

Tensão superficial – sua natureza e efeitos

JOÃO PAULO MEDEIROS FERREIRA*

Resumo

As forças de tensão superficial estão presentes em muitas situações, sendo responsáveis por diversas propriedades, como a geometria de interfaces envolvendo fluidos, o carácter molhante ou não-molhante de líquidos ou

o efeito de capilaridade, entre outros. Concepções erróneas sobre estes conceitos são frequentes. Este artigo, de objectivos didácticos, revê os fundamentos sobre tensão superficial e interfaces, dando ênfase a interpretações a nível molecular.

Introdução

O fenómeno da tensão superficial é ubíquo na Natureza e de extrema relevância em tecnologia, mas, paradoxalmente, é muitas vezes analisado de modo difuso e pouco claro. É do conhecimento comum que a tensão superficial é responsável pela forma esférica de pequenas gotas de água, como as gotas de orvalho, ou pelo facto de um mosquito ou um palito horizontal sobre uma superfície de água não se afundar. Neste artigo, dá-se uma explicação simples da tensão superficial e introduzem-se alguns dos fenómenos comuns dela decorrentes. A análise é acessível a um leitor sem formação específica em Química-Física ou Termodinâmica, que pretenda uma introdução ao tema ou uma revisão de conceitos-chave.

Como surge a tensão superficial

A tensão superficial está presente nas interfaces entre dois fluidos (gás-líquido ou líquido-líquido) ou entre um fluido e um sólido (sólido-gás ou sólido-líquido).

Considere-se, por exemplo, a interface líquido-gás de uma tina com água (figu-

ra 1). As moléculas de água à superfície encontram-se num equilíbrio dinâmico, o que leva muitas delas a escaparem-se para a fase gasosa. Contudo, à temperatura ambiente, a densidade de moléculas de água na fase gasosa é muito menor do que na fase líquida. Ou seja, na direcção perpendicular à interface, regista-se uma variação brusca da densidade de água (Telo da Gama *et al.*, 1988). Consequentemente, as interacções intermoleculares para as moléculas à superfície são menores do que no seio do líquido. A quebra dessas interacções para originar a interface acarreta que esta esteja num estado de «tensão», isto é, com uma **energia em excesso** em relação ao seio do líquido. Embora a mudança de densidade entre fase líquida e gasosa ocorra em distâncias de várias vezes o tamanho molecular, a interface é frequentemente modelizada como uma zona de espessura zero, com a densidade a mudar descontinuamente do valor de líquido para o de gás. Acrescente-se que o aparente desequilíbrio de forças exercidas pelas fases líquida e gasosa nas moléculas à superfície constitui um paradoxo, dado que a interface em equilíbrio está macroscopicamente imóvel (Norde, 2003).

Por este facto, as análises mais recentes de tensão superficial favorecem a sua fundamentação termodinâmica (Norde, 2003), como será brevemente referido mais adiante.

Como resposta a essa tensão, energeticamente desfavorável, os sistemas tendem a minimizar as áreas das interfaces. É por esta razão que pequenas quantidades de líquidos formam gotas esféricas, como se observa em pequenos fluxos de água a cair de uma torneira, em água sobre uma superfície hidrofóbica, em mercúrio sobre variadas superfícies, etc. A mesma razão explica também por que uma fase gasosa no seio de um líquido forma pequenas «bolhas». A tendência para a forma esférica é compreensível, dado esta ser a geometria com menor razão área de superfície/volume. Todavia, a forma esférica só se verifica na ausência de outras forças significativas. Por exemplo, a água em repouso numa tina apresenta uma superfície sensivelmente plana e a superfície dos oceanos é paralela à da própria Terra, devido à força gravítica. Ou seja, para que a tensão superficial se faça observar, uma das fases tem de estar dispersa em pequenas quantida-

* morada: Escola Superior de Biotecnologia – Universidade Católica Portuguesa, Rua Dr. António Bernardino de Almeida, 4200-072 Porto, Tel: 351225580027, e-mail: jpf@esb.ucp.pt

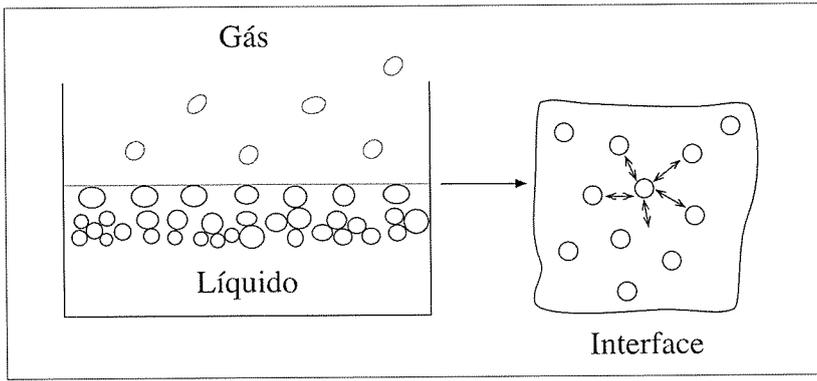


figura 1 Moléculas de água junto a uma interface líquido-gás, vista de lado (esquerda) e de topo (direita).

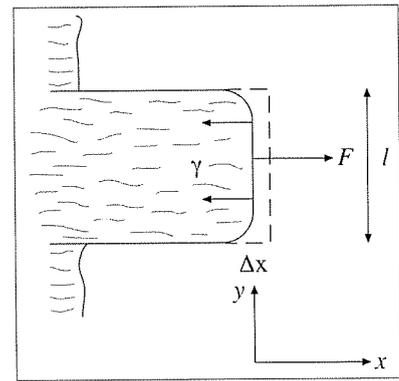


figura 2 Tensão superficial como energia por unidade de área de interface. (Adaptado de Evans e Wennerstrom, 1999).

des, criando uma elevada área superficial por unidade de volume.

A «tensão» da interface pode ser comparada à de um filme elástico esticado. Saliente-se que essa tensão é suposta actuar tangencialmente à superfície (e não perpendicularmente) e em todas as direcções, tal como na película elástica. A força que se faz sentir em qualquer linha imaginária da superfície por unidade de comprimento é a grandeza **tensão superficial**, representada frequentemente pelo símbolo γ .

A energia necessária para aumentar a área de interface é facilmente contabilizada através do exemplo da figura 2, em que existe um filme de líquido suportado por um arame. Suponha que se pretendia aumentar o tamanho do filme, isto é, executar um deslocamento Δx no arame. Para o fazer, é necessário aplicar uma certa força F no arame, que traduz precisamente a tensão superficial do lí-

quido (γ é a força do filme por unidade de comprimento na direcção y). O trabalho associado a esse deslocamento é:

$$W = |F| \Delta x = 2\gamma l \Delta x \quad (1)$$

O factor 2 deriva de, na realidade, existirem duas interfaces líquido-ar, uma em cada lado do filme. No processo, é criada uma área interfacial $\Delta A = 2 l \Delta x$. Assim, o trabalho ou energia despendida por unidade de área de interface é $W/\Delta A = \gamma$. Esta observação constitui uma interpretação física alternativa de tensão superficial que, por isso, é também designada **energia de superfície** (símbolo σ). Estas grandezas, equivalentes, têm dimensões de força por unidade de comprimento (SI: $N \cdot m^{-1}$) ou energia por unidade de área (SI: $J \cdot m^{-2}$).

Como exemplo, calcule-se a energia necessária para formar uma bolha de água (isto é, com fase gasosa no seu interior) de diâmetro 0.5 mm, à temperatura ambiente de 20°C. Seja W o trabalho ne-

cessário para originar a interface e A a área superficial da bolha ($A = 4\pi r^2$). A tensão superficial deverá ser uniforme por toda a superfície. Assim, da definição de tensão superficial,

$$W = 2 A \gamma = 8 \pi R^2 \gamma \quad (2)$$

em que o factor 2 se deve à existência das interfaces interna e externa numa bolha. Para água a 20°C, $\gamma = 0.073 J \cdot m^{-2}$. A energia associada à formação da bolha, aparte outros factores, é, assim,

$$\begin{aligned} W &= 8 \pi R^2 \gamma = \\ &= 8 \pi (0.25 \times 10^{-3} m)^2 \times 0.073 J \cdot m^{-2} = \\ &= 4.59 \times 10^{-4} J \end{aligned}$$

Tendo um significado energético, a tensão superficial pode ser relacionada com propriedades termodinâmicas. Demonstra-se que, sendo a área ΔA de interface originada a temperatura e pressão constantes, então o trabalho associado é igual à variação da energia de Gibbs do sistema, ou seja, $W = \Delta G =$

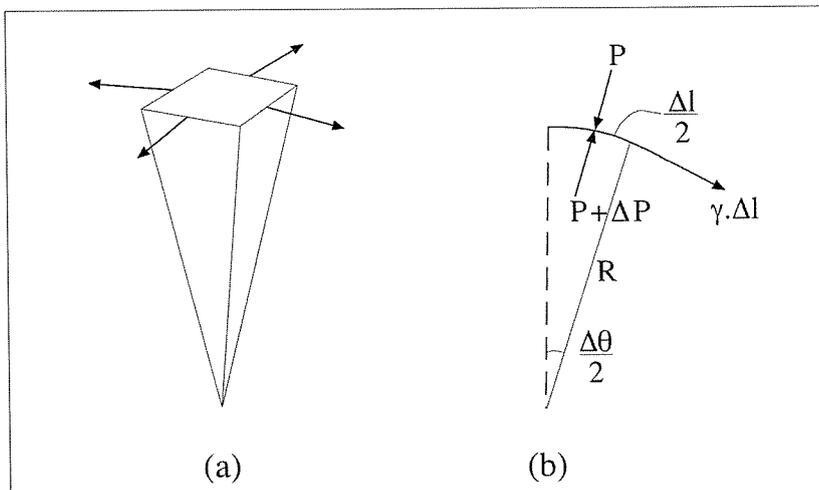
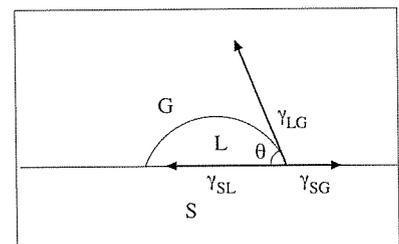


figura 3 (a) Tensão superficial nos bordos de uma «cunha» de uma esfera de líquido; (b) balanço de forças actuantes na sua superfície. (Adaptado de H. Rouse in Elementary Mechanics of Fluids, Dower Publications, NY, 1946).

figura 4 Tensões superficiais nas interfaces entre três fases distintas.



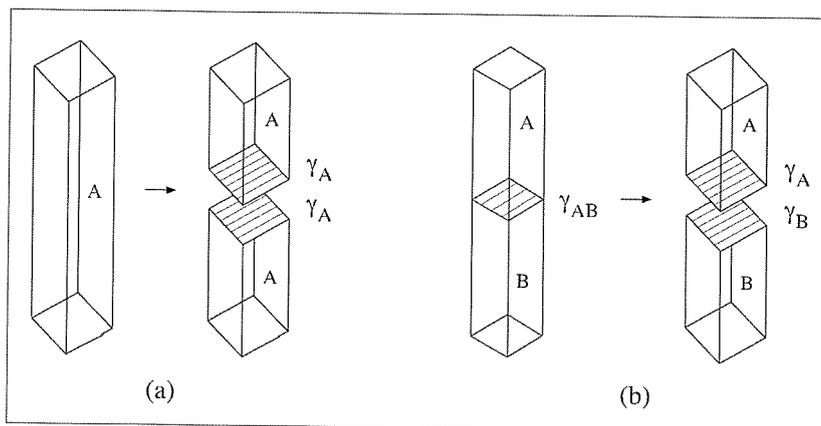


figura 5 (a) Trabalho de adesão ; (b) trabalho de coesão.

$\gamma \Delta A$ (Hunter, 1986). Numa forma dife-

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P} \quad (3)$$

A análise termodinâmica dos fenómenos de interface é muito interessante, podendo o leitor aprofundar essa abordagem em Hunter *et al.* (1986).

A Tabela 1 indica tensões superficiais de vários líquidos em contacto com o ar. Repare-se, por exemplo, nos baixos valores de γ para hélio ou azoto líquidos. Tal explica-se pelo facto de estas moléculas serem apolares, apresentando fracas forças de interacção intermoleculares. Pelo contrário, líquidos metálicos têm, em geral, valores muito elevados

de tensão superficial, devido às fortes interacções da ligação metálica.

Interfaces com curvatura

Quando uma interface tem uma certa curvatura, então cria-se uma diferença de pressão positiva entre o lado côncavo e o convexo. Isto é, a pressão no interior da superfície curva é superior à pressão exterior. Considere-se uma pequena «cunha» de uma esfera que, no topo, forma aproximadamente um quadrilátero de lado Δl , como mostra a figura 3. Faça-se um balanço das forças que actuam nesse quadrilátero, na direcção normal à superfície, ou seja, na vertical. A componente normal das forças de

tensão superficial que actuam na periferia é

$$4 \gamma \Delta l \sin\left(\frac{\Delta\theta}{2}\right)$$

Esta força será igual e de sentido oposto à originária da diferença de pressão no topo,

$$4\Delta P(\Delta l)^2$$

Atendendo a que

$$\sin\left(\frac{\Delta\theta}{2}\right) = \frac{\Delta l/2}{R}, \text{ então}$$

$$4 \gamma \Delta l \frac{(\Delta l/2)}{R} = 4\Delta P(\Delta l)^2 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (4)$$

Esta expressão é conhecida por **equação de Laplace** ou **Young-Laplace** (Adamson e Gast, 1997). Calculem-se, por exemplo, as diferenças de pressão entre os lados interno e externo de bolhas de água de 0.5 mm e de 5 μm de diâmetro. Para a bolha de 0.5 mm (500 μm):

$$\Delta P = \frac{2 \times 0.073 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}}{0.25 \times 10^{-3} \text{ m}} = 584 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

Se a pressão exterior for a pressão normal ($P_0 = 101325 \text{ Pa}$), a pressão no interior da bolha é aproximadamente 0.6% mais elevada. Para uma bolha de diâmetro 5 μm , a diferença de pressão será 100 vezes maior que a anterior, ou seja, $\Delta P = 58400 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$. Considerando uma pressão exterior normal, a pressão interna é agora 60% mais elevada!

Para superfícies que não são perfeitamente esféricas, a equação de Laplace é ainda aplicável, atribuindo a R um valor em cada ponto derivado dos raios de curvatura de duas secções normais à superfície e perpendiculares entre si, r_1 e r_2 (Hunter, 1986):

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \quad (5)$$

Três fases em contacto

Em muitas situações coexistem três fases em contacto, originando mais do que uma interface. Por exemplo, uma gota de líquido sobre uma superfície sólida origina as interfaces sólido-gás (SG), sólido-líquido (SL) e líquido-gás (LG). Para cada uma delas, existirá uma energia de interface, traduzida por γ_{SG} , γ_{SL} e γ_{LG} . Do mesmo modo, para uma gota de líquido à superfície de outro líquido imis-

Tabela 1: Tensões superficiais de líquidos em ar.

(Adaptado de A. Frohn, N. Roth, in *Dynamics of Droplets*, Springer, 2000, e de D. C. Giancoli, in *Physics – Principles with Applications*, 5ª ed., Prentice-Hall International, 1998)

Substância	$\gamma \times 10^3 \text{ (N} \cdot \text{m}^{-1}\text{)}$
Hélio líquido (-269°C)	0.12
Azoto líquido (-183°C)	6.6
Etanol (20°C)	22.8
Acetona (20°C)	23.7
Água (20°C)	72.8
(100°C)	59
Solução de sabão (20°C)	≈ 25
Sangue (37°C)	58
Mercúrio (20°C)	440
Ouro (T_b)*	197
Prata (T_b)	966
Ferro (T_b)	1872

* T_b é a temperatura de fusão normal

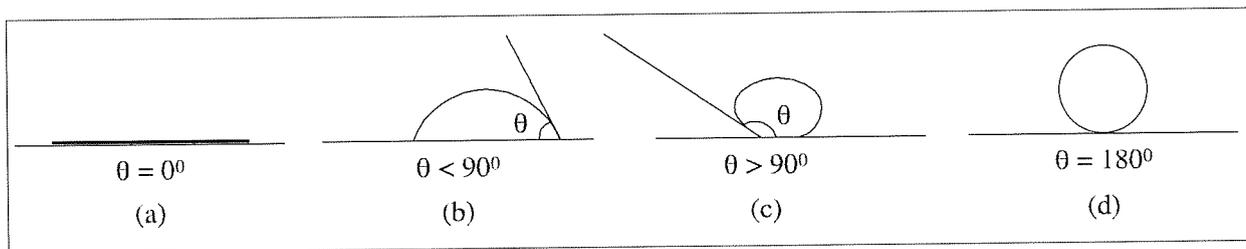


figura 6 Ângulos de contacto de líquidos com superfícies sólidas, para líquido: (a) perfeitamente molhante; (b) predominantemente molhante; (c) predominantemente não-molhante; (d) não-molhante.

cível – como uma gota de óleo à tona de água –, ocorrem as interfaces óleo-água (OW), óleo-gás (OG) e água-gás (WG). Sabe-se que o comportamento destas gotas pode ser diverso: podem tender a espalhar-se sobre a superfície em contacto – como água sobre madeira ou sobre vidro –, ou podem tender a minimizar o contacto com essa superfície – como mercúrio sobre madeira ou vidro. O resultado depende das forças intermoleculares que se estabelecem entre as fases. No caso da água sobre vidro ou madeira, formam-se interações fortes entre as moléculas polares da água e os grupos também polares desses materiais. Assim, devido a essas fortes **forças de adesão**, a água tende a espalhar-se ou a «molhar» essas superfícies. Inversamente, o mercúrio segmenta-se em pequenas esferas, com zonas de contacto com as superfícies muito restritas. Diz-se que o mercúrio não «molha» esses materiais. Este comportamento deve-se ao facto dos átomos de mercú-

rio preferirem interagir entre si com fortes **forças de coesão**, em detrimento da adesão com as superfícies. A forte coesão no mercúrio é devida à ligação metálica entre os seus átomos.

Ao espalhar-se no vidro, por exemplo, a água vai substituir as interações prévias entre o sólido e a fase gasosa, minimizando a energia total do conjunto. Esta energia é, portanto, ditada pelas energias das três interfaces presentes, traduzidas pelas tensões superficiais γ_{SG} , γ_{SL} e γ_{LG} (figura 4). Numa situação de equilíbrio, é fácil deduzir uma relação entre estas três grandezas através de um simples balanço de forças segundo a direcção horizontal:

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos\theta = \gamma_{SG} \quad (6)$$

O significado do ângulo θ é explicado um pouco adiante. A Eq. (6) é conhecida por **equação de Young** (Hiemenz e Rajagopalan, 1997).

Seguindo o princípio da minimização da energia, um líquido espalha-se sobre o sólido quando a energia da interface sólido-gás é superior à soma das energias das interfaces sólido-líquido e líquido-gás, ou seja, quando a diferença $S = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) > 0$. Se $S < 0$, então o líquido não se espalha. S é conhecido por coeficiente de espalhamento.

Um modo alternativo de analisar este processo tem por base os conceitos de trabalho de adesão e trabalho de coesão. Para o efeito, considere-se uma coluna de um líquido com área de secção unitária, conforme representa a figura 5(a). Suponha-se que essa coluna é seccionada, criando-se duas novas interfaces de área unitária. A energia envolvida no processo é designada por **trabalho de coesão**, W_{AA} (Evans e Wennerstrom, 1999). Como sabemos, essa energia é também igual a $2 \cdot \gamma_{AG}$, ou seja, $W_{AA} = 2 \cdot \gamma_{AG}$. Considere-se, agora, a situação da figura 5(b), em que a separação é efectuada pela interface entre

figura 7 Forças de adesão (F_a) e de coesão (F_c) junto a um menisco, para os casos: (a) $F_a > F_c$; (b) $F_c > F_a$. (Adaptado de T. Duncan in *Advanced Physics*, 5ª ed., John Murray, Londres, 2000).

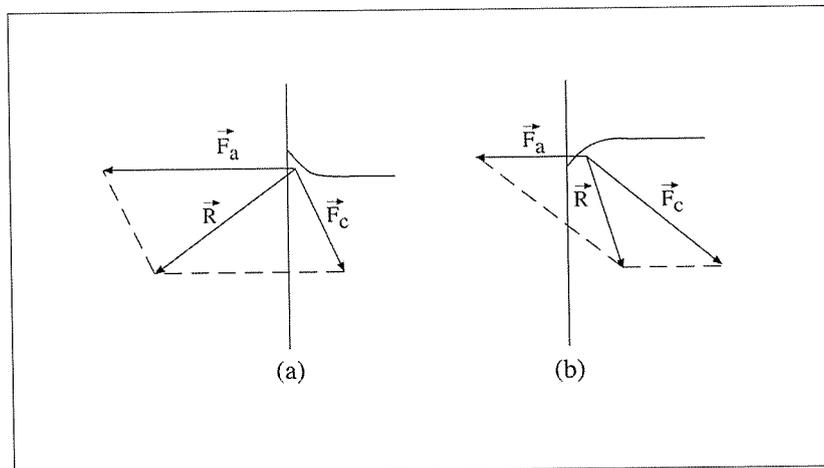
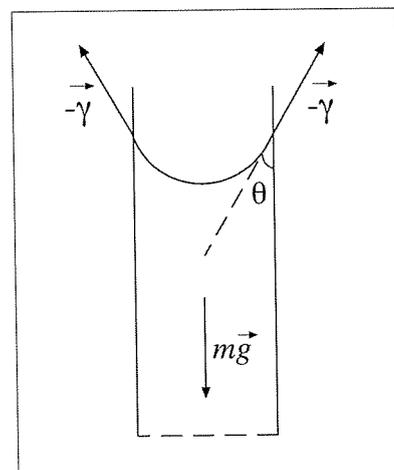


figura 8. Forças sobre uma coluna de líquido num capilar.



É interessante observar os valores de pressão em diferentes posições. O ponto 1 apresenta a pressão exterior, por hipótese $P_1 = 101325 \text{ Pa}$. O ponto 2 está imediatamente abaixo da interface plana ar-água, pelo que $P_2 = P_1$. O ponto 3, estando ao mesmo nível de 1 e 2, terá $P_3 = P_2 = P_1$. Quanto a 4, situa-se a um nível h no líquido superior a 3. Assim,

$$P_4 = P_3 - \rho_l g h = \\ = 101325 \text{ Pa} - 958 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \times 0.03 \text{ m} = \\ = 101325 \text{ Pa} - 282 \text{ Pa} = 101043 \text{ Pa}$$

Para P_5 será novamente a pressão ambiente, devendo-se notar que $P_5 > P_4$, resultado já esperado pela relação de Laplace.

Caso a experiência do capilar se realize com um líquido não molhante, como mercúrio, então observar-se-á que o nível no interior do capilar estabiliza abaixo da superfície livre exterior. A Eq. (9) é ainda aplicável, originando um valor negativo para h , situação conhecida por **depressão capilar**.

Refira-se ainda que a tensão superficial diminui com o aumento da temperatura (Shaw, 1980). Tal compreende-se atendendo a que a densidade dos líquidos diminui com a temperatura. Assim, as densidades no seio do líquido e na interface aproximam-se. No ponto crítico, não existe distinção entre fases líquida e gasosa, sendo a tensão superficial nula.

Tensão superficial de soluções

A adição de um soluto a um líquido altera a sua tensão superficial. Em primeiro lugar, há que atentar a que as concentrações de solvente e de soluto na interface muito provavelmente não são iguais às prevalentes no seio da solução. Isto porque uma das espécies deve ser preferencialmente adsorvida na interface. A tensão superficial da solução pode ser maior ou menor que a do solvente puro. Quando o soluto se concentra na interface, então a tensão superficial da solução é menor, verificando-se o oposto quando o soluto evita a interface. Estes comportamentos podem ser explicados com base nas interações intermoleculares. Se as interações soluto-solvente são mais fortes que as soluto-fase gasosa, então o soluto evita a

interface e a tensão superficial da solução vem aumentada. Se o soluto atrai fracamente o solvente, ou apenas interage favoravelmente com uma parte da sua molécula, então a tensão superficial vem diminuída.

Entre os solutos que fazem aumentar a tensão superficial de água incluem-se os sais iónicos solúveis e os glúcidos. Os primeiros formam interações ião-dipolo com a água, enquanto os segundos, tendo muitos grupos hidroxilo, formam pontes de hidrogénio com a água. Um e outro tipo de interacção são fortes, pelo que estes solutos evitam a interface. Os solutos que diminuem a tensão superficial são designados **agentes tensoactivos** ou **sabões**. Muitas moléculas anfipáticas, isto é, simultaneamente com grupos hidrofóbicos e hidrofílicos, têm essa propriedade. Por exemplo, ácidos gordos ou espécies químicas com estruturas análogas, como as utilizadas na generalidade dos produtos de limpeza, baixam a tensão superficial [figura 9(a)]. Conforme dito atrás, tais solutos adsorvem na interface. A parte hidrofóbica da molécula orienta-se para a fase gasosa, permanecendo os grupos hidrofílicos em contacto com a água [figura 9(b)].

Os fenómenos associados à tensão superficial e aos agentes tensoactivos estão inerentes a uma imensidão de produtos correntes: produtos de limpeza e cosméticos; todo o tipo de tintas; adesivos, lubrificantes e revestimentos; espumas e aerossóis; a generalidade dos produtos alimentares; etc. Assim, uma clara compreensão daqueles fenómenos afigura-se como essencial na formação em ciências físico-químicas.

Na bibliografia são indicadas monografias de carácter geral, bem como vários artigos referentes a demonstrações e a determinações experimentais de valores de tensão superficial e ângulo de contacto.

Bibliografia

Obras gerais:

A. W. Adamson, A. P. Gast, in *Physical Chemistry of Surfaces*, 6ª ed., Wiley-Interscience, 1997

D. F. Evans, H. Wennerstrom, in *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*, 2ª ed., Wiley-CVH, 1999

D. J. Shaw, in *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 3ª ed. Butterworths, 1980

M. M. Telo da Gama, B. S. Almeida, P. I. Teixeira, A superfície líquida, *Gazeta de Física*, 11, 1-9, 1988

M. V. Berry, The molecular mechanism of surface tension, *Phys. Educ.*, 6 (1971) 79-84

P. C. Hiemenz, R. Rajagopalan, in *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, 3ª ed., Marcel Dekker, 1997

R. J. Hunter et al., Thermodynamics of Surfaces, in *Foundations of Colloid Science*, vol. I, pp 228-315, Clarendon Press, Oxford, 1986

W. Norde, in *Colloids and Interfaces in Life Sciences*, Marcel Dekker, Nova Iorque, 2003

Demonstrações laboratoriais.

F. J. Arnáiz, The membrane analogy for surface tension in liquids, *J. Chem. Edu.*, **74** (1997), 1358

H. D. Gesser, A demonstration of surface tension and contact angle, *J. Chem. Edu.*, **77** (2000), 58-59

I. Karmanov, Wetting or non-wetting liquid?, *Phys. Edu.*, **35** (2000), 435-438

K. Kabza, J. E. Gestwicki, J. L. McGrath, Contact angle goniometry as a tool for surface tension measurements of solids, using Zisman plot method, *J. Chem. Edu.*, **77** (2000), 63-65

M. Dionísio, J. Sottomayor, A surface chemistry experiment using an inexpensive contact angle goniometer, *J. Chem. Edu.*, **77** (2000), 59-62

M. Sanchez-Rubio, B. Gordillo, D. S. Rushforth, An inexpensive Du Nüoy tensiometer, *J. Chem. Edu.*, **60** (1983), 70-71

T. P. Silverstein, Polarity, miscibility and surface tension of liquids, *J. Chem. Edu.*, **70** (1993), 253