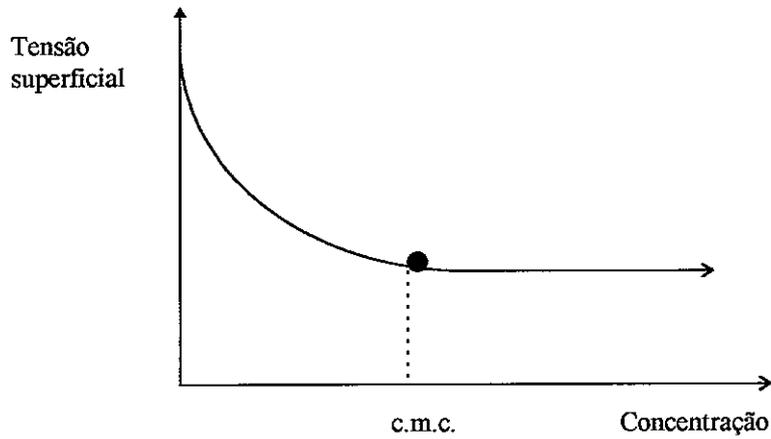
Formação de micelas

Materiais com grande actividade superficial tendem a formar *micelas* - processo alternativo à adsorção.

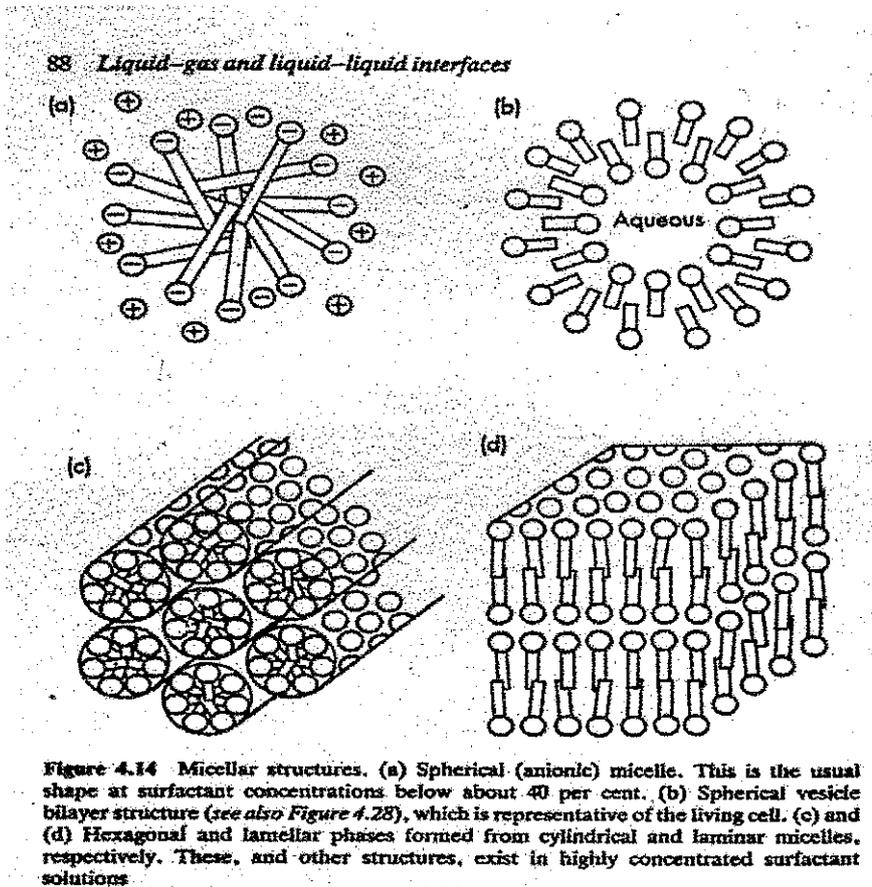
A concentração a partir da qual se forma micelas designa-se por *concentração micelar crítica* (*c.m.c.*).



Como as micelas não possuem actividade superficial, a partir da c.m.c. a tensão superficial já não varia com a concentração de surfactante.



Na figura seguinte mostram-se algumas estruturas micelares:



Fonte: D.J.Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth, Oxford, 1992

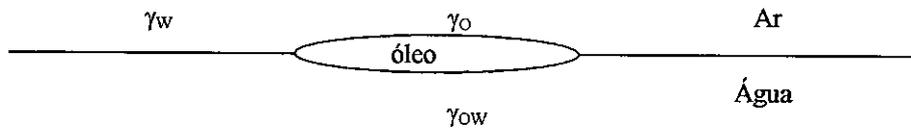
Espalhamento

O trabalho ou energia de adesão entre dois líquidos imiscíveis é igual ao trabalho necessário para separar uma área unitária de interfase líquido-líquido.

Equação de Dupré: $W_a = \gamma_\alpha + \gamma_\beta - \gamma_{\alpha\beta}$

O trabalho (ou energia) de coesão é dado por: $W_c = 2 \gamma_\alpha$

Consideremos uma gota de óleo sobre água:



Define-se coeficiente inicial de espalhamento, S , como:

$$S = \gamma_w - (\gamma_o + \gamma_{ow})$$

Ocorre espalhamento do óleo sobre a água se $S \geq 0$. Substituindo na equação de Dupré obtém-se:

$$S = W_{ow} - W_o$$

A INTERFASE SÓLIDO-GÁS

Quando um gás ou vapor entra em contacto com um sólido parte adsorve-se à superfície. Podem existir dois tipos de adsorção:

Física - envolvendo forças de interacção de van der Waals

Química - envolvendo ligações mais fortes; interacção a curta distância. O calor de adsorção química é superior ao calor de adsorção física.

Métodos de medida

O gás a ser adsorvido ocupa uma bureta calibrada, sendo a pressão lida num manómetro. Quando o gás entra em contacto com a amostra adsorvente pode-se calcular a quantidade adsorvida a partir da leitura da pressão quando se atinge o equilíbrio.

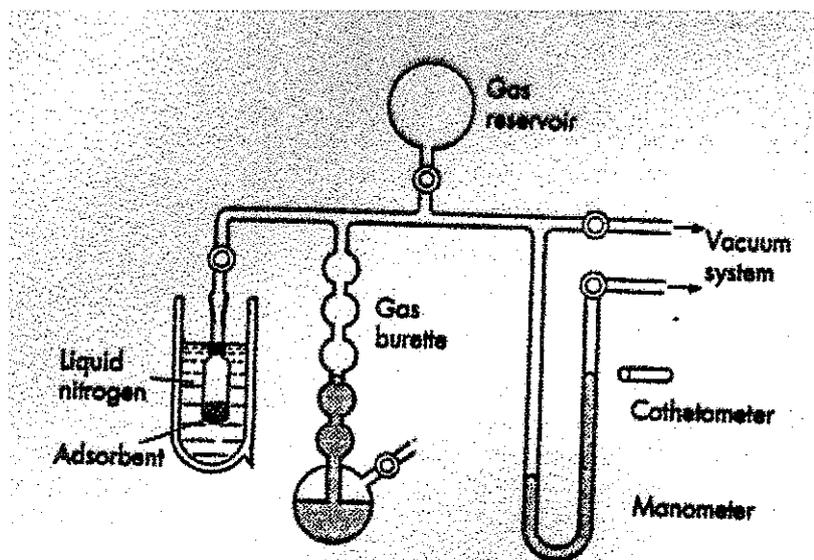
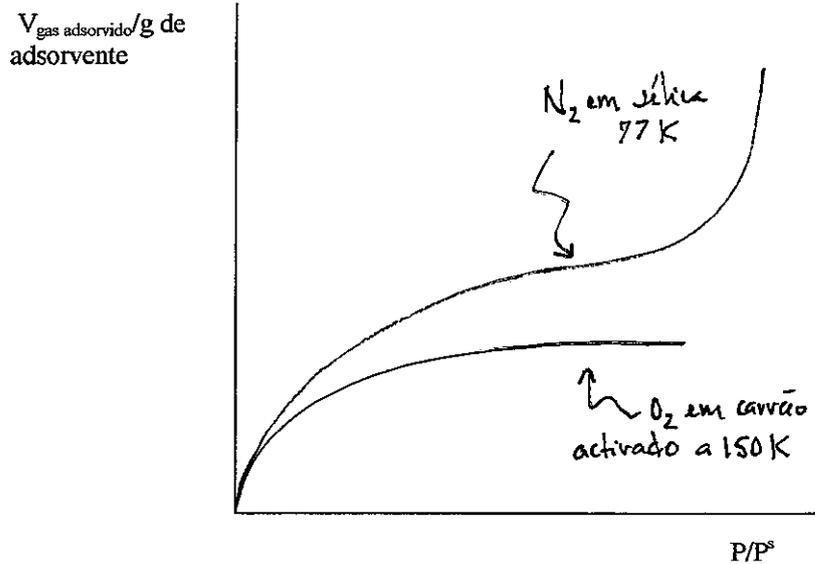


Figure 5.4 Volumetric apparatus for measuring gas adsorption at 77 K.

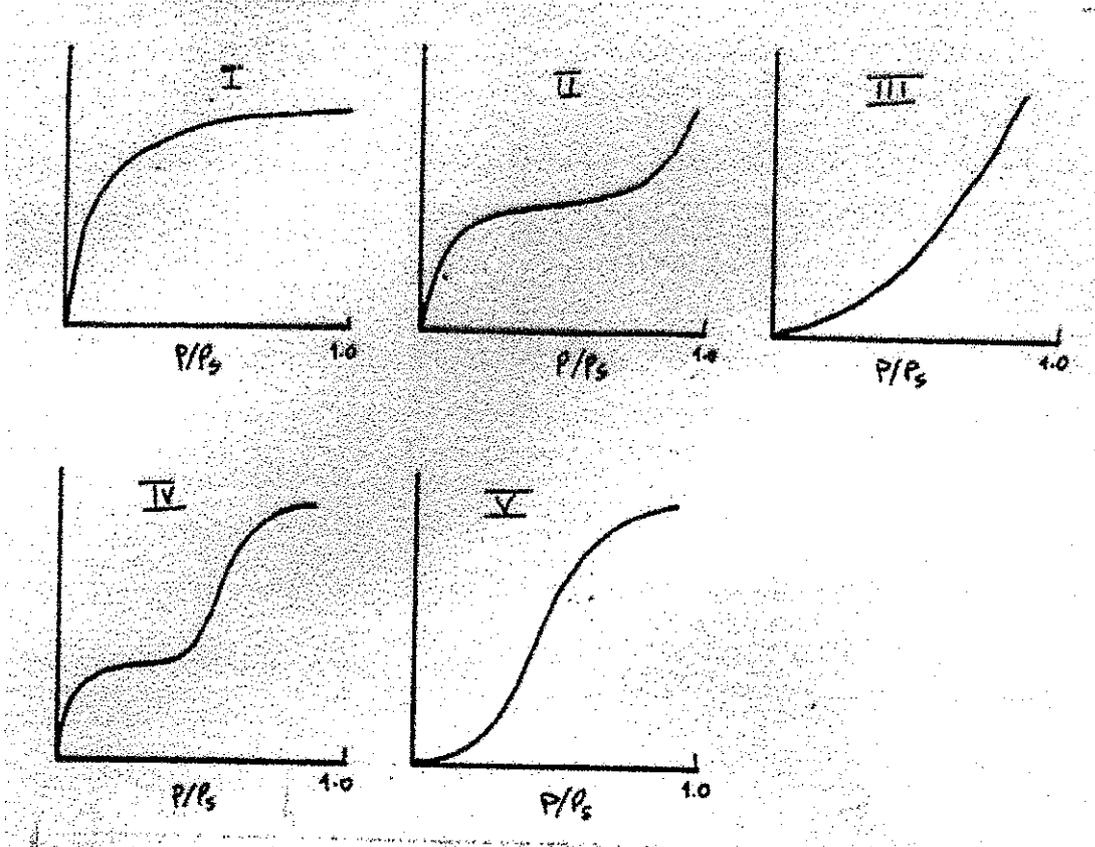
Fonte: D.J.Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth, Oxford, 1992

Obtem-se assim isotérmicas de adsorção: representação do volume de gás adsorvido em função de p/p^s , em que p^s é a pressão de saturação do adsorvido à temperatura da isotérmica.

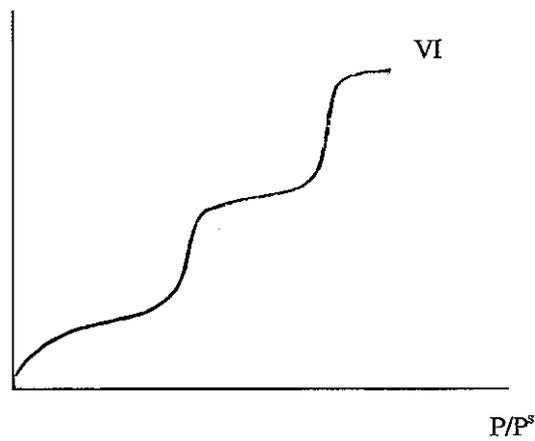


Adsorção física

Quando $p = p^s$ ocorre condensação do gás na superfície do sólido. Podem existir vários tipos de isotérmicas. Na figura seguinte encontra-se a classificação de Brunauer para os tipos de isotérmicas.



Para além desta classificação, a IUPAC considera ainda uma isotérmica de tipo VI, para a adsorção em multicamadas



Fonte: Pure & Appl. Chem., 57(6), 603-619 (1985)

A quantidade de vapor adsorvido por um dado adsorvente depende de vários factores:

$$x_{ads} = f(p, T, \text{gás}, \text{sólido})$$

O aumento de temperatura diminui a quantidade de gás adsorvido, o que significa que a adsorção física é um processo **exotérmico**. De facto, no processo de adsorção a variação de entropia é negativa. Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ e $\Delta G < 0$ e $\Delta S < 0$, então $\Delta H < 0$.

Do ponto de vista teórico é difícil prever a forma das várias isotérmicas. A maior parte das teorias baseia-se no aparecimento de monocamadas a baixas pressões, formando-se eventualmente multicamadas quando $p \rightarrow p^s$.

ISOTÉRMICA DE LANGMUIR

O tratamento teórico de Langmuir baseia-se nas seguintes hipóteses:

- a) A superfície sólida possui um número fixo de centros para a adsorção. O equilíbrio entre o gás e o sólido é dinâmico. A uma dada temperatura e pressão está ocupada uma fracção θ de centros e desocupada uma fracção $1-\theta$.
- b) Cada centro é ocupado apenas por uma molécula.
- c) O calor de adsorção é o mesmo para todos os centros e não depende de θ
- d) Não existe interação entre moléculas dos diferentes centros.

A velocidade a que as moléculas ocupam os centros de adsorção é igual à velocidade a que os desocupam. À pressão P a velocidade de ocupação é dada por:

$$K_a P N (1 - \theta)$$

em que N é o número total de centros.

A velocidade de desocupação é dada por:

$$K_d N \theta$$

no equilíbrio obtém-se

$$\theta = \frac{K P}{1 + K P} \quad \text{com} \quad K = \frac{K_a}{K_d}$$

Considerando $\theta = V/V_m$ em que V_m é o volume de monocamada, correspondente ao volume de gás necessário para ocupar toda a superfície, obtém-se finalmente:

$$\frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} + \frac{1}{K V_m}$$

Esta equação mostra que a representação de P/V em função de P é uma linha recta cujo declive é $1/V_m$.

A isotérmica de Langmuir pode ainda ser derivada a partir da teoria cinética de gases. Com efeito a velocidade de adsorção das moléculas de gás dependem do número de colisões com a superfície e é dada por,

$$\frac{N_A P}{(2\pi M R T)^{1/2}} \times (1 - \theta)$$

onde N_A é a constante de Avogadro e M é a massa molar.

A desadsorção é sobretudo um processo de activação, sendo a velocidade de desadsorção dada por:

$$Z_m \theta \nu \exp(\Delta H/RT)$$

em que ΔH é o calor de adsorção, Z_m é o número de moléculas adsorvidas por unidade de área e ν é a frequência de oscilação das moléculas adsorvidas perpendicularmente à superfície.

Igualando as duas expressões obtém-se após rearranjos simples:

$$\frac{1}{\theta} = 1 + \frac{1}{KP}$$

com K dado pela expressão seguinte:

$$K = \frac{N_A e^{-\Delta H/RT}}{Z_m \nu (2\pi MRT)^{1/2}}$$

Esta equação mostra que que K depende da temperatura, diminuindo com o aumento desta.

Para baixas pressões $\theta \approx KP$, ou $V \approx KP V_m$, enquanto que a altas pressões o limite é $V = V_m$ ou $\theta = 1$.

Isotérmica de Freundlich

$$V = kP^{1/n}$$

ISOTÉRMICA BET

A adsorção física pode envolver a formação de multicamadas. A extensão da teoria de Langmuir para o tratamento da adsorção em multicamadas foi feita por Brunauer, Emmett e Teller.

Estes autores consideraram que à adsorção em primeira camada corresponde o calor de adsorção ΔH_1 e à segunda e seguintes camadas corresponde o calor de liquefação (ou simétrico do calor de vaporização) ΔH_2 .

A partir deste pressuposto derivaram a equação BET:

$$\frac{P}{V(P^s - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{P}{P^s}$$

com a constante c dada por:

$$c \approx \exp\left(\frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{RT}\right)$$

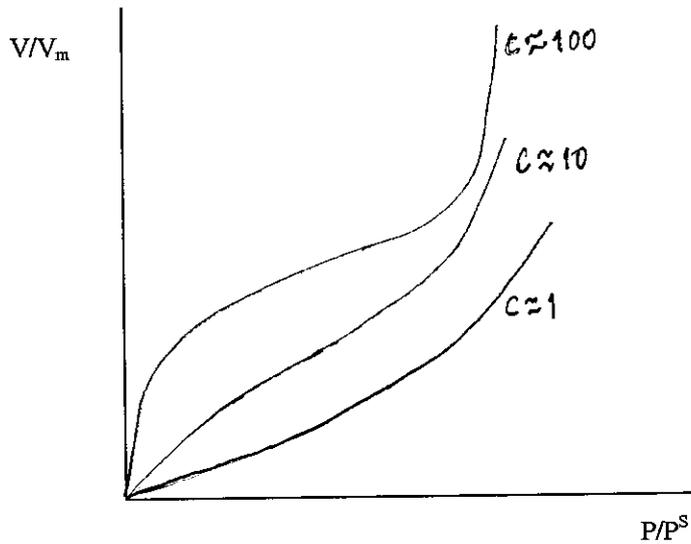
A equação BET aplica-se sobretudo a isotérmicas de adsorção do tipo II. Pode ainda reescrever-se da seguinte forma:

$$\frac{Z}{(1-Z)V} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} Z \quad \text{com} \quad Z = \frac{P}{P^s}$$

Quando $c \gg 1$, o que significa que o calor de desadsorção é muito superior ao calor de vaporização, obtem-se:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{1}{1-Z}$$

Na figura seguinte mostra-se a influência da constante c sobre o formato de uma isotérmica de adsorção. Para valores de $c < 1$ obtêm-se isotérmicas de tipo III, pois o calor de adsorção é mais exotérmico que o calor de liquefacção.



O parâmetro V_m tem particular importância, pois pode ser utilizado para calcular a área superficial de um adsorvente, conhecendo a área efectivamente ocupada por cada molécula adsorvida. Esta área é designada por **área BET**.

O adsorvivo com maior interesse industrial para o cálculo de áreas superficiais de sólidos finamente divididos é o azoto a 77 K. A área ocupada por cada molécula de azoto adsorvida à superfície é de aproximadamente $16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$.

A área específica do sólido, em m^2g^{-1} , é dada por:

$$A_{esp} = N_m \times N_A \times \sigma_m$$

em que N_m é o número de moles adsorvidas por grama de sólido, N_A a constante de Avogadro e σ_m a área ocupada por molécula.

ADSORÇÃO QUÍMICA

Contrariamente à adsorção física, a adsorção química raramente é reversível. Por outro lado o calor de adsorção química é maior que o calor de adsorção física. A adsorção química é especialmente importante em **catálise heterogénea**.

Consideremos a seguinte reacção química:



Se a espécie A adsorve selectivamente numa dada superfície, então a velocidade de reacção é dada por:

$$v = kP_B\theta_A$$

em que k é a constante de velocidade, P_B a pressão de B e θ_A a fracção de superfície ocupada por moléculas de A. Se a adsorção de A seguir uma isotérmica de Langmuir, então

$$v = \frac{kKP_A P_B}{1 + KP_A}$$

A maioria das reacções catalizadas por superfícies sólidas não obedece a uma lei de velocidade deste tipo. Mais comum é o chamado **mecanismo de Langmuir-Hinshelwood**. Para a mesma reacção, considerando a adsorção de A e B a lei de velocidade vem

$$v = k \theta_A \theta_B$$

A fracção de superfície ocupada por moléculas de A é dada por:

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

Analogamente

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

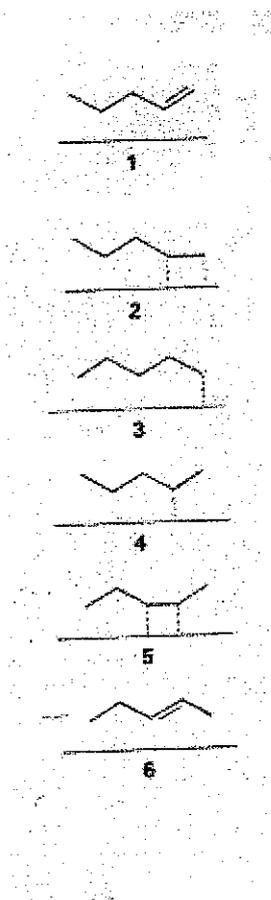
A lei de velocidade vem então:

$$v = \frac{k K_A P_A K_B P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2}$$

Na tabela seguinte encontram-se alguns exemplos de catálise heterogénea:

Catalisador	Função	Exemplos
metais	hidrogenação/desidratação	Fe, Ni, Pt, Ag
óxidos semicondutores	oxidação	NiO, ZnO, MgO,
	dessulfuração	
	desidratação	
Óxidos isoaldores	desidratação	Al ₂ O ₃ , SiO ₂
Ácidos	polimerização	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ ,
	isomerização	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
	cracking	
	alquilação	

A indústria química moderna depende em grande parte destes processos catalíticos. Um bom exemplo é a hidrogenação catalítica de alquenos por hidrogénio adsorvido em superfícies, como mostra a figura seguinte:



Fonte: P.W. Atkins, Physical Chemistry, 4th ed, Oxford University Press, Oxford, 1995

INTERFASES SÓLIDO-LÍQUIDO

O molhamento de uma superfície envolve geralmente o deslocamento de um gás (usualmente o ar) por um líquido à superfície sólida. Um agente tensioactivo diz-se que tem poder molhante quando promove este efeito. Pode ocorrer por espalhamento ou por adesão.

Espalhamento – O líquido espalha-se pela superfície sólida aumentando a área interfacial.

Define-se coeficiente inicial de espalhamento, S , da seguinte forma:

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

Ocorre espalhamento quando $S \geq 0$. Se $S < 0$ então o líquido vai formar gotas com um determinado ângulo de contacto. A condição de equilíbrio implica:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta$$

A expressão anterior é conhecida como **equação de Young**.

Adesão – A energia (ou trabalho) de adesão é dado pela equação de Dupré:

$$W_a = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL}$$

Combinando com a equação de Young obtem-se:

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos \theta)$$

Se $\theta = 0$, $W_a = 2 \gamma_L = W_c$ – forças de adesão iguais às forças de coesão do líquido.

Factores que afectam o ângulo de contacto e molhamento

Espalhamento $S = \gamma_S - \gamma_{SL} - \gamma_L$

Adesão - $W_a = \gamma_S - \gamma_{SL} + \gamma_L$

O molhamento de uma superfície sólida hidrofóbica por um meio aquoso é favorecido pela adição de agentes tensioactivos: W_a aumenta e γ_L diminui, logo θ diminui.

Agentes tensioactivos, particularmente aniónicos, são usados como agentes de molhamento em muitas situações: indústria têxtil para obter resultados em processos como branqueamento, tintagem, etc.

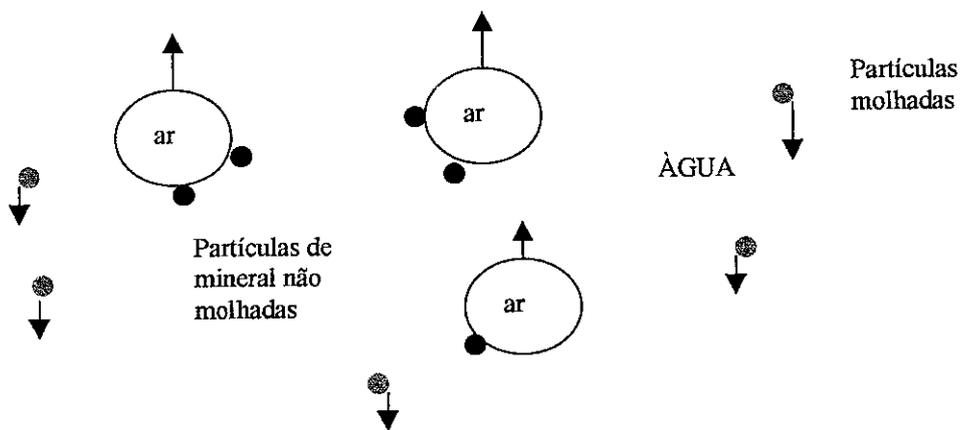
Flutuação

A flutuação de um sólido numa superfície líquida depende do ângulo de contacto θ que pode ser modificado por factores como adição de óleo à superfície, surfactantes, etc.

Tratamento de minério por flutuação

O minério é esmagado, e misturado com água, à qual se adiciona um óleo. Este vai adsorver-se à superfície do minério, o que faz com que o ângulo de contacto na interfase SLG aumente. Outras partículas permanecem molhadas pela água.

As moléculas de óleo (collector oil) são anfifílicas, criando uma superfície hidrofóbica. É então adicionado um agente espumante e forçado ar no fundo do vaso. As partículas aderem às bolhas de ar vindo à superfície, onde são recolhidas ricas em metal (ver figura)



Para o método ser eficaz o ângulo de contacto dever ser entre 50 a 75 °. Este método é também utilizado por exemplo no tratamento de efluentes.

Efeitos detergentes

A detergentência consiste na remoção de sujidade de superfícies sólidas por meio de surfactantes, consistindo na principal aplicação deste tipo de materiais.

Mecanismo da detergentência

Na figura seguinte encontra-se esquematizado o mecanismo da detergentência:

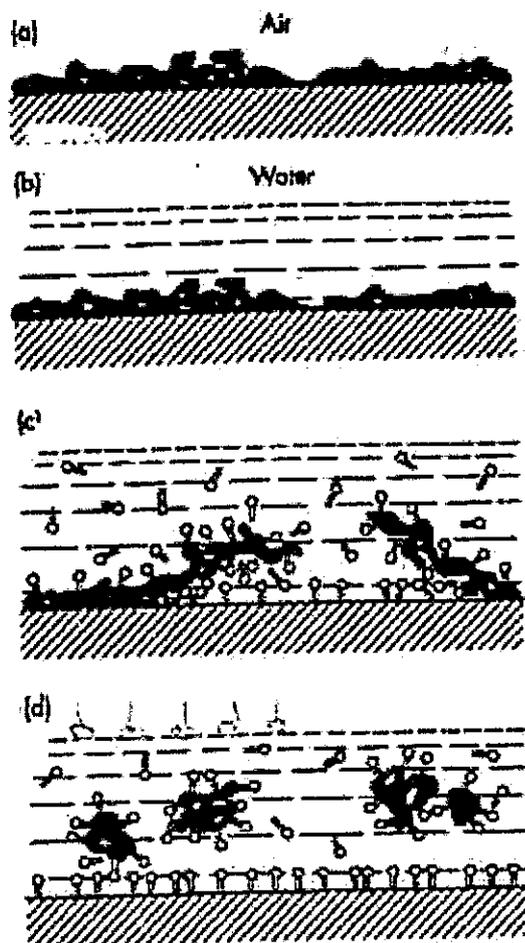
168 *The solid-liquid interface*

Figure 6.10 Removal of dirt from a solid surface by detergent and mechanical action¹⁰. (a) Surface covered with greasy dirt. (b) Water by itself fails to dislodge the dirt mainly because of its high surface tension and inefficient wetting action. (c) Detergent is added to the water. The hydrophobic parts of the detergent molecules line up both on the dirt and on the solid surface, thus reducing the adhesion of the dirt to the solid. The dirt may now be dislodged by mechanical action. (d) Dirt is held suspended in the solution because the detergent molecules form an adsorbed layer on the cleaned surface and around the dirt particles (By courtesy of The Scientific American Inc.)

Fonte: Shaw, D.J., Colloid and Surface Chemistry, 4th ed , Butterworth, Oxford,

1992

Um bom detergente deve obedecer às seguintes características:

1. Bom poder molhante para entrar em contacto com a superfície
2. Capacidade para remover a sujidade para o interior do líquido
3. Capacidade para solubilizar a sujidade

A formulação apropriada é dependente de vários factores:

Tipo de superfície: vidros, plásticos, cerâmicos, fibras naturais, sintéticos, pele, cabelos, etc.

Sujidade: características polares/apolares, reactividade ou inércia química

Molhamento. Em roupas, por exemplo, é necessário reduzir a tensão superficial a $\approx 40 \text{ mNm}^{-1}$.

Remoção da sujidade: Designando por O a sujidade (do termo Oil) temos:

$$W_{SO} = \gamma_{OW} + \gamma_{SW} - \gamma_{SO}$$

A acção do detergente consiste em reduzir γ_{OW} e γ_{SW} diminuindo a energia de adesão entre o Oil e a superfície sólida.

Se a sujidade é líquida, a remoção é uma questão de ângulo de contacto. A adição de detergente diminui o ângulo de contacto na interfase SOW. Se $0 < \theta < 90^\circ$ a remoção é por meios mecânicos, e se $90^\circ < \theta < 180^\circ$ o processo envolve solubilização.

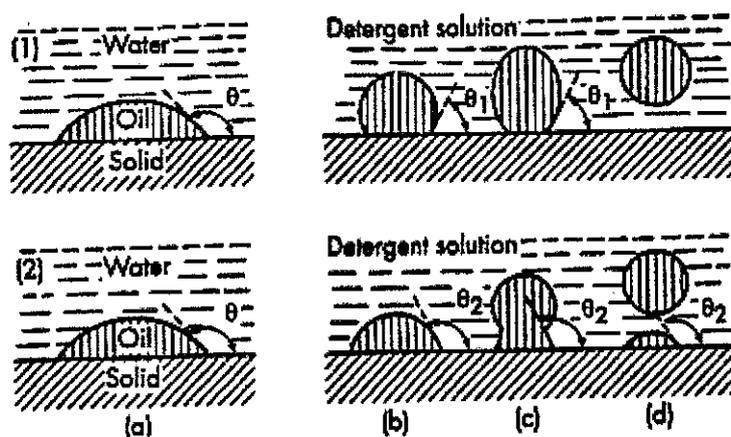


Figure 6.9 Detachment of oily dirt from a solid surface. The sequences (left to right) show: (a) the substrate/dirt system in contact with pure water, (b) the lowering of contact angle caused by detergent [(1) $\theta < 90^\circ$, (2) $\theta > 90^\circ$], and (c) and (d) mechanical (hydraulic) detachment of oil droplets

Fonte: Shaw, D.J., Colloid and Surface Chemistry, 4th ed , Butterworth, Oxford, 1992

Os melhores surfactantes são os que adsorvem na interfase sólido/água e óleo/água , com melhores efeitos detergentes. A adsorção na interfase água/ar com a conseqüente diminuição de γ não é indicação de bom desempenho.

ADSORÇÃO A PARTIR DE SOLUÇÕES

Este é um tópico com bastante aplicação em inúmeros processos, como em cromatografia, clarificação de soluções por adição de carvão activado, etc.

A adsorção a partir de solução é mais simples de estudar que a adsorção de gases em sólidos. Basta misturar o sólido com a solução até não se observar variação da concentração da solução. Obtêm-se assim isotérmicas de adsorção aparentes, uma vez que existe competição entre a adsorção e as interações soluto/solvente.

Utilizam-se geralmente as equações de Langmuir e de Freundlich, modificadas para:

$$\frac{x}{m} = \frac{(x/m)_{max} ac}{1 + ac}$$

$$\frac{x}{m} = kc^{1/n}$$

Onde x/m é a quantidade de soluto adsorvida por massa de sólido, c é a concentração de equilíbrio e a , k e n são constantes; $(x/m)_{max}$ é a capacidade de monocamada.

SISTEMAS COLOIDAIS

Os sistemas coloidais contêm partículas com dimensões da ordem de 10^{-9} a 10^{-6} m. Os sistemas coloidais incluem cosméticos, emulsões, espumas etc.

Do ponto de vista industrial, numerosos processos envolvem sistemas coloidais: detergência, flutuação de minério, troca iónica, lubrificação, clarificação da água, transporte de explosivos, agroquímica, construção e reparação de estradas, etc.

Tipos de Sistemas

Colóides de Associação: Termodinamicamente estáveis. Exemplos: soluções de tensoactivos em água (micelas), a partir da c.m.c.

Soluções verdadeiras de macromoléculas: termodinamicamente estáveis.

Dispersões Coloidais: termodinamicamente instáveis.

As dispersões coloidais são sistemas de duas (ou mais) fases: a fase dispersa e a fase (ou meio) dispersante.

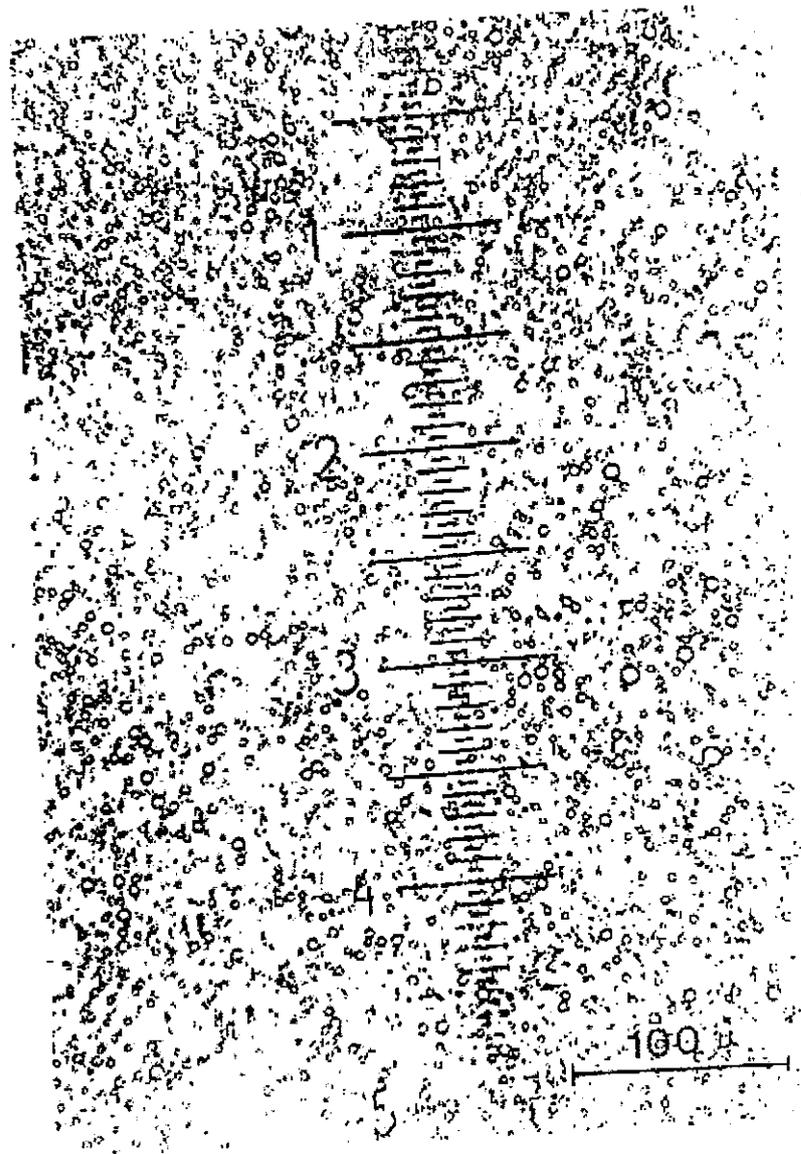
Na tabela seguinte encontram-se os vários tipos de dispersões coloidais:

Fase Dispersa	Meio Dispersante	Nome	Exemplos
líquido	gás	aerosol	Nevoeiro, sprays
sólido	gás	Aerosol sólido	Fumos industriais; pó
gás	líquido	espuma	Espuma de sabão; extintores
líquido	líquido	emulsão	Leite; maionese; asfalto; cremes farmacêuticos
sólido	líquido	Gel; suspensões coloidais	Coloides inorgânicos (hidróxidos); pasta de dentes
Gás	sólido	Espuma sólida	Poliuretano expandido; pedra pómus
líquido	sólido	Emulsão sólida	Geleia
sólido	sólido	Suspensão sólida	Plásticos pigmentados

Emulsões

Uma emulsão é um sistema disperso em que as fases são líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis. Em todas as emulsões uma fase é aquosa e a outra é um líquido orgânico, designado 'óleo'. Existem dois tipos fundamentais de emulsões: O/W, óleo-em-água e W/O, água-em-óleo.

Na figura seguinte encontra-se o exemplo de uma emulsão W/O, a margarina:



Fonte: Adamson, Physical Chemistry of Surfaces, Wiley, New York, 1997

A propriedade mais importante de uma emulsão é a sua estabilidade. Para preparar uma emulsão estável é necessário um terceiro componente – agente emulsionante.

Os emulsionantes são geralmente agentes tensoactivos, sólidos finamente divididos, ou certos produtos naturais, como a caseína que estabiliza o leite, uma emulsão natural.

Os agentes emulsionantes formam um filme em torno das ‘gotas’ dispersas, impedindo a floculação ou coalescência – quebra de emulsão. Actuam de duas formas: baixam a tensão superficial (geralmente elevada em emulsões) e formam um filme elástico e mecânicamente forte.

Agentes emulsionantes e tipo de emulsão

O tipo de emulsão formada por um dado par de líquidos imiscíveis depende de:

1. volume de cada fases
2. agente emulsionante

Quanto maior o volume de uma dada fase mais provável que seja o meio dispersante. O agente emulsionante também tem grande influência: por exemplo os sabões de metais alcalinos favorecem emulsões do tipo O/W enquanto os sabões de metais pesados favorecem emulsões do tipo W/O

O tipo de emulsão que tende a formar-se depende do balanço entre a parte hidrofílica e hidrofóbica do emulsionante

Regra de Bancroft – A fase em que o agente emulsionante é mais solúvel tende a ser o meio dispersante.

A natureza anfifílica da maioria dos emulsionantes pode ser expressa em termos de uma escala empírica, os números HLB (hidrophile-lipophile-balance). Aos surfactantes menos hidrofílicos são assinalados os valores mais baixos de HLB.

O número óptimo para formar uma emulsão depende da natureza particular do sistema. Supondo por exemplo que 20 % de tristearatosorbitol (HLB = 2.1) + 80 % de polioxietileno (HLB = 14.9) é a composição óptima para uma dada emulsão O/W, o número HLB da mistura é dado por:

$$\text{HLB}(\text{mistura}) = 0.2 \cdot 2.1 + 0.8 \cdot 14.9 = 12.3$$

Neste caso um emulsionante com um HLB = 12.3 será o óptimo para a emulsão em causa.

Têm existido várias tentativas para racionalizar a escala HLB. Na tabela seguinte encontra-se a relação entre os números HLB e as características dos emulsionantes.

Números HLB	Características
3.5 - 6	Emulsionante W/O
7 - 9	Agente molhante
8 - 18	Emulsionante O/W
13 - 15	Detergente
15 - 18	Solubilizante

Os números HLB de um tensoactivo podem ainda ser calculados através do método da contribuição de grupos, proposto por Davics.

Na Tabela seguinte encontram-se as contribuições para alguns grupos mais importantes.

	Número HLB do Grupo
GRUPOS HIDROFÍLICOS	
-O-SO ₃ ⁻ Na ⁺	38.7
-COO ⁻ K ⁺	21.1
COO ⁻ Na ⁺	19.1
N (amina terciária)	9.4
Ester (anel sorbitol)	6.8
Ester (grupo livre)	2.4
-COOH	2.1
-OH (livre)	1.9
-O-	1.3
-OH (anel sorbitol)	0.5
-CH ₂ CH ₂ O	0.33
GRUPOS LIPOFÍLICOS	
-CH-	
-CH ₂ -	0.475
CH ₃ -	
=CH-	
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ O	0.15

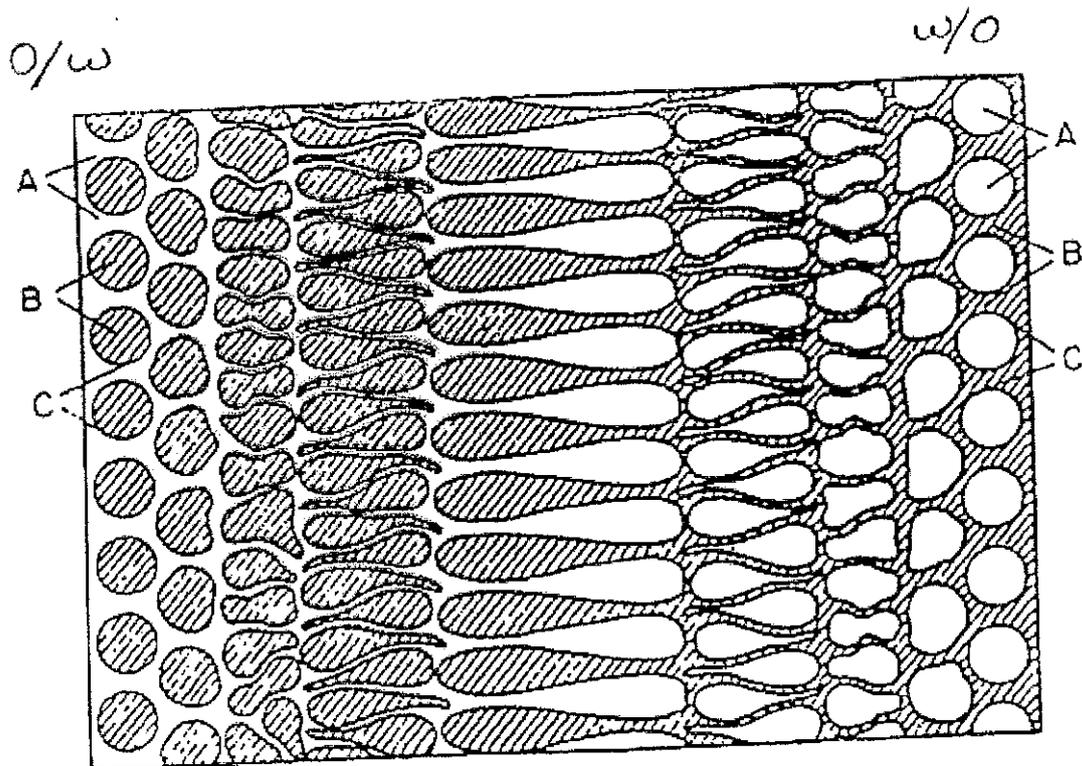
O número HLB total é dado por:

$$HLB = 7 + \sum H_i - \sum L_i$$

Temperatura de Inversão

Outro parâmetro importante para caracterizar uma emulsão é a sua temperatura de inversão, isto é, a temperatura a que uma emulsão W/O se torna O/W e vice-versa.

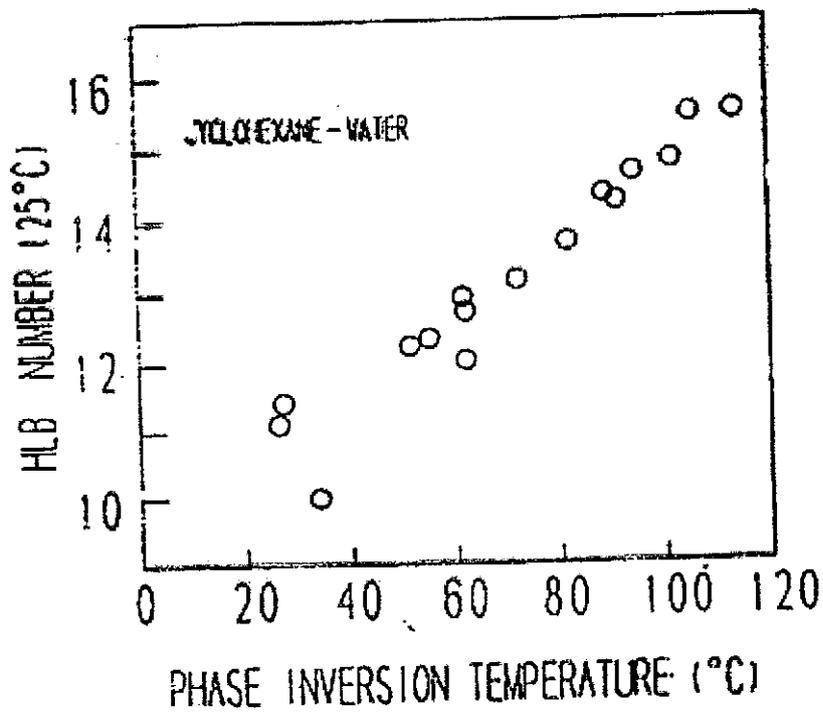
Na figura seguinte mostra-se o processo de inversão de uma emulsão O/W para W/O.



Fonte: Shaw, D.J., Colloid and Surface Chemistry, 4th ed , Butterworth, Oxford, 1992

Para se determinar a temperatura de inversão preparam-se geralmente emulsões com igual quantidade de água/óleo e cerca de 3 a 5% de emulsionante. A emulsão é aquecida e agitada até ocorrer a inversão. Este parâmetro é muito útil na estimativa das temperaturas às quais uma dada emulsão pode ser preservada.

Geralmente existe uma correlação razoável entre a temperatura de inversão e os números HLB para uma dada emulsão com diferentes emulsionantes, como se mostra na figura seguinte para uma emulsão ciclohexano/água.



Fonte: Adamson, Physical Chemistry of Surfaces, Wiley, New York, 1997

Quebra de emulsões

Por vezes é necessário desemulsificar (por exemplo quebra e inversão do leite para formar manteiga). Isso pode ser feito de três formas:

Métodos mecânicos: centrifugação

Térmicos

Químicos: adição de emulsionantes O/W tendem a quebrar emulsões W/O e vice-versa.