

UNIDADE VI
FENÔMENOS DE SUPERFÍCIE

Aula 14

Tensão superficial e adsorção

Objetivos

Ao final dessa aula, você deverá ser capaz de:

- conceituar tensão superficial, adsorção, ascensão e depressão capilar;
- usar modelos a nível molecular para descrever os fenômenos de superfície;
- discutir os efeitos da curvatura na interface;
- usar os fenômenos de superfície para descrever observações práticas;
- descrever alguns métodos para se medir a tensão superficial;
- discutir as diferenças entre adsorção física e química;
- usar alguns modelos de isotermas para tratar resultados experimentais.

Introdução

Tensão superficial

As forças intermoleculares fazem com que a maioria das moléculas presentes num líquido seja atraída em todas as direções pelas moléculas vizinhas e a resultante das forças que atuam sobre cada molécula é praticamente nula. Entretanto, as moléculas da superfície do líquido sofrem apenas atrações lateral e inferior, como representado na figura 14.1.

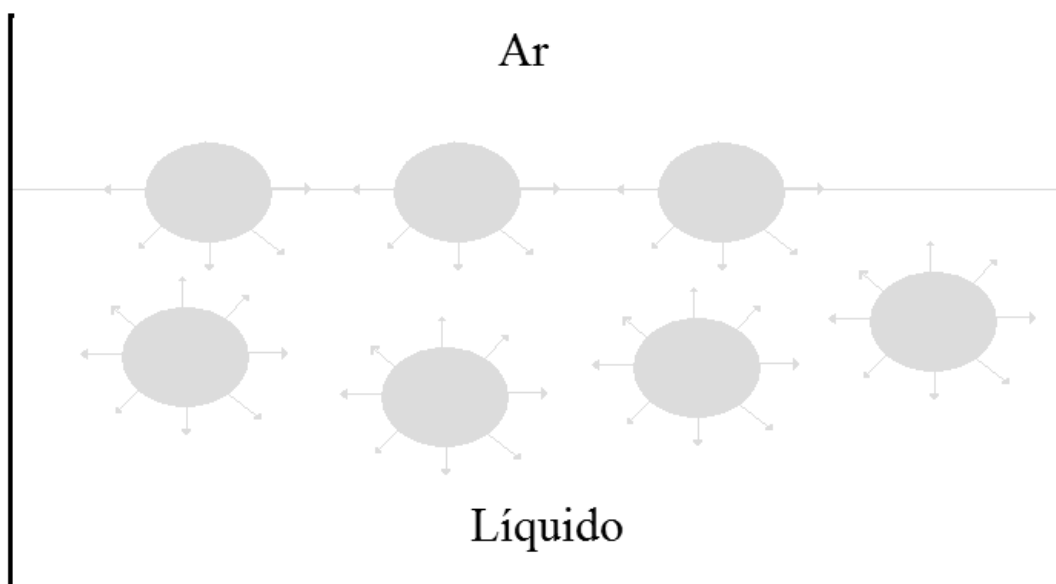


Figura 14.1: Representação das interações entre as moléculas de um líquido.

Essas interações criam uma coesão entre as moléculas da superfície do líquido, chamada de **tensão superficial**, e levam a superfície a se comportar

como uma membrana elástica. O fenômeno de tensão superficial está presente em várias situações da nossa vida:

Por que uma gota de água pode ficar pendurada numa torneira mantendo sua forma? Devido às forças de coesão do líquido. A gota fica estável porque existe uma tensão na superfície de separação ar/água que cria uma membrana delgada, englobando a gota, que se opõe à gravidade e impede a queda da água.

Por que gotas de chuva, bolhas de sabão, bolhas de gás possuem uma forma esférica?

A forma esférica é a condição na qual existe a menor razão entre a área superficial, e o volume, minimizando assim a tensão superficial da gota. Na realidade, a forma não é totalmente esférica porque existem outras forças como a gravidade que competem com a tensão superficial e impedem que os líquidos adquiram essa forma geométrica ideal.

Por que quando a água é colocada num tubo de vidro ou no capilar pode-se observar que o nível da água é maior nas bordas do que no centro do tubo? Por que quando um tubo capilar é parcialmente imerso na água, o líquido sobe

Este comportamento é relacionado com as forças intermoleculares, como esquematizado na figura 14.2a. Existem forças de atração entre o tubo de vidro e as moléculas de água e como estas forças são superiores à coesão entre as moléculas de água, o líquido sobe na parede do tubo. Na figura 14.2b, podemos também observar um comportamento inverso, que ocorre no caso de substâncias líquidas com forças de coesão superior à adesão com o vidro, como o mercúrio. Em ambos os casos, as moléculas da interface líquido/gás formam uma cadeia que é responsável pela tensão superficial. Como consequência, quando uma das extremidades de um capilar de vidro é mergulhada na água, observamos que a água sobe no capilar até uma certa altura acima da superfície da água no recipiente (ascensão capilar). Porém, se o líquido é o mercúrio observaremos que ele desce no capilar, ou seja, o nível do mercúrio se estabiliza abaixo do nível desse líquido no recipiente (depressão capilar).

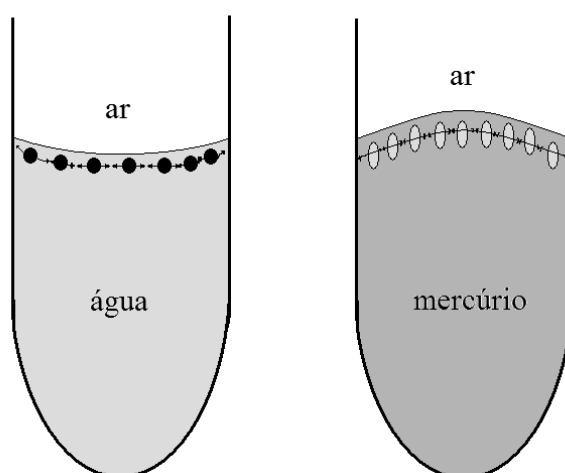


Figura 14.2: Tensão superficial nas interfaces água/ar e mercúrio/ar.

Atividade 13.1

Dar exemplos de outros fenômenos relacionados com a tensão superficial.

A relação entre tensão superficial e as funções termodinâmicas de Helmholtz ou de Gibbs é obtida a partir do trabalho realizado para modificar a área superficial de um sistema. O trabalho, dW , que será necessário para alterar a área superficial deste sistema de uma grandeza infinitesimal, $d\sigma$, é dado por:

$$dW = \gamma d\sigma \quad (14. 1)$$

onde γ , corresponde à tensão superficial e possui uma dimensão de energia/área e se expressa geralmente em J m^{-2} ou em N m^{-1} ($1\text{J} = 1\text{ kg m}^2 \text{s}^{-2} = 1\text{N m}$). O valor de γ depende da temperatura.

A tensão superficial dos líquidos é, em geral, da ordem da dezena de milinewtons por metro. Na tabela 14.1, são dados valores de tensão superficial de alguns líquidos.

Tabela 14.1: Tensão superficial de líquidos a 20 °C [1]

Substância	$\gamma / (10^{-3} \text{ N m}^{-1})$
Acetato de etila	23,9
Acetona	23,70
Água	72,75
Etanol	22,75
Metanol	22,61

Diferença de pressão através da interface curva

Considere uma gota esférica de um líquido em equilíbrio com seu vapor. A pressão interna é P_{int} e a pressão externa é P_{ext} . O trabalho necessário para aumentar o volume da gota é igual à soma do trabalho relacionado com o aumento do volume dW_{volume} e do trabalho referente ao aumento da superfície, $dW_{\text{superfície}}$:

$$dW = dW_{\text{volume}} + dW_{\text{superfície}} \quad (14. 2)$$

Sabemos que $dW_{\text{volume}} = -(p_2 - p_1) dV$ e que $dW_{\text{superfície}}$ é dado pela equação 14.1. Substituindo esses na equação 14.2, temos

$$dW = dW_{\text{volume}} + dW_{\text{superfície}} = -(p_2 - p_1) dV + \gamma d\sigma \quad (14. 3)$$

onde p_2 e p_1 são as pressões no lado interno e no lado externo da superfície da gota, respectivamente, dV a variação do volume da gota e $d\sigma$ a variação da superfície dessa.

Para uma geometria esférica, temos $dV = d\left(\frac{4\pi r^3}{3}\right)$ e $d\sigma = d(4\pi r^2)$, onde

r representa o raio da gota esférica. Logo,

$$dW = -(p_2 - p_1) d\left(\frac{4\pi r^3}{3}\right) + \gamma d(4\pi r^2) \quad (14.4)$$

Para se encontrar o valor de r que corresponde ao trabalho mínimo, derivamos a equação 14.4 e igualamos a zero.

$$\frac{dW}{dr} = -(p_{\text{int}} - p_{\text{ext}}) (4\pi r^2) + \gamma (8\pi r) = 0 \quad (14.5)$$

$$(p_2 - p_1) = \frac{2\gamma}{r} \quad (14.6)$$

A equação 14.6 mostra que a pressão no lado côncavo (lado interno da bolha) é maior que a pressão no lado convexo (externo da bolha). A diferença entre elas depende da tensão superficial e do raio da gota. Quanto menor a bolha, menor r e, portanto, maior será a diferença entre as duas pressões.

Apesar de termos deduzido a equação 14.6 para uma gota, essa pode ser aplicada a outras interfaces curvas que apresentam simetria esférica, por exemplo, para as interfaces líquido/gás mostradas na figura 14.2 .

Essa diferença de pressão através da superfície curva é a causa da ascensão capilar da água e da depressão capilar do mercúrio. Na figura 14.3, representamos um capilar parcialmente submerso na água contida em um recipiente. Observe que a superfície da água no recipiente é plana, logo as pressões dos dois lados da interface são iguais. Dentro do capilar de vidro, a superfície externa do líquido é côncava, portanto a pressão é menor logo abaixo do menisco. Por isso, o líquido do recipiente escoava para dentro do tubo, elevando a coluna de água até que o equilíbrio hidrostático seja atingido, ou seja, até que as pressões numa dada profundidade, abaixo de ambas superfícies, sejam as mesmas em todos os pontos. Já o mercúrio dentro de um tubo capilar de vidro apresenta uma superfície externa convexa, portanto a pressão é maior logo abaixo do menisco. Assim, o processo é inverso ao da água: o mercúrio escoava para fora do capilar, ou seja, ocorre uma depressão capilar devido ao excesso de pressão até atingir o equilíbrio hidrostático.

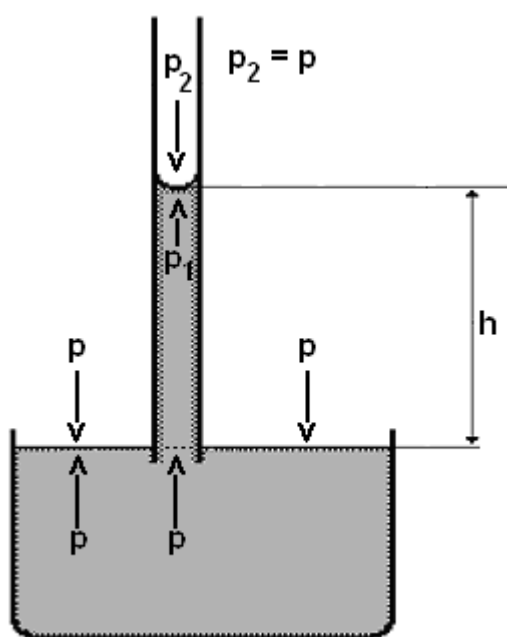


Figura 14.3: Ascensão capilar: representação do equilíbrio hidrostático.

Medida experimental da tensão superficial

Existem vários instrumentos e métodos que permitem determinar a tensão superficial de uma amostra. A seguir citaremos somente alguns desses métodos.

Tensiómetro de Du Noüy

O tensiómetro de Du Noüy utiliza o método do anel que consiste em medir a força necessária para arrancar um anel de diâmetro e espessura determinados, da superfície do líquido a ser analisado. O equipamento é constituído principalmente de uma balança de torção e de um anel metálico calibrado, como ilustrado na figura 14.3.

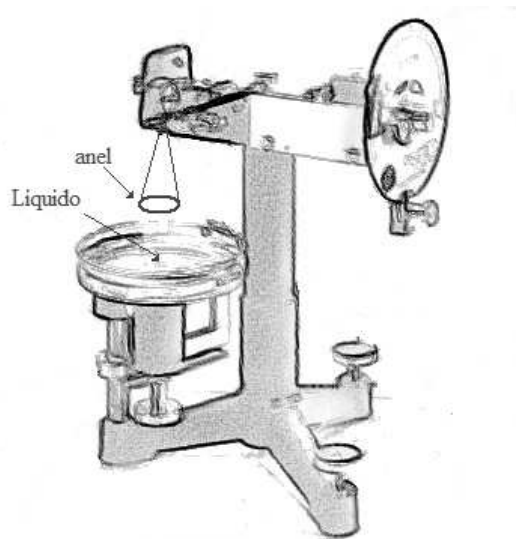


Figura 14.4: Tensiómetro de Du Noüy

O líquido é colocado num recipiente de dimensão bastante superior ao tamanho do anel para manter a planaridade da superfície e evitar eventuais interferências das paredes do recipiente. O anel, pendurado por um fio no braço da balança de torção, é imerso no líquido cuja tensão superficial pretende-se medir. O equipamento fornece o valor da força f necessária para arrancar o anel do líquido. A partir desse valor, pode-se calcular a tensão superficial aparente pela relação:

$$\gamma = \frac{f}{2\ell} \quad (14.7)$$

onde ℓ é o perímetro do anel.

Um fator corretivo levando em conta o raio do fio, o raio do anel e a densidade do líquido, deverá ser utilizado para calcular a tensão superficial real.

Gota caindo

A figura 14.4 ilustra o processo de formação de uma gota caindo. No momento que a gota se desprende, existe um equilíbrio entre o peso da gota e a tensão superficial.

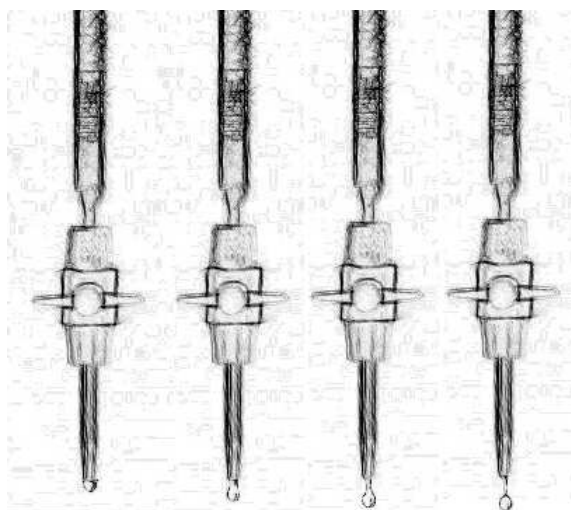


Figura 14.5: Gota caindo

A tensão superficial é calculada pela relação de Tate:

$$2\pi r \gamma = mg \quad (14. 8)$$

onde r é o raio do tubo (externo se o líquido molhar o tubo), g é a aceleração da gravidade e m , a massa de uma gota ideal. Como na prática a gota se deforma ao se desprender e seu peso é menor que a gota ideal. Entretanto este comportamento é só uma dependência suplementar de tipo geométrico e pode ser corrigida com um fator estimado a partir do volume da gota e do raio do tubo.

Exercício resolvido 14.1

O método da gota foi empregado para determinar a tensão superficial do etanol. A tabela abaixo representa o peso do líquido que se despreendeu em função do tempo.

Tabela 14. 2: Peso em mg do líquido no método da gota. Em cada tempo uma gota do líquido se despreendeu e o peso medido é o peso total do líquido que caiu.

Líquido	60 s	120 s	180 s	220 s	240 s
H ₂ O	55,88	111,78	167,58	223,53	279,38
CH ₃ CH ₂ OH	17,50	35,10	52,62	70,08	87,65

Determinar o valor médio da tensão superficial do álcool sabendo que a tensão superficial da água é: $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$

Ascensão capilar

A figura 14.6 representa 3 capilares, de diferentes diâmetros, parcialmente mergulhados num líquido contido num recipiente. Podemos observar que a ascensão do líquido é maior no capilar com o menor diâmetro. A partir da medida desta ascensão (ou da depressão capilar), h , que corresponde à diferença entre a altura da superfície do líquido dentro do capilar e a altura do líquido presente no recipiente. A expressão da tensão superficial é:

$$\gamma = \frac{\rho g r h}{2} \quad (14.9)$$

onde ρ a densidade do líquido, r o raio interno do capilar.

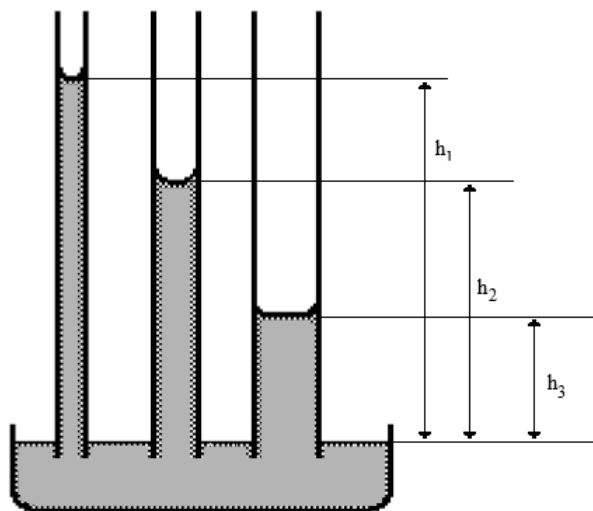


Figura 14.6: Ascensão capilar

A uma dada temperatura, a tensão superficial e a densidade de um líquido são constantes. Portanto, a equação 14.9, mostra que se diminuirmos o raio do capilar, a altura deverá aumentar, de modo a manter constante o produto entre eles.

Dedução da equação 14.9

Sabemos que a pressão hidrostática de uma coluna de um líquido de densidade ρ é dada pela expressão

$$p = \rho g h \quad (14.10)$$

O líquido irá subir no capilar até que essa pressão seja igual à diferença de pressão entre as pressões dos dois lados da interface curva do líquido dentro do capilar. Portanto, igualando as equações 14.6 e 14.10, temos:

$$\rho g h = \frac{2\gamma}{r}$$

Logo, obtemos a equação 14.9

$$\gamma = \frac{\rho g r h}{2}$$

Exercício resolvido 14.2

Calcular a tensão superficial da acetona sabendo que $h = 2,53$ cm num capilar com $r = 0,25$ mm. Dados: a 20°C a densidade da acetona é $0,7899$ g cm^{-3} .

Resolução:

$$\gamma = \frac{789,9 \text{ kgm}^{-3} \cdot 9,81 \text{ ms}^{-2} \cdot 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot 2,52 \cdot 10^{-2}}{2} = 0,024 \text{ kgs}^{-2} = 0,024 \text{ Nm}^{-1}$$

Adsorção

A adsorção é um fenômeno bastante empregado em processos de purificação e de separação. Esse fenômeno é observado quando uma substância concentra-se na interface entre duas fases (sólido-sólido, líquido-líquido, líquido-sólido, líquido-gás ou sólido-gás). As moléculas, situadas na interface entre as duas fases, poderão sofrer atrações desiguais das moléculas das duas fases e, em caso de condições termodinâmicas e cinéticas favoráveis, adsorver-se na superfície da fase mais atrativa, chamada de adsorvente. A substância adsorvida é chamada de adsorvato.

Adsorção física e adsorção química

Existem dois tipos de adsorção, a física e a química, dependendo do tipo de forças responsáveis pelo fenômeno.

Quando as forças entre adsorvato e adsorvente são apenas do tipo van der Waals a adsorção é física e também chamada fisissorção. As moléculas são fracamente adsorvidas e o calor envolvido é baixo (no máximo alguns quilojoules/mol) e da ordem da entalpia de vaporização do adsorvato. Um aumento de temperatura diminui consideravelmente a adsorção física.

Quando as moléculas adsorvidas reagem quimicamente com o adsorvente, a adsorção é química e também chamada de quimissorção. Neste

tipo de adsorção o calor envolvido é da mesma ordem que as entalpias de reação química, variando de alguns quilojoules até 400 kJ mol⁻¹.

As entalpias de adsorção química são muito maiores que as entalpias de adsorção física. A tabela 14.3 mostra alguns valores representativos dos dois tipos de adsorção.

A adsorção física é um fenômeno reversível, enquanto a adsorção química pode levar a uma reação química irreversível.

Tabela 14.3: Exemplos de entalpias de adsorções físicas e químicas []

Adsorvato	$\Delta_{ad}H^0 / (\text{kJ mol}^{-1})$			
	Fisissorção	Quimissorção		
	Valores máximos observados	Adsorventes		
		Cr	Fe	Ni
CH ₄	-21	-427	-285	-243
CO	-84	-	-192	-
H ₂	-59	-188	-134	-
NH ₃	-21	-	-188	-155

A adsorção depende da temperatura, da natureza, da concentração do adsorvato e da natureza e estado de agregação do adsorvente. A extensão do recobrimento de uma superfície é expressa pelo grau ou fração de recobrimento, θ :

$$\theta = \frac{\text{número de sítios de adsorção ocupados}}{\text{número de sítios de adsorção disponíveis}}$$

Isotermas de adsorção

A relação entre quantidade de substância adsorvida por um adsorvente e a pressão do gás ou a concentração da substância em solução no equilíbrio, em uma dada temperatura, é denominada isoterma de adsorção. Existem vários modelos de isotermas, a seguir serão apresentados os mais conhecidos: isotermas de Langmuir, isotermas de Freundlich e isotermas BET.

Isoterma de Langmuir (Irving Langmuir - 1916)

É um dos modelos mais simples de adsorção desenvolvido para descrever o fenômeno de adsorção de gás em sólidos e é baseado em três hipóteses:

- A superfície do sólido possui um grande número de sítios de adsorção equivalentes, cada um podendo ser ocupados por uma molécula adsorvida.
- Não há interações entre as moléculas adsorvidas.
- A adsorção completa-se quando uma monocamada de adsorvato foi formada.

O equilíbrio dinâmico correspondente pode ser representado por:



Onde a reação direta representa a adsorção e a reação inversa representa a dessorção.

A velocidade da adsorção do gás é proporcional à pressão do gás, p , e ao número de sítios livres, $N(1-\theta)$, com N o número total de sítios inicialmente livres:

$$v_a = \frac{d\theta}{dt} = k_a p N (1 - \theta) \quad (14. 11)$$

A velocidade da dessorção, é proporcional ao número de sítios ocupados, $N\theta$:

$$v_b = \frac{d\theta}{dt} = -k_d N \theta \quad (14. 12)$$

A isoterma de Langmuir, deduzida a partir do equilíbrio ($v_a + v_b = 0$) corresponde à equação:

$$\theta = \frac{\left(\frac{k_a}{k_d}\right) P}{1 + \left(\frac{k_a}{k_d}\right) P} \quad (14. 13)$$

Que se expressa:

$$\theta = \frac{K P}{1 + K P} \quad (14. 14)$$

onde $K = k_a/k_b$ e corresponde à constante de equilíbrio da adsorção.

A figura 14.7 mostra, para a isoterma de Langmuir, a variação do grau de recobrimento em função da pressão.

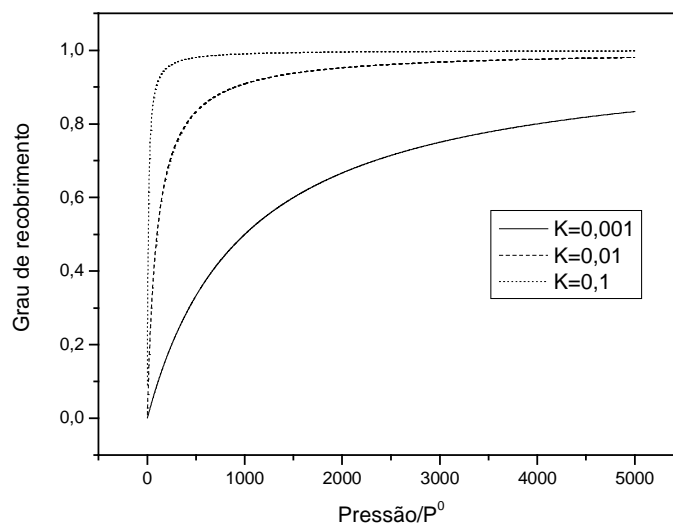


Figura 14.7: Isoterma de Langmuir

Observe que nessa figura a curva tende assintoticamente para $\theta = 1$, que corresponde à formação de uma monocamada com todos os sítios ocupados.

Em alguns casos, é interessante substituir θ por V/V_∞ , onde V é o volume adsorvido para uma dada pressão e V_∞ , o volume adsorvido quando a pressão tende a infinito:

$$V = \frac{K P V_\infty}{1 + K P} \quad (14. 15)$$

Neste caso K e V_∞ são constantes do sistema e podem ser determinados a partir da relação:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{K V_\infty} \left(\frac{1}{P} \right) + \frac{1}{V_\infty} \quad (14. 16)$$

V_∞ corresponde ao inverso do coeficiente linear da reta representada pela equação (14.6) e K será deduzida a partir do coeficiente angular da mesma reta.

Isoterma de Freundlich (Herbert Max Finlay Freundlich – 1980-1941)

A isoterma de Freundlich é uma das primeiras equações propostas para relacionar quantidade de material adsorvido e concentração do material em solução num sistema constituído por uma fase líquida em contato com uma fase sólida. A isoterma de Freundlich é descrita pela equação:

$$\frac{x}{m} = k C^n \quad (14. 17)$$

onde x é a massa da substância adsorvida, m a massa do adsorvente, C a concentração do soluto e k e n constantes características do sistema (adsorvente e soluto em solução), em uma dada temperatura.

A equação (7) pode ser expressa na forma logarítmica:

$$\ln\left(\frac{X}{m}\right) = \frac{1}{n} \ln C + \ln k \quad (14. 18)$$

Os valores de n e k poderão ser determinados a partir dos coeficientes angular e linear da reta representada pela equação (14.8). A Isoterma de Freundlich não é adequada para descrever sistemas nos quais a concentração do adsorvato é muito alta.

Atividade 14.2

Determinação dos parâmetros da Isoterma de Freundlich associados ao fenômeno de adsorção do ácido acético pelo carvão ativado.

Para estudar a adsorção de ácido acético em soluções aquosas pelo carvão ativado, foram colocados, em 6 erlenmeyers, 5,0 g de carvão ativado pulverizado em contato com uma série de soluções de várias concentrações de ácido acético. Depois de estabelecido o equilíbrio, as misturas foram filtradas e os filtrados foram analisados. A tabela 14.4, incompleta, representa os resultados do experimento.

Tabela 14.4:

Frasco	[ácido acético] / (g L ⁻¹)		<i>x</i> (g)	<i>x/m</i>	Ln(<i>x/m</i>)	Ln (<i>C_{final}</i>)
	<i>C_{inicial}</i>	<i>C_{final}</i>				
1	24,00	15,36				
2	16,80	8,56				
3	12,00	5,67				
4	7,20	2,40				
5	4,80	1,36				
6	4,02	0,96				

Pede-se:

Terminar de preencher a tabela 14.4 (título e colunas), considerando que *x* corresponde à quantidade em grama de ácido acético adsorvido e *m* é a massa do carvão ativado em grama.

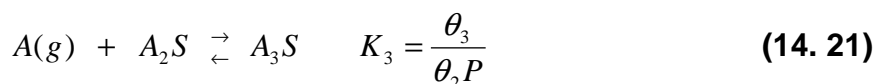
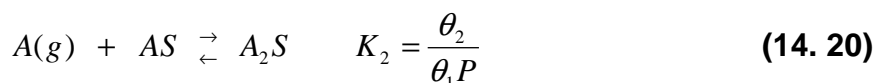
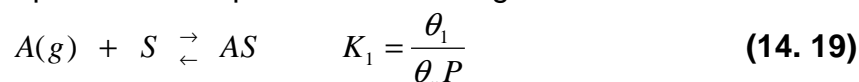
Mostrar que a isoterma de adsorção do sistema estudado é uma isoterma de Freundlich e calcular os parâmetros *k* e *n*.

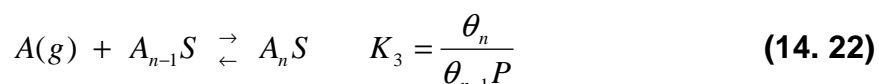
Dicas: A expressão da equação da isoterma de Freundlich é:

$$\frac{x}{m} = k C^n$$

Isoterma de Brunauer, Emmet e Teller (BET)

A isoterma BET é baseada num modelo de adsorção em camadas múltiplas no qual o processo de adsorção de um gás A numa superfície S acontece em uma seqüência de etapas descritas a seguir:





onde K_i representa a constante do equilíbrio da etapa i , θ_i as frações das posições na superfície do adsorvente cobertas pela camada i e θ_v a fração das posições inicialmente vagas.

Nas primeiras camadas a adsorção pode ser química ou física, mas as camadas subseqüentes envolvem predominantemente a fisissorção.

A quantidade adsorvida é geralmente descrita como o volume de gás adsorvido, v é a expressão da isoterma BET é:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c \left(\frac{p}{p^*} \right)}{\left(1 - \left(\frac{p}{p^*} \right) \right) \left(1 - (1-c) \left(\frac{p}{p^*} \right) \right)} \quad (14. 23)$$

onde p^* é a pressão de vapor sobre a camada de adsorvato, v_m é o volume correspondendo à formação de uma monocamada de adsorvato e c é uma constante relacionada com as entalpias de dessorção da monocamada, $\Delta_{des}H^0$ e de vaporização do adsorvato líquido $\Delta_{vap}H^0$:

$$c = e^{(\Delta_{des}H^0 - \Delta_{vap}H^0)/RT} \quad (14. 24)$$

Auto-avaliação