

O ENSINO DA FÍSICO-QUÍMICA DE INTERFASES NOS CURSOS DE ENGENHARIA QUÍMICA

Tibor Rabockai*

RABOCKAI, Tibor. O ensino da Físico-Química de Interfaces nos Cursos de Engenharia Química. *Rev. Ensino Eng.*, São Paulo, 4(1): 39-43, 1.º sem. 1985.

Propõe-se que nos cursos de engenharia química e química superior a Físico-Química de Interfaces seja lecionada no âmbito de uma disciplina independente e regular em virtude da sua importância prática. Recomenda-se estruturar o curso com base nos diferentes tipos de interfaces. São dadas idéias quanto ao conteúdo do curso e indicações bibliográficas.

Físico-Química. Interfaces. Engenharia Química. Ensino de Engenharia.

RABOCKAI, Tibor. The teaching of Physico-Chemistry of Interphases in Chemical Engineering Courses. *Rev. Ensino Eng.*, São Paulo, 4(1): 39-43, 1.º sem. 1985.

The teaching of Physico-Chemistry of Interphases to chemical engineering and chemistry undergraduates, as an independent and regular discipline, is proposed. It is recommended to base the lectures on the different types of interphases. Some ideas concerning the contents and the bibliography are given.

Physico-Chemistry. Interphases. Chemical Engineering. Engineering Education.

1 INTRODUÇÃO

A vinculação íntima da Físico-Química de Interfaces ou de Superfícies, com fenômenos importantes, seja do ponto de vista prático diário, seja do ponto de vista científico e tecnológico, torna essa matéria particularmente interessante aos estudantes de química superior ou de engenharia química. Poucos são, se é que existem, os aspectos da Físico-Química de Interfaces que não possam ser prontamente ilustrados com um exemplo retirado do meio-ambiente, ou que não encontrem aplicação quase que imediata.

Muitos processos industriais envolvem reações heterogêneas ou sistemas heterogêneos os quais representam, em última análise, aplicações da Físico-Química de Interfaces a problemas práticos uma vez que dependem de características das interfaces envolvidas.

Apesar disso, o ensino de Físico-Química de Interfaces, em nível de graduação, não tem recebido a atenção devida. Só recentemente se observou mudança de orientação em países de tecnologia

adiantada. Nas nossas escolas a atenção é restrita à tensão superficial, ascensão capilar e, eventualmente, deduz-se a expressão da isoterma de Langmuir ao se ver, brevemente, o fenômeno da adsorção. A Físico-Química de Interfaces trabalha com um núcleo excepcionalmente grande de princípios e de sistemas. Conseqüentemente a abordagem exata, habitual aos físico-químicos, nem sempre se torna viável. Isto explique, talvez, a discrepância entre a necessidade de profissionais com adequados conhecimentos sobre interfaces sentida na indústria e em laboratórios de pesquisa e a reduzida preocupação das instituições de ensino em atender a essa necessidade.

Objetivando sanar essa falha e insistindo no papel relevante da Físico-Química para a formação de engenheiros químicos e químicos, foi elaborado um curso em que a Físico-Química de Interfaces é lecionada de maneira independente e unificada. Esse curso foi ministrado a classes de engenheiros e classes de químicos durante o semestre letivo normal ou, excepcionalmente, no decorrer de uma jornada científica. Os estudantes consideravam, em geral, a matéria muito interessante, estimulante, o que se constatou, além das declarações diretas, pela participação nas aulas e a curiosidade demonstrada.

* Professor de Físico-Química do Departamento de Física Fundamental do Instituto de Química da USP. Engenheiro Químico pela Escola Politécnica da USP.

A seguir serão discutidos alguns aspectos da questão, como a importância das interfases, uma possível estrutura de curso e apresentados exemplos práticos que poderão estimular o aluno para o estudo da matéria.

2 A INTERFASE E SUA IMPORTÂNCIA

A termodinâmica define a fase como uma parte do sistema, tendo as propriedades de ser homogênea, limitada por superfície distinguível e ser mecanicamente separável das outras partes. A característica geométrica da fase consiste em se estender apreciavelmente nas três dimensões do espaço. Assim, a fase ocupa um volume mensurável. Um copo de água fechado hermeticamente é um sistema de duas fases: a fase líquida que é a água, e a fase gasosa constituída pelo vapor de água e os componentes do ar atmosférico. A visão de pelo menos uma das interfases que delimitam a fase líquida em um copo, a superfície água-ar, faz parte da experiência de cada um de nós.

Tradicionalmente, nas nossas escolas o estudo se dirige às propriedades da matéria presente em fases tridimensionais. Cedo, às vezes, mesmo antes de freqüentar a escola, o jovem aprende que os objetos mais pesados do que a água afundam. Por exemplo, uma pedra ou um objeto de aço mergulham ao fundo, quando jogadas na água. O menino logo descobre, por outro lado, lendo a página de curiosidades de uma revista infanto-juvenil, ou perdendo uma aposta para um companheiro mais esperto, que o aço pode, eventualmente, flutuar na superfície da água. Trata-se do velho truque de deitar uma lâmina de barbear sobre a superfície do líquido. Agindo com relativo cuidado, esse objeto, embora de aço, permanece na superfície. Repetindo-se a operação de modo que o contato entre a água e a lâmina se dê pelo fio, essa afunda imediatamente. Uma criança com oportunidade e gosto de observar a natureza, descobre algo de "engraçado" e "misterioso" com a superfície de líquidos e se espanta vendo os insetos caminhando em cima da água.

As propriedades da matéria, como descritas normalmente (por exemplo, nas tabelas que aparecem em manuais), referem-se a quantidades que se distribuem de modo apreciável nas três dimensões do espaço. Essas informações, porém, não descrevem adequadamente as propriedades da matéria em estados nos quais uma das três dimensões é desprezível em face das outras duas. A região situada entre duas fases quaisquer, denominada *superfície* ou,

mais corretamente, *interfase*, possui características diferentes do resto do sistema. No sistema discutido, água e vapor d'água ou água e ar, por exemplo, a superfície é capaz de sustentar objetos mais densos do que o líquido. Cada uma destas fases é caracterizada por um conjunto de propriedades. Assim, a densidade da fase líquida é $d(\text{liq})$ e do vapor é $d(\text{vap})$. Desprezando-se o efeito da gravidade, pode-se considerar $d(\text{liq})$ e $d(\text{vap})$ constantes para as respectivas fases. Entretanto, na região intermediária, o valor da densidade varia continuamente de $d(\text{liq})$ a $d(\text{vap})$. Essa região intermediária, caracterizada por uma densidade $d(\text{int})$ variável e tal que $d(\text{liq}) > d(\text{int}) > d(\text{vap})$, constitui a interfase. A densidade é uma variável intensiva. Enfoque-se, agora, uma variável extensiva - o Volume. De acordo com o raciocínio habitual, isto é, admitindo-se que as duas fases líquido e vapor, sejam separadas por uma superfície bidimensional, o volume total do sistema, V , será igual à soma dos volumes da fase líquida $V(\text{liq})$ e da fase vapor, $V(\text{vap})$, isto é:

$$V = V(\text{liq}) + V(\text{vap})$$

Levando em conta, porém, a existência da interfase, ter-se-á:

$$V = V(\text{liq}) + V(\text{int})$$

onde $V(\text{int})$ é o volume da interfase. Semelhantes considerações podem ser desenvolvidas para as outras propriedades extensivas como a energia, a entropia, e assim por diante. Mas, quando é necessário, ou obrigatório, considerar os termos relativos à interfase?

Os fenômenos observados em interfases vão adquirindo importância cada vez maior, para determinado sistema, à medida que aumenta a relação entre a extensão da superfície e a quantidade de matéria que ela encerra. Imaginemos uma substância de densidade igual a 1 g/cm^3 , na forma de um cubo com arestas de 1 cm . Temos, então, $6 \times 1 \text{ cm}^2$ de superfície para 1 g de substância. Dividamos esse cubo em cubos menores iguais, seccionando cada uma das arestas pelo meio. Obteremos 8 cubos de massa $1/8 \text{ g}$, cujas faces têm a área de $0,5 \times 0,5 = 0,25 \text{ cm}^2$. A superfície total por 1 g de substância será $8 \times 6 \times 0,25 = 12 \text{ cm}^2$. Prosseguindo com essa divisão dos cubos, até que as dimensões de suas arestas sejam da ordem de 10^{-5} cm , dimensão de partículas coloidais, teremos que a área por 1 g de substância é igual a $6 \times 10^5 \text{ cm}^2$. Assim, em consequência das

subdivisões do cubo, a área por unidade de massa cresceu de 10^5 vezes. É pois, evidente que as propriedades de superfície ou interface vão adquirindo importância cada vez maior à medida que a substância em estudo aparece em dimensões mais reduzidas, ou for considerada em escala microscópica, como, por exemplo, nas dispersões. Na Tabela 1 são apresentados alguns sistemas dispersos (dispersões coloidais), que ilustram a importância prática do assunto.

TABELA 1
Dispersões coloidais, denominações e, entre parênteses, exemplos

| Fase dispersante | Sólido | Líquido | Gás |
|----------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Fase dispersa | | | |
| Sólido | Suspensão sólida (plásticos pigmentados) | Sol; suspensão coloidal; pasta (Au sol; pasta de dente) | Aerosol sólido (fumaça, poeira) |
| Líquido | Emulsão sólida (pérola) | Emulsão (leite; cremes) | Aerosol líquido (neblina; aspersões) |
| Gás | Espuma sólida (polistireno expandido, esponja) | Espuma (espumas de sabão e de detergentes; espuma extintora) | Não existe |

3 A ESTRUTURA E CONTEÚDO DO CURSO

A estrutura de um curso teórico de Físico-Química de Interfaces pode ser baseada nos diferentes tipos de interfaces: líquido-gás, líquido-líquido, líquido-sólido, sólido-gás e sólido-sólido, nessa ordem. Na Tabela 2 encontram-se reunidos exemplos de aplicação para cada um dos casos. Trata-se de uma tabela incompleta e limitada que, apesar disso, fornece uma visão geral interessante. Uma das limitações é gráfica, a dificuldade em tabelar interfaces formadas por 3 fases (p. ex., líquido-líquido-gás, líquido-líquido-sólido, sólido-líquido-gás) que são também de grande importância prática. A detergência e a flotação caíram, a rigor, nessa categoria.

Nas aulas devotadas ao estudo da interface líquido-gás é introduzido o conceito de tensão superficial ou interfacial. É deduzida a equação de

TABELA 2
As interfaces e exemplos de aplicação

| Componente B | Sólido | Líquido | Gás |
|---------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Componente A | | | |
| Sólido | Atrito, lubrificação, adesão; aberturas | Adsorção, nucleação; molhabilidade; detergência; espalhamento de tintas; impermeabilização; catálise heterogênea; corrosão; emulsões; flotação | Adsorção, catálise heterogênea; condensação; corrosão; sóis; aerossóis |
| Líquido | | Tensão interfacial; emulsões; adsorção; formação de películas superficiais insolúveis; controle da evaporação de mananciais. | Tensão superficial; capilaridade; aerossóis; espumas (estabilidade e destruição) |
| Gás | V. acima | V. acima | Não existe |

Young-Laplace e depois aplicada a fenômenos como a capilaridade, bolhas de gás presentes numa fase líquida e gotas de líquido formadas numa fase gasosa. A equação de Kelvin relaciona a tensão superficial com a pressão de vapor e a sua discussão é estendida ao problema da formação de uma fase no seio de outra (vaporização, precipitação, etc.). Ao se estudar a tensão superficial de soluções e os agentes tensoativos, introduz-se os conceitos de adsorção positiva e adsorção negativa. A exploração termodinâmica desses fenômenos, com a dedução da equação de Gibbs, parece mais conveniente ao se estudar a interface líquido-líquido. Em seguida pode-se continuar com o exame do espalhamento de um líquido sobre outro e a formação de películas superficiais insolúveis, tão importantes do ponto de vista científico, quanto do prático.

O trabalho com a interface líquido-sólido permite a compreensão de fenômenos como a molhabilidade e a adsorção. O desenvolvimento pleno desse último assunto, porém, com a dedução de isotermas, se dá melhor nas aulas devotadas à interface sólido-gás que possibilita um tratamento matemático mais rigoroso. Aqui se podem discutir a natureza dinâmica da adsorção, a classificação de Brunauer, com exemplos e limitações, a isoterma de Langmuir e a de BET (Brunauer, Emmett e Teller), a determinação experimental

da área de superfícies sólidas e de energias de adsorção. Acompanhando a adsorção deve ser vista a catálise heterogênea, em extensão e profundidade determinadas em função de uma outra disciplina, a cinética química.

Antes de se focar a interfase sólido-sólido convém discutir as peculiaridades das superfícies sólidas: a dificuldade de se obter superfícies experimentalmente reproduzíveis, sobretudo no caso de metais, sujeitos à rápida oxidação atmosférica. Continua-se com as leis de Amontons e suas consequências: o problema do atrito e desgaste de peças em contato. Nesse ponto cabe estudar a lubrificação.

Após a exposição sistemática dos tipos de interfaces, é conveniente discorrer sobre a dupla camada elétrica, principalmente, se for pretensão o estudo posterior de colóides. Esse assunto, também, deve ser desenvolvido em sintonia com a Eletroquímica, evitando a sobreposição e repetição da matéria.

As aulas seguintes poderão consistir de ilustrações práticas da Físico-Química de Interfaces: emulsões (estabilidade), espumas (estabilidade, destruição), detergência (produção, aplicação em escala industrial), flotação, atrito e lubrificação, adesão e adesivos, abarrentes, tingimento, solubilização mediante agentes tensoativos. Na procura de texto de apoio as duas primeiras referências dadas no final e sobretudo as numerosas referências citadas nestas poderão servir de orientação.

4 EXEMPLOS DO COTIDIANO

A preocupação de se ilustrar as aulas de química com exemplos tirados do cotidiano, atualmente, é geral. A Físico-Química de Interfaces se presta excelentemente para esse enfoque didático. Há exemplos cujo interesse se restringe ao engenheiro químico. Outros, porém, são de curiosidade geral.

O aluno provavelmente se interessará pela explicação do truque da lâmina, dos insetos andando sobre a superfície da água, da ascensão ou depressão capilar. A tensão superficial possibilita a ocorrência desses fenômenos. Interessar-se-á por fatos vinculados ao funcionamento do seu próprio organismo, como a digestão de gorduras, que é facilitada pelo abaixamento da tensão interfacial sob a ação da bile. Pela interpretação da equação de Kelvin entenderá o papel dos núcleos na formação de uma nova fase em fenômenos como a ebulição. Por que a presença das "pedrinhas de ebulição" é

imprescindível para se evitar um perigoso superaquecimento do líquido? Exemplo dos mais intrigantes se refere ao fenômeno da condensação. Durante a condensação a gotícula inicialmente formada, sendo de raio pequeno, apresenta uma pressão de vapor muito superior à pressão de vapor normal. Deveria, portanto, evaporar-se em vez de crescer. Seria, deste modo, impossível a formação de uma fase líquida a partir do vapor, pois cada gotinha evaporaria bem antes de crescer o suficiente para se precipitar. Uma conclusão dramática: se a condensação e a precipitação não podem ocorrer, a chuva é um fenômeno impossível. A experiência, por sorte, desmente essa impossibilidade. Como se explica esse paradoxo? Na realidade, a condensação se inicia junto a núcleos de condensação como partículas de pó, irregularidades em superfícies, etc. Semelhantemente, durante a vaporização de um líquido, as "pedrinhas de ebulição" oferecem a superfície irregular sobre a qual se aglomera a fase vapor, recém-formada.

Em "velhos" livros de aventura quando a ação se desenrola sobre o mar revoltoso e o veleiro está prestes a desaparecer nas ondas, lê-se que embarcação se salva quando os marujos sacrificaram o azeite transportado, vertendo-o ao mar. Não é só ficção. Durante muito tempo recorria-se a esse expediente para acalmar as ondas. Atualmente, utiliza-se de películas superficiais insolúveis não para amortecer ondas revoltas, mas procurando inibir a perda de água de reservatórios de superfície livre, lagos. Com monocamadas de álcool etílico, por exemplo, conseguiram-se reduções da velocidade de evaporação até da ordem de 40%. Essa operação reverte-se de importância nas regiões relativamente pobres em água limpa.

Como age uma máscara contra gases? É uma ilustração que infalivelmente prende a atenção dos alunos, ao estudarem a adsorção. Um copo de chope recém-produzido propiciará um exemplo agradável e o chope velho, desagradável, de consistência e estabilidade das espumas. Em alguns casos o objetivo do químico é a produção de espuma estável (creme para barba, artigos de limpeza). Outras vezes, porém, torna-se necessário destruir a espuma (em alguns reatores químicos, dornas de fermentação e a espuma formada na superfície de rios excessivamente poluídos). Uma experiência interessante encontra-se relatada em uma revista de ensino de química (3). Contou-se a um professor a estória de que um homem, bebendo cerveja com um amigo sugeriu-lhe, de repente, procurar um médico. Ele próprio era médico e chamou-lhe a atenção que a espuma de cerveja no copo do amigo colapsava. Dessa observação

concluiu que este sofria de diabetes não tratada, pois, devia exalar acetona em quantidade suficiente para acarretar a quebra imediata da espuma. O professor planejou algumas experiências simples que comprovaram, se não a veracidade da estória do médico, pelo menos o efeito da acetona borificada sobre espuma de cerveja. Eis uma experiência fácil e interessante de se repetir. Calcular a velocidade de um carro a partir do risco que o pneu deixou no asfalto ao motorista frear em situação de emergência, ilustra aplicações do estudo de interface sólido-sólido.

O engenheiro terá a curiosidade despertada ao saber que a compreensão de processos catalíticos heterogêneos como a gaseificação do carvão, o cracking de hidrocarbonetos, hidrogenações e oxidações, baseia-se no estudo da interface entre os reagentes e o catalisador.

Foram os precedentes, exemplos escolhidos e êsmo, que reforçam a afirmação feita no início sobre a vinculação da Físico-Química de Interfaces a fatos da vida real. O docente encontrará muitas outras ilustrações, observando, simplesmente, a natureza. A extensão dessa fase do curso depende do tempo disponível e, como sempre, o docente deverá estabelecer certa hierarquia de assuntos em função das próprias idéias e a própria vivência e, finalmente, mas não em último lugar, da clientela.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base nas considerações precedentes propõe-se que nos cursos de engenharia química e química superior, a Físico-Química de Interfaces seja lecionada no âmbito de uma disciplina independente e regular. Recomenda-se estruturar o curso com base nos diferentes tipos de interfaces, ilustrando-se cada um desses com aplicações práticas. Não se comentou no texto, mas é oportuno relatar a experiência de que um curso teórico razoável de Físico-Química de Interfaces requer no *mínimo* 20 horas de aula, quando acompanhado de um bom livro de texto. Havendo possibilidade, porém, convém dobrar o número de horas. Utilizar-se-á parte do tempo, nesse caso, para a discussão de exercícios numéricos (uma boa fonte é a referência n.º 4) e de sistemas coloidais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) RABOCKAI, T. *Físico-Química de Superfícies*. Washington, OEA, 1979, 128 p.
- (2) SHAW, D.J. *Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies*. São Paulo, Edgard Blücher, Editora da USP, 1975, 185 p.
- (3) ISENBERG, N. Beer, Acetone and Diabetes: A Story and a Demonstration. *J. Chem Ed.*, 49, 151, 1972.
- (4) ADAMSON, A.W. *Physical Chemistry of Surfaces*. Nova York, Interscience, 1967, 747 p.