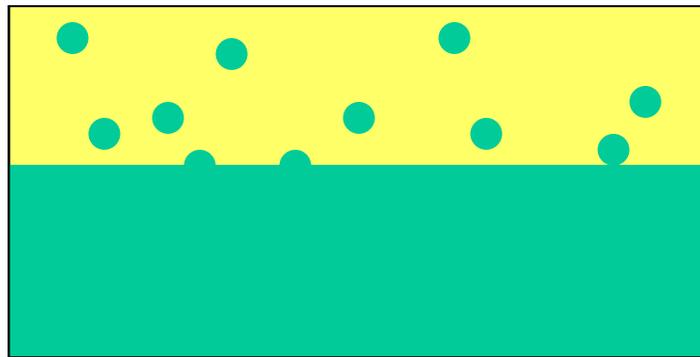


Superfícies líquidas

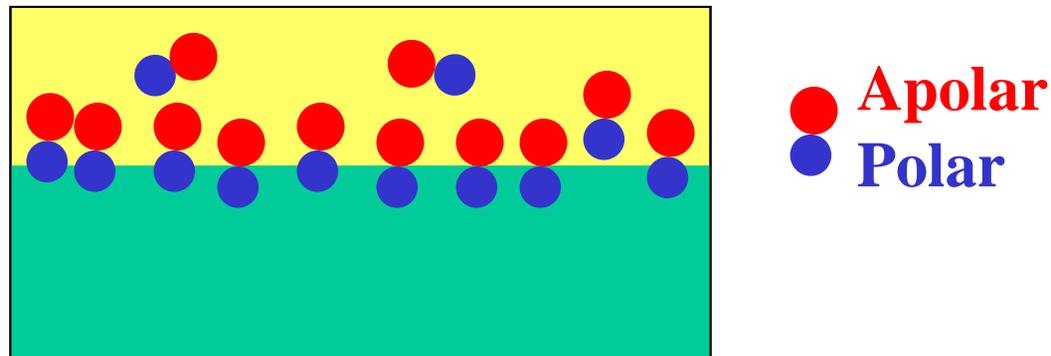
- Grande dinamismo, curto tempo de residência das moléculas (evaporação e condensação, difusão): fração de um microsegundo.



- Os estados de equilíbrio são atingidos rapidamente, valem os argumentos termodinâmicos.

Anisotropia de superfícies

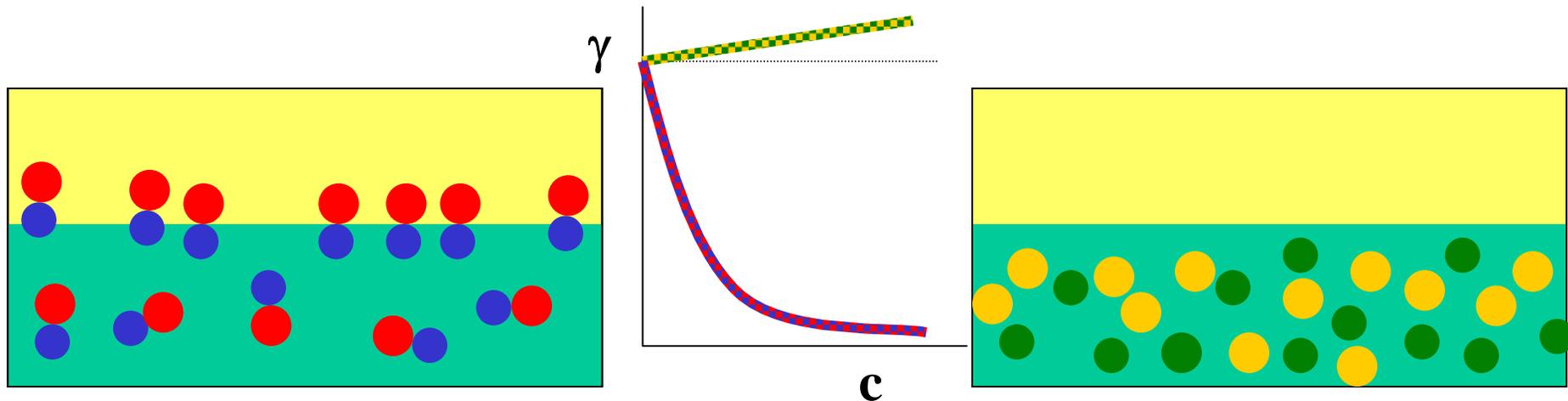
- **Superfícies são anisotrópicas: propriedades diferentes na normal à superfície.**
 - **Orientação das moléculas na superfície: etanol tem $10^5:1$ moléculas orientadas com grupos etila para o exterior.**



- **No caso da água, a orientação das moléculas coloca sua parte eletricamente positiva para o exterior.**

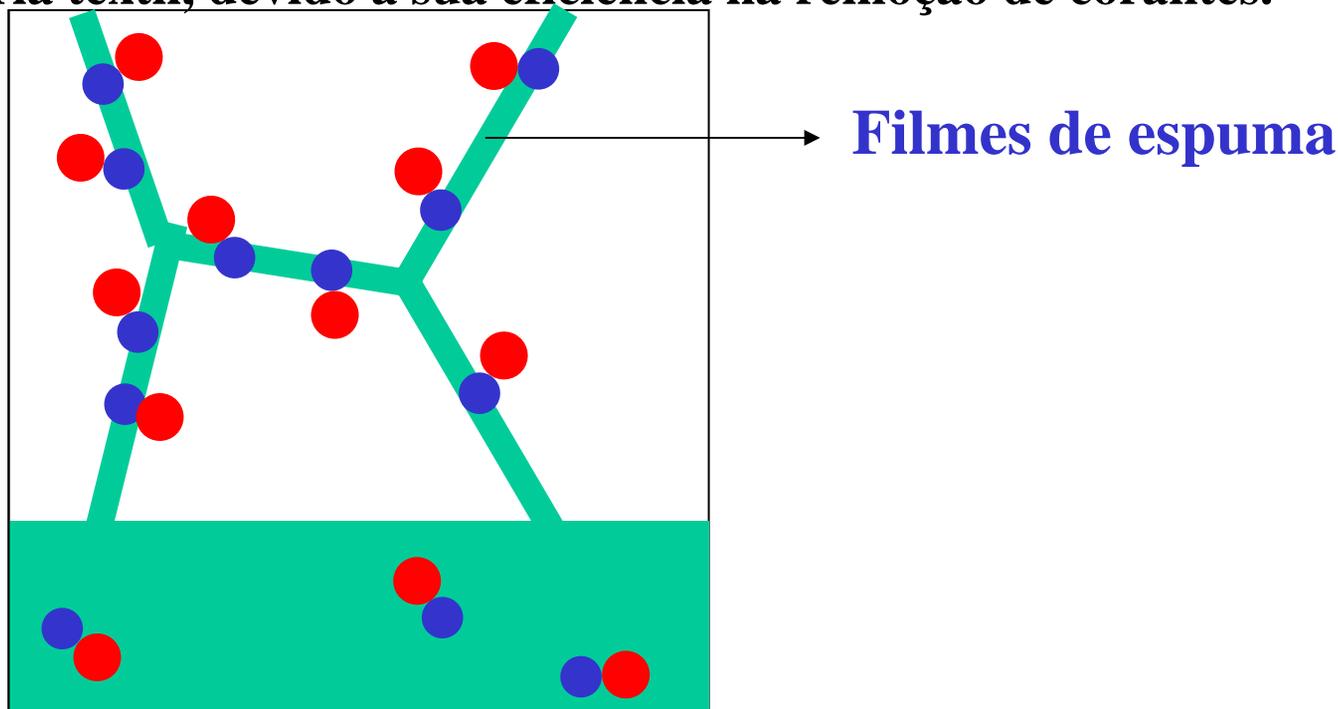
Isoterma de Gibbs

- **Partição:** a concentração de solutos na superfície difere da sua concentração no interior da fase. **Excesso de concentração** : $\Gamma = - (1/RT) (d \ln a / d \gamma)$
- Admitindo que a solução seja ideal e que a espessura da capa de adsorção seja δ : $d\gamma / dc = - RT \delta (c^s - c)/c$
- Solute aumenta a tensão superficial: é *excluído*. Solute reduz a tensão superficial: *acumula* na superfície.



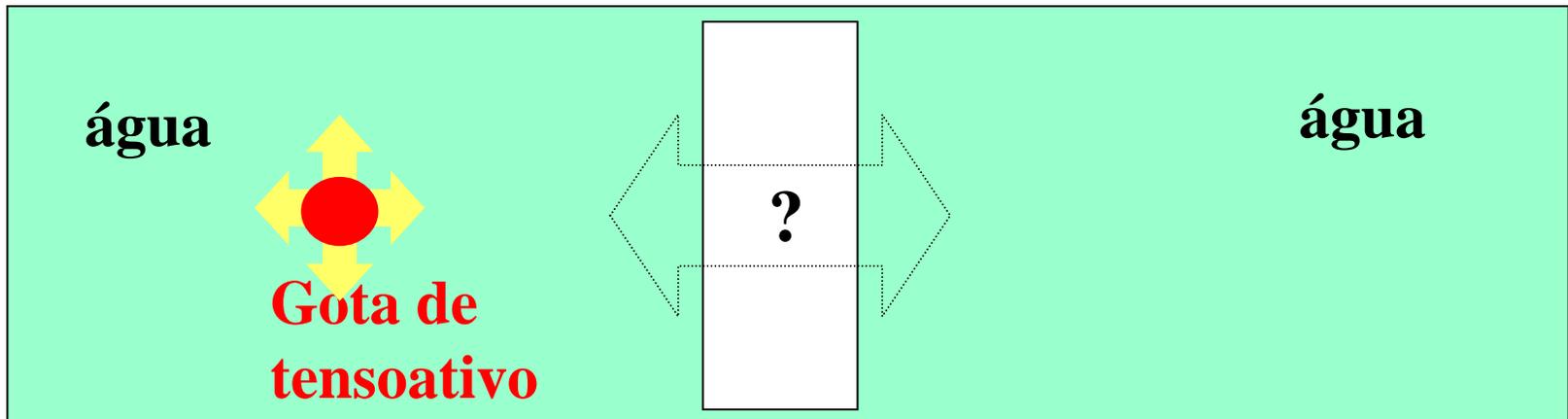
Aplicação: um método de tratamento de efluentes

- Baseado na extração de solutos poluentes por ação de espumas.
- Esse método é particularmente efetivo no tratamento de efluentes de indústria têxtil, devido à sua eficiência na remoção de corantes.

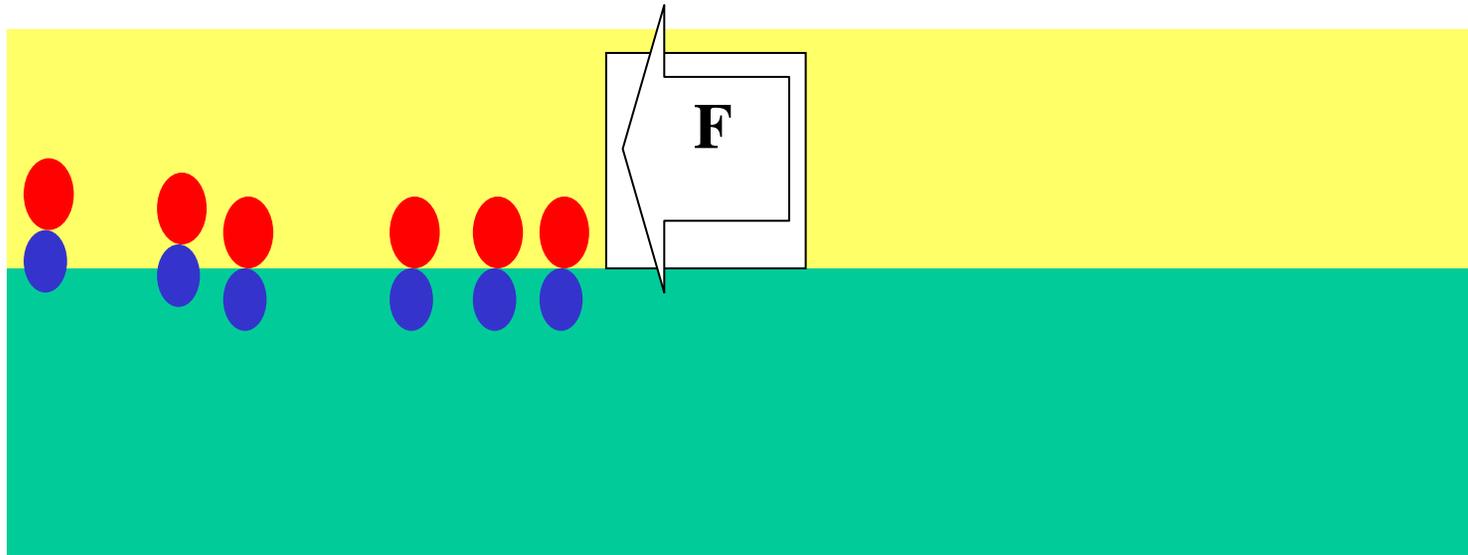


Pressão de superfície e o efeito Marangoni

- *Pressão de superfície*: $\pi = \gamma_o - \gamma$. O nome deriva do fato de uma superfície de tensão superficial elevada tender a encolher-se, diante de uma superfície de tensão menor. É medido com a balança de Langmuir.
- O experimento básico:



Há muitos fenômenos de deslocamento mecânico causados por gradientes de tensão superficial: *efeito Marangoni*.



Isotermas de monocamadas

- A área de uma superfície com uma quantidade definida de uma substância é mudada, ao mesmo tempo em que se mede a pressão de superfície. São obtidas isotermas de superfície, ou seja, curvas de *pressão de superfície vs. área*, análogas às curvas P vs. v, que são obtidas para gases, líquidos e sólidos.
- Estas isotermas revelam que nas superfícies ocorrem fenômenos complexos:
 - Em baixas pressões de superfície, vale a relação $\pi \cdot A = RT$, ou seja, a monocamada tem um comportamento de *gás ideal*. Em pressões crescentes, observa-se a *condensação* e a *cristalização* da monocamada.
 - Há casos em que se observa ainda mais do que um tipo de fase líquida.
 - Transições líquido-líquido em substâncias de baixa massa molar puras são absolutamente incomuns, mas são observadas em polímeros e também em monocamadas.

Conformação das moléculas da monocamada

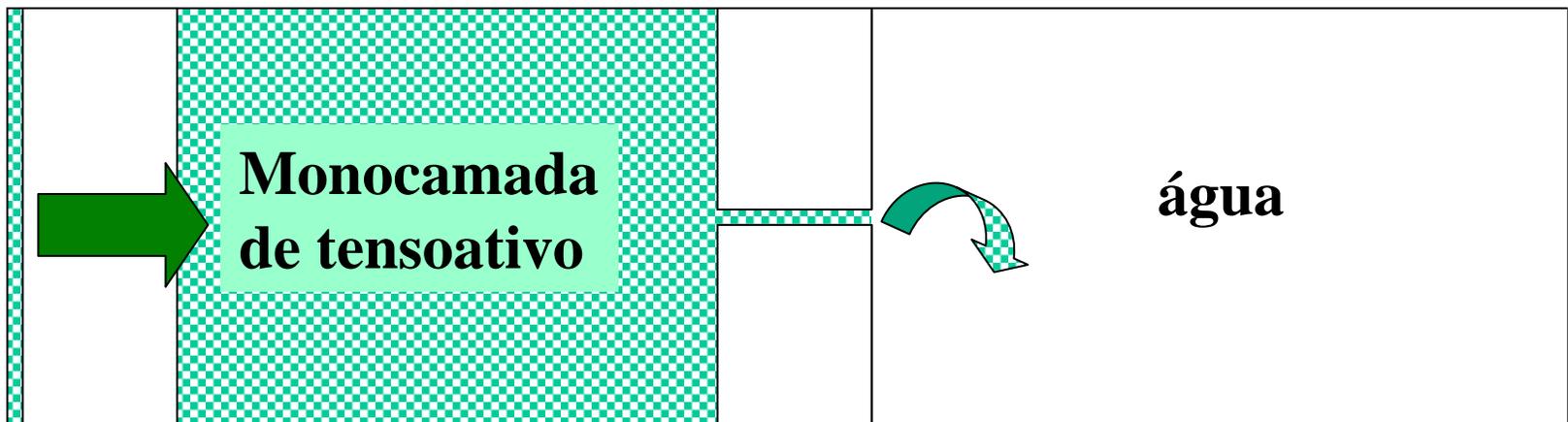
- As moléculas de ácido oleico em baixa pressão de superfície *deitam-se* sobre a superfície, mas alinham-se segundo a normal à superfície, sob pressões de superfície elevadas. A taxa de oxidação sobre solução aquosa de KMnO_4 é pequena, em altas pressões de superfície.
- No caso de algumas proteínas, as cadeias se espalham sobre a superfície, podendo chegar ao ponto de sofrerem *desnaturação*.
 - Esta é uma razão pela qual não se deve permitir o espumamento de soluções de enzimas, em laboratório.

Viscosidade de monocamadas

- A viscosidade de monocamadas pode ser extremamente elevada, devido à alta concentração que pode ser obtida, a elevada anisotropia e as dimensões das moléculas, que podem estar alinhadas.
- Sua determinação experimental usa cubas de Langmuir: no caso da viscosidade de cisalhamento, a monocamada é impelida por uma barreira através de um capilar bidimensional.
- Importância muito grande pelas suas consequências práticas, na estabilização de espumas e de emulsões. Fatores reológicos são os dominantes da estabilidade de emulsões.

Viscosidade de cisalhamento de monocamadas

- A medida é feita em um sistema bidimensional, análogo a um viscosímetro de Ostwald.



Superfícies sólidas

- Baixa mobilidade dos átomos superficiais
- Mobilidade imperceptível: tungstênio
- Mobilidade perceptível: sólidos moles
- Temperatura de Tammann
- Estabilidade de dimensões e de forma
- Natureza fractal

Adsorção sólido-gas

- **Adsorção: partição de uma substância entre uma interface e as fases que estão em contacto.**
- **O caso da interface sólido-gas merece muita atenção devido à sua participação em fenômenos de descontaminação da atmosfera, de corrosão e envelhecimento de materiais, bem como em processos catalíticos.**
- **Quantidade de *adsorbato*, que é a substância adsorvida, em função da temperatura, pressão e tempo: $n = f(p, T, t)$**
- **Existe uma *cinética* de adsorção; depois de tempos mais ou menos longos atinge-se um *equilíbrio* de adsorção com significado termodinâmico, que é representado por isotermas e por constantes, entalpia, energia livre e entropia de adsorção).**

Adsorção física e Adsorção química

- **Equilíbrio atingido rapidamente**
- **Entalpia de adsorção ~1-10 kJ/mol (van der Waals)**
- **Revertida por redução de pressão**
- **A superfície de substrato molecular se reestrutura**
- **A superfície de substrato refratário permanece inalterada**
- **Equilíbrio pode ser atingido rápida ou lentamente**
- **Entalpia de adsorção >10 kJ/mol (reação química)**
- **Pode ou não ser revertida por redução de pressão**
- **A superfície de substrato molecular é quimicamente modificada**
- **A superfície de substrato refratário é quimicamente modificada e se reorganiza**

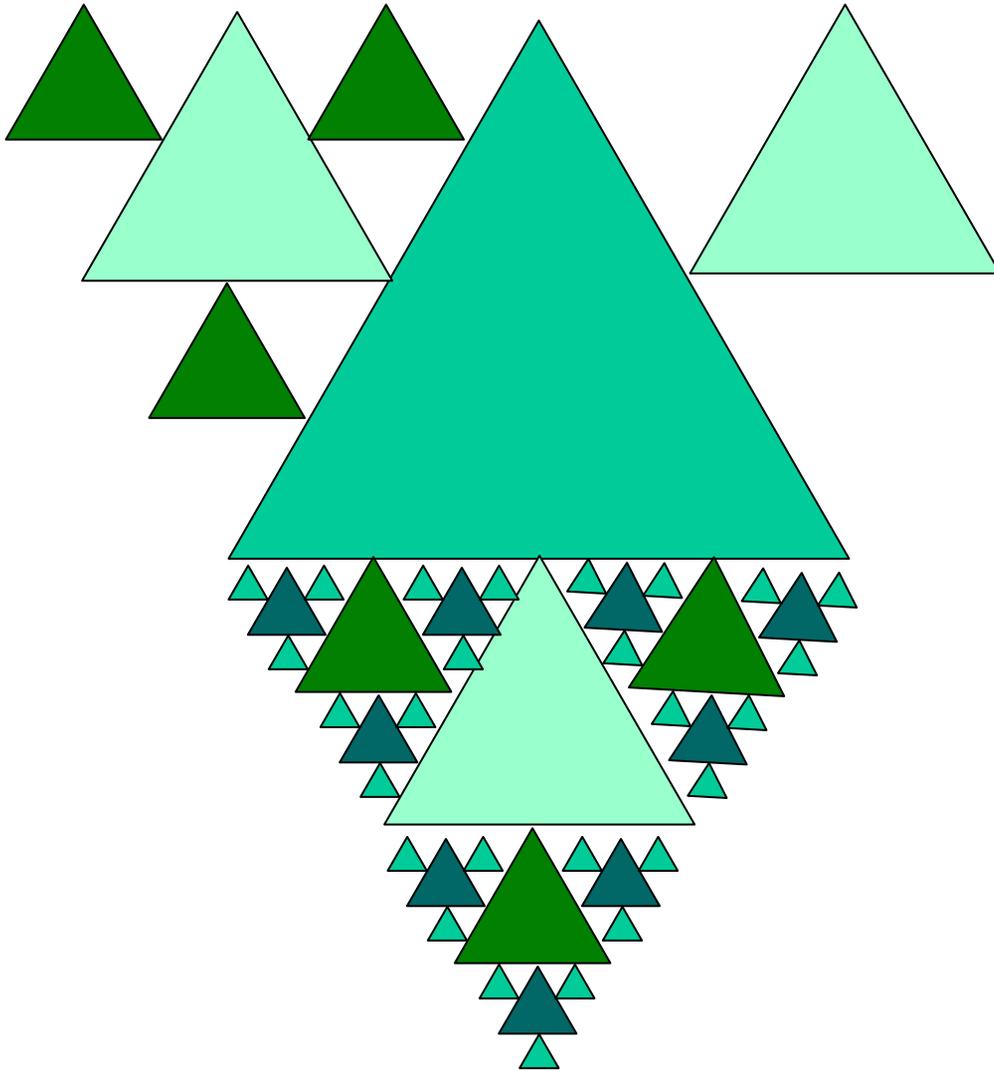
Isotermas e área específica

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

Fractais

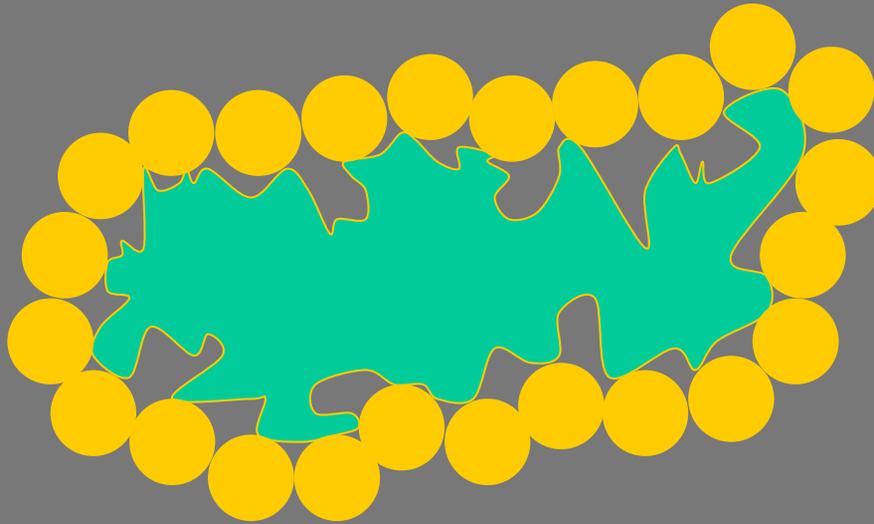
- Um objeto fractal tem tres características principais:
 - **Auto-similaridade**, ou simetria de escala: é a reprodução de um mesmo aspecto morfológico, em diferentes escalas de tamanho.
 - **Dimensão fracionária**: objetos euclidianos, isto é, descritos pela geometria de Euclides têm dimensões 1, 2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

Auto-similaridade

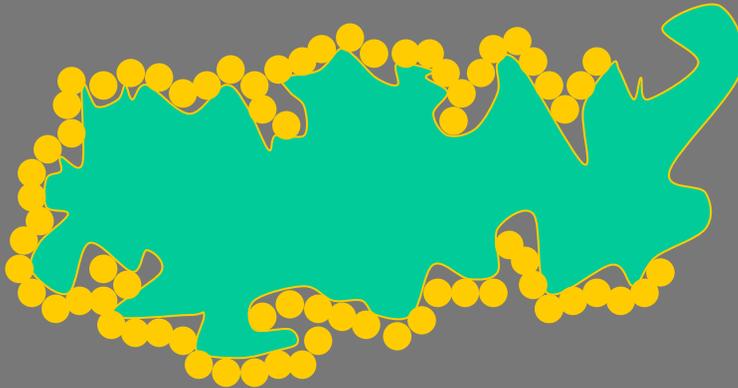


**ou similaridade
de escala:
o mesmo aspecto,
em distintas escalas**

Dimensão fracionária

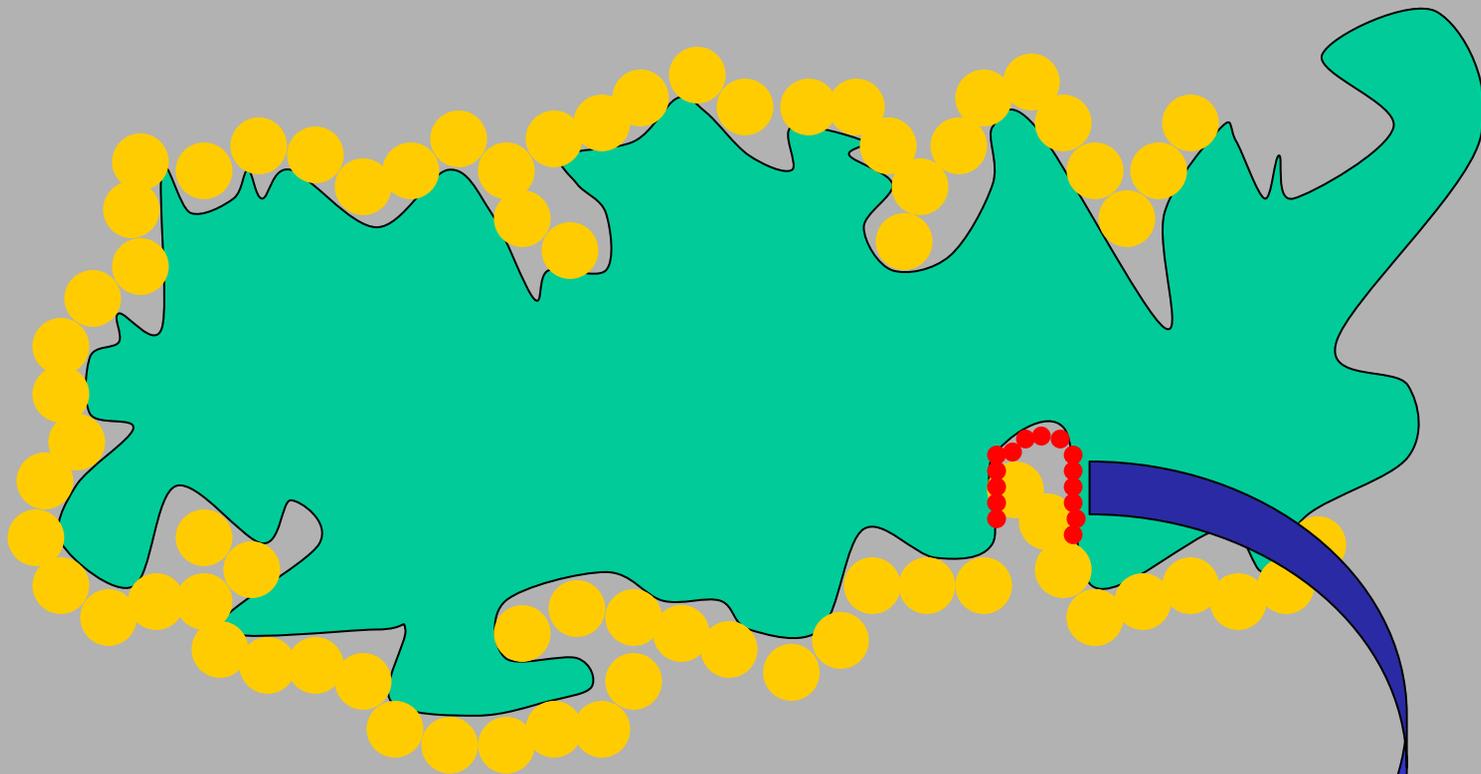


24 unidades A



72 unidades, cada unidade vale 33% de A

Portanto, o comprimento, ou área, dependem do gabarito de medida: $\ln L = A - d (\ln \lambda)$



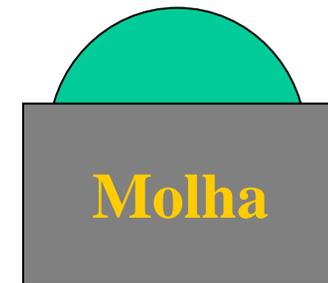
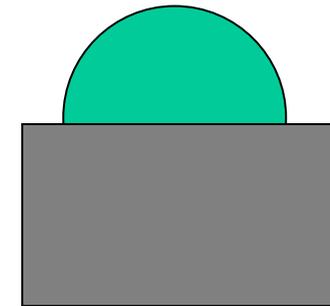
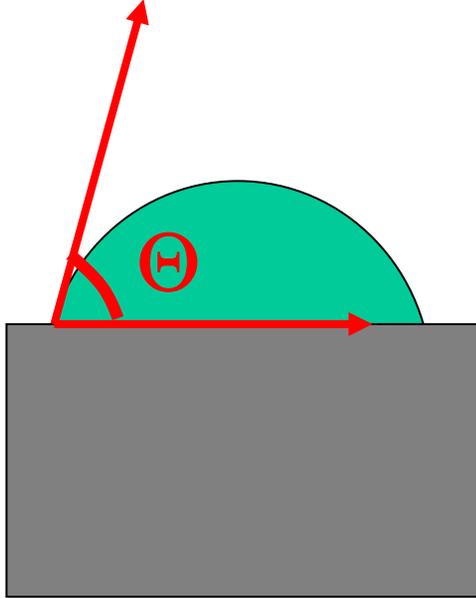
$$15 \times \frac{1}{3} > 2 \times 1$$

Caráter fractal de superfícies de sólidos

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

Ângulos de contacto de líquidos

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



Histerese de adsorção

- É muito comum que isotermas de adsorção apresentem *histerese*: a curva obtida quando se aumenta a pressão é diferente da curva obtida quando se diminui a pressão. Isso significa que não há um verdadeiro *equilíbrio* segundo os modelos de isotermas.
- Esta histerese é causada, na maioria dos casos, por fenômenos de *condensação capilar*, que decorrem da equação de Kelvin, segundo a qual a pressão de vapor de um líquido depende do raio de curvatura da interface que limita o líquido.
- Em uma gotícula, a pressão de vapor é maior que em uma superfície plana, mas em um menisco côncavo a pressão de vapor é menor. Este fenômeno permite a determinação de volume e raio de microporos (até 1,5 nm), em superfícies.

Outros Métodos Clássicos de Caracterização de Superfícies Sólidas

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

Dissolução de polímeros e de alguns tensoativos

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

O porosímetro de mercúrio

- Instrumento usado para medir o volume de mercúrio que penetra em uma amostra (o *volume de intrusão*), em função da pressão do mercúrio.
- Como o *ângulo de contacto* do mercúrio com a maioria das superfícies é elevado, a sua penetração em poros pequenos exige grandes pressões, segundo a equação de Young-Laplace.
- Uma curva de volume vs. pressão, fornece a distribuição de diâmetros dos poros dos sólidos, sempre admitindo-se um valor (ou alguns valores) para o ângulo de contacto.

Métodos espectroscópicos: ESCA

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

Outras técnicas espectroscópicas

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

Difração de elétrons de baixa energia (LEED)

- A difração de elétrons de baixa energia teve um papel fundamental no estabelecimento do atual conhecimento sobre superfícies de sólidos cristalinos.
- Fornece informação estrutural, como todas as técnicas de difração. Por outro lado, o uso de elétrons de baixa energia limita a difração à primeira camada da superfície.
- Padrões cristalográficos em superfícies cristalinas são diferentes dos padrões encontrados no interior dos mesmos cristais.
- A estrutura de superfícies de cristais conhecidos pelas suas propriedades catalíticas é alterada, durante uma reação. Isso também explica que certas *faces cristalinas* sejam mais ativas que outras, cataliticamente.