

Determinação do ângulo de contato, tensão superficial e trabalho de adesão de um *primer* adesivo uretânicos

Determination of contact angle, surface tension and adhesion work of a urethane adhesive primer

J. E. S. Lima¹, J. H. M. Tambor², T. A. A. de Assumpção³

Resumo: Um fluido qualquer que molhe determinada superfície e que possa ser convertido num sólido com resistência mecânica e flexibilidade, através de um processo de cura por oxidativa ou polimerização, é considerado um adesivo. Assim as características necessárias a um adesivo são: Molhabilidade, solidificação e capacidade de se deformar. O conceito de adesão, também está relacionado a energia superficial, que é a manifestação direta de forças intermoleculares. A natureza da adesão é dependente: do arranjo atômico e das propriedades químicas dos substratos, da conformação molecular e constituição química do *primer* adesivo uretânico. Para se caracterizar as modificações ocorridas na interface substrato/*primer*, durante o processo de adesão, foram determinados os ângulos de contato, tensão superficial, trabalho de adesão, através de métodos experimentais alternativos.

Palavras-chave: ângulo de contato. energia de superfície. tensão superficial. molhabilidade. trabalho de adesão.

Abstract: Any fluid which moistens a particular surface and which can be converted into a solid with mechanical strength and flexibility, through an oxidative cure or polymerization process, is considered an adhesive. Thus, the characteristics required for an adhesive are: wettability, solidification and the ability to deform. The concept of adhesion is also related to surface energy, which is the direct manifestation of intermolecular forces. The nature of the adhesion is dependent on the atomic arrangement and the chemical properties of the substrates, the molecular conformation and the chemical composition of the urethane adhesive primer. In order to characterize the modifications occurred at the substrate / primer interface, the contact angle, surface tension, adhesion work was determined during the adhesion process, through alternative experimental methods.

Keywords: contact angle; surface energy; superficial tension; wettability; accession work.

I. INTRODUÇÃO

Um fluido qualquer que molhe determinada superfície e que possa, em seguida, ser convertido num sólido com resistência mecânica através de um processo de cura por oxidativa ou polimerização, é

considerado um adesivo para uma determinada superfície, esse adesivo deve ser capaz de deformar-se durante a sua solidificação evitando-se o desenvolvimento de tensões na junta adesiva. Assim as características necessárias a um adesivo são: Molhabilidade, solidificação e capacidade de se deformar [1].

A teoria de ligação química é a mais antiga e a mais conhecida de todas as teorias de adesão. Uma ligação química formada entre um grupamento químico na superfície do substrato e um grupo químico compatível no adesivo contribui para a junção adesiva entre eles. A resistência da junção adesiva, relativa à ligação química, dependerá do número e do tipo de ligações, cuja formação é por meio de reações químicas [1].

O conceito de adesão, também, está relacionado com a atração entre substâncias, uma manifestação das forças de atração entre os átomos. A energia superficial é a manifestação direta de forças intermoleculares. As moléculas na superfície de um líquido ou um sólido são influenciadas por forças intermoleculares não balanceadas, e, portanto, possuem energia adicional, em contraste com as moléculas dentro do líquido ou do sólido. A natureza da adesão é dependente: do arranjo atômico e das propriedades químicas dos substratos, da conformação molecular e constituição química do *primer* adesivo. Para se caracterizar as modificações ocorridas na interface substrato/*primer*, durante o processo de adesão, são utilizados alguns conceitos da Físico-Química de superfícies tais como: ângulo de contato, energia interfacial, energia superficial livre, ligações intermoleculares, tensão superficial, molhabilidade e trabalho de adesão [2].

Por outro lado, em muitas aplicações na

¹Doutor em Ciências, Centro Universitário ENIAC, Guarulhos, Brasil, e-mail: jose.salgueiro@eniac.edu.br

²Doutor em Ciências, Centro Universitário ENIAC, Guarulhos, Brasil, e-mail: jose.humberto@eniac.edu.br

³Doutor em Ciências, Centro Universitário ENIAC, Guarulhos, Brasil, e-mail: thiago.alexandre@eniac.edu.br

construção civil, se requer a utilização de um *primer* adesivo uretânico ou epoxídico, neste artigo o *primer* utilizado é uretânico, para propiciar uma interface de adesão entre o substrato, em concreto e uma argamassa ou impermeabilizante de natureza polimérica [3]. Desta forma, neste artigo, os parâmetros de interface concreto/*primer*, tais como: ângulo de contato, tensão superficial e trabalho de adesão, parâmetros estes determinam as condições de adesão, serão medidos através de métodos experimentais simples.

II. REFERENCIAL TEÓRICO

As ligações químicas interfaciais na adesão química podem ser classificadas em duas classes principais de ligações: primárias e secundárias. Estas ligações podem ser pela magnitude de suas intensidades, sendo que as ligações primárias, conhecidas como químicas, são mais intensas do que as ligações secundárias, conhecidas como físicas ou intermoleculares, conforme pode-se observar na Tabela 1[4].

Tabela 1 – Classificação das ligações químicas de acordo com a energia de ligação.

Ligação	Tipo de Força	Magnitude(kJ/mol)
Primárias: químicas	Covalente	100-1000
	Iônica	100-1000
Secundárias: físicas ou intermoleculares	íon-dipolo	1-70
	dipolo-dipolo	0,1-10
	dispersão ligação-H	0,1-2 10-40

Fonte: Revista Eletrônica UFSC – 2001.

Assim as ligações secundárias assumem importância na adesão de superfícies.

II.1 Físico-química de superfícies

As forças secundárias ou intermoleculares explicam os fenômenos de adesão interfacial, tais como molhabilidade, tensão superficial de líquidos, energia superficial de sólidos, ângulo de contato, e trabalho de adesão, conforme explicações nos itens que se seguem [4].

II.1.1 Tensão superficial

Devido às fortes interações intermoleculares, a água apresenta algumas propriedades, que propiciam insetos, por exemplo, andar sobre ela, ou mesmo uma

lâmina de barbear, colocada horizontalmente, também flutuará. A explicação deste fenômeno encontra-se na tensão superficial da água, parecendo que o líquido tenha uma membrana elástica em sua superfície. Quase todos os líquidos apresentam essa propriedade, que faz com que as bolhas ou gotas apresentem uma forma esférica, devido à forte interação molecular das moléculas vizinhas dos líquidos, do que com do que com as moléculas do ar, na interface. Esse desbalanço de forças intermoleculares faz com que estas moléculas, da superfície, sejam atraídas para o interior do líquido.

Para se remover essas moléculas da superfície é necessária uma certa quantidade mínima de energia - a tensão superficial. Para a água, isto corresponde a 72,75 m J/m², a 20°C. Líquidos orgânicos, como o benzeno ou o tolueno, apresentam valores menores de tensão superficial, já que suas interações intermoleculares são mais fracas [4].

As superfícies sólidas também possuem determinada energia livre interfacial, no entanto, para os sólidos, a resistência ao aumento da superfície não é devida unicamente à energia livre interfacial, mas inclui uma contribuição devida às forças elásticas presentes no sólido, desta forma o termo tensão superficial, com referência a sólidos, equivale à energia livre interfacial [1]. Assim neste artigo o termo “tensão superficial” é utilizado para líquidos (“*primer*” adesivo), e o termo “energia superficial livre”, será usado para superfícies sólidas (concreto).

Na interface líquido-sólido as interações que ocorrem apresentam importância decisiva em fenômenos diversos como a adesão, a lubrificação, a detergência, a catálise heterogênea, a corrosão e a pintura [1].

II.1.2 Molhabilidade e Trabalho de adesão.

A atração física de duas superfícies neutras, quando aproximadas, pode ser melhor compreendida considerando-se o molhabilidade de superfícies sólidas por líquidos. Para uma molhabilidade efetiva da superfície do concreto, o “*primer*” líquido deve recobrir toda a elevação e a depressão da superfície, deslocando todo o ar. A molhabilidade é expressa em

termos do trabalho de adesão termodinâmico (W_a), que representa a adesão física resultante de forças de dispersão intermoleculares altamente localizadas entre diferentes fases [2], ou seja:

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

Onde: γ_{SV} = Tensão superficial da interface sólido-vapor; γ_{LV} =Tensão superficial da interface líquido-vapor, γ_{SL} =Tensão superficial da interface sólido-líquido.

Para que ocorra uma boa molhabilidade é necessário que a energia superficial sólido/vapor (γ_{SV}) seja maior que a tensão superficial “primer”, (γ_{LV}). Esta energia livre adicional na interface entre duas fases condensadas é conhecida como *energia interfacial* [1].

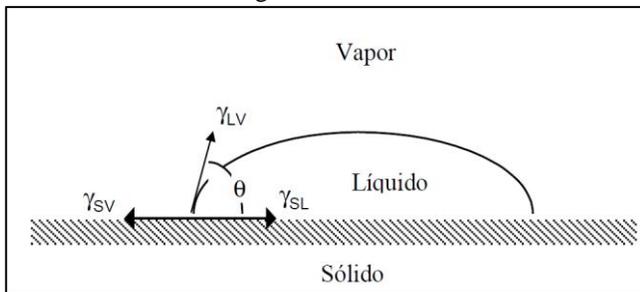
II.1.3 Ângulo de contato

Quando um líquido é colocado em uma superfície sólida, ou ele vai se espalhar ou vai formar uma gota. O ângulo formado no contato do líquido com a superfície sólida é denominado ângulo de contato, na Figura 1.

Este somatório de tensões é caracterizado como sendo a molhabilidade de um sólido por um líquido e é geralmente expresso pelo ângulo de contato θ , o qual é relacionado pela equação de Young, [1]:

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos\theta = 0 \quad (2)$$

Figura 1 - Tensões superficiais envolvidas na medida do ângulo de contato.



Fonte: Adamson, 1997.

As moléculas na superfície de um líquido ou um sólido são influenciadas por forças moleculares não balanceadas e, portanto, possuem energia adicional, em contraste com as moléculas dentro de um líquido ou sólido. Em líquidos, a tensão superficial

manifesta-se como uma força interna que tende a reduzir a área superficial a um mínimo. A superfície de um sólido, assim como a de um líquido, possui energia livre adicional. Mas, devido à ausência de mobilidade na superfície de sólidos esta energia livre não é diretamente observada, mas pode ser medida por métodos indiretos.

Termodinamicamente, a adesão é definida pela mudança de energia livre quando dois materiais entram em contato, ou seja, a mudança na energia livre superficial ΔG^S acompanhada de um pequeno deslocamento do líquido tal que a mudança da área de interface do sólido coberto seja ΔA , e não considerando a adsorção de vapor pela superfície é [1]:

$$\Delta G^S = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})\Delta A + \gamma_{LV} \cos(\theta - \Delta\theta) \Delta A \quad (3)$$

No equilíbrio tem-se:

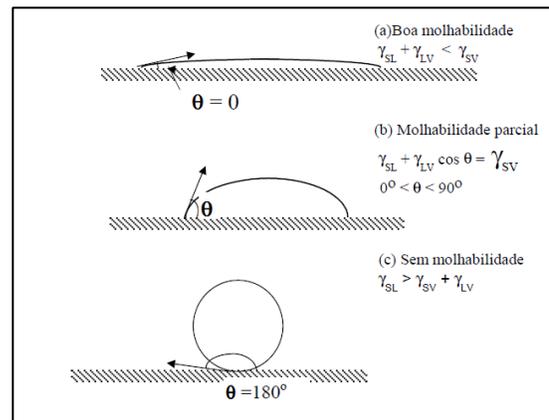
$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta G^S}{\Delta A} \cong 0 \quad (4)$$

Assim tem-se para o trabalho de adesão (W_a), a equação Young- Dupré [22]:

$$W_a = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \quad (5)$$

Observando-se a equação Young – Dupré, conclui-se que quanto menor for o ângulo de contato, maior será a molhabilidade do líquido no sólido, ou seja maior o trabalho de adesão, na Figura 2 pode-se observar a variação do ângulo de contato e a respectiva molhabilidade.

Figura 2 - Variação do ângulo de contato e o comportamento do Trabalho de Adesão.



Fonte: Adamson – 1997.

Na Figura 2, observa-se que para aproximadamente zero tem-se o máximo de molhabilidade, e a molhabilidade parcial, ocorre quando q está entre 0° até 90° , sendo que se o ângulo de contato está acima de 90° , tem-se a molhabilidade diminuindo até que no limite de 180° , tem-se a molhabilidade zero.

III. MÉTODOS

Para a medida do ângulo de contato, tensão superficial e cálculo do trabalho de adesão dos *primers*, utilizou-se métodos, que serão descritos nesta seção. Sendo assim, o “*primer*” obtido com Desmodur[®] E22 em solução com 70% de tolueno, foi denominado *primer 1* e o *primer 2* é o Desmodur[®] E22 puro. O Desmodur[®] E22, um pré polímero de uretano aromático, fabricado pela Bayer do Brasil [5].

Placas de concreto com um traço específico, foram utilizadas como substrato sólido onde o *primer* foi aplicado. de forma a se observar a molhabilidade do “*primer*” sobre o concreto.

III.1 Medida do ângulo de contato

O método consiste em gerar uma pequena gota sobre a superfície que se deseja estudar e observar o ângulo formado pela interface sólido-líquido-gás. Este ângulo é chamado de ângulo de contato e traz informações sobre a energia superficial do substrato sólido (Lei de Young) [1].

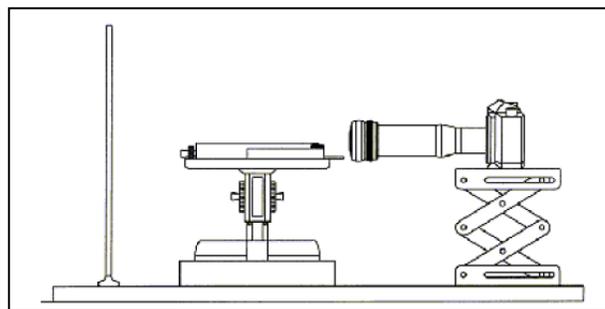
A análise de forma da gota é uma maneira simples de se medir ângulos de contato, o que permite a determinação da energia superficial. Os principais pressupostos são:

- A gota é simétrica em relação um eixo vertical central, desta forma não importa a direção pela qual se observa a gota [1].
- A tensão interfacial e a gravidade são as únicas forças atuando na moldagem da forma da gota [1].

Neste artigo, utilizou-se um método experimental de medida do ângulo de contato, que consiste em colocar uma gota de 100ml sobre uma superfície do concreto com auxílio de uma micro

seringa (Hamilton) com uma pressão constante. Logo em seguida, à incidência da gota sobre a amostra de concreto, esta é fotografada através de uma máquina fotográfica digital conforme o esquema mostrado na Figura 3. O procedimento é efetuado em uma sala refrigerada com temperatura constante de 25°C [4].

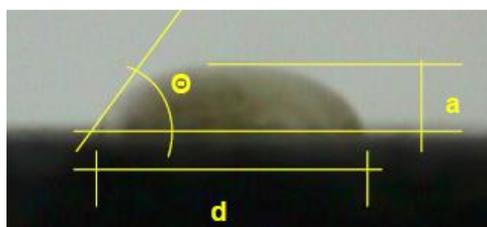
Figura 3 - Dispositivo utilizado para registro do ângulo de contato do “*primer*” adesivo na superfície.



Fonte: Lima – 2001

A foto é submetida a processamento digital para obtenção da largura e altura da gota (Figura 4) e o ângulo de contato é calculado pela equação 6 [4]:

Figura 4 - Foto de uma gota do “*primer*” adesivo sobre um corpo-de-prova de concreto com as medidas d e a utilizadas no cálculo do ângulo de contato.



Fonte: Lima, 2001.

$$\theta = 2 \cdot \arctg \left(\frac{2a}{d} \right) \quad (6)$$

Onde: θ é o ângulo de contato; “ a ” é a altura da gota; “ d ” é a sua largura ou diâmetro.

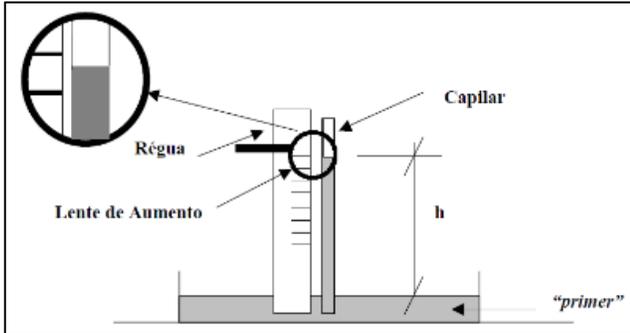
III.2 Medida da tensão superficial do “*primer*” adesivo

Para medir a tensão superficial do “*primer*” adesivo líquido utiliza-se o método do tubo capilar, onde mede-se a altura que o “*primer*” líquido ascende em um tubo capilar de 0,4 mm de diâmetro, e através da expressão (7), com o dispositivo esquematizado na Figura 5, é calculada a tensão superficial:

$$\frac{2\gamma}{R} = \Delta\rho g \quad (7)$$

Onde: γ = Tensão superficial, R= Raio do tubo capilar, $\Delta\rho$ =é a diferença entre as densidades do líquido e da fase gasosa, g =aceleração da gravidade 9,81 m/s².

Figura 5 - Esquema de dispositivo de medida da tensão superficial pelo método capilar



Fonte: Lima, 2001.

Assim obtidos o ângulo de contato (θ) e a tensão superficial (γ_{LV}), obtém-se o trabalho de adesão (W_a) através da expressão (8),

$$W_a = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \quad (8)$$

Onde: γ_{LV} é a tensão superficial líquido vapor e θ é o ângulo de contato.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram determinados os ângulos de contato e tensão superficial para os *primers* 1 e 2, sendo que o trabalho de adesão foi determinado somente para o *primer* 1.

IV.1 Determinação do ângulo de contato θ .

O ângulo de contato é determinado para os *primers* 1 e 2 pela equação (6) [3]. Os dados para a equação, são obtidos diretamente das fotos das figuras 6 e 7, medindo-se digitalmente as dimensões de a e d. Observando-se a Figura 6, obtém-se para o *primer* 1 as seguintes dimensões:

a= 0,68 cm e d=5,25 cm,

Assim aplicando-se a expressão (6) tem-se:

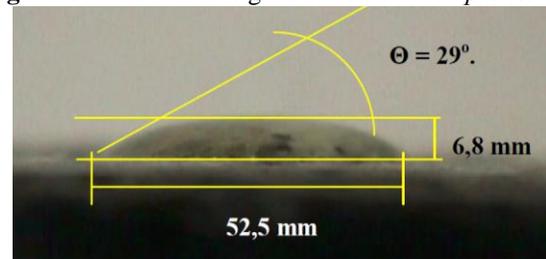
$$\theta = 2 \arctan(2 \cdot 0,68/5,25) = 0,5070 \text{ rad ou } \theta=29,00^\circ$$

Observando-se a Figura 7, obtém-se para o *primer* 2 as seguintes dimensões a= 1,14 cm e d=

4,22 cm, da mesma forma, aplicando-se a expressão 6 tem-se:

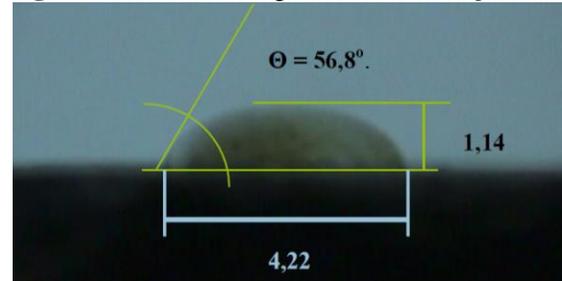
$$\theta = 2 \arctan(2 \cdot 1,14/5,25) = 0,9907 \text{ rad ou } \theta=56,80^\circ$$

Figura 6 - Medida do ângulo de contato do "*primer*" 1.



Fonte: Lima, 2001.

Figura 7 - Medida do ângulo de contato do *primer* 2



Fonte: Lima, 2001.

Os resultados obtidos para os ângulos de contato são mostrados na tabela 2.

Tabela 2 - Cálculo do ângulo de contato do *Primer* 1 e 2

Primer	a (cm)	d (cm)	θ (rad)	θ ($^\circ$)
1	0,68	5,25	0,5070	29,00
2	1,14	4,22	0,9907	56,80

Fonte: Adaptado de Lima, 2001.

O ângulo de contato do *primer* 1, formulado com 70% de tolueno, é menor que o ângulo de contato do *primer* 2, conforme observa-se na tabela 2, indicando, portanto, uma molhabilidade maior que a do *primer* 2, o que contribui para uma melhor adesão. Um bom adesivo deve ter boa molhabilidade, resistência mecânica e flexibilidade [2].

IV.2 Medida da tensão superficial do "*primer*" adesivo.

Para medir a tensão superficial do "*primer*" adesivo líquido utiliza-se o método do tubo capilar, onde mede-se a altura que o primer líquido sobe em um tubo capilar de 0,4mm de diâmetro (expressão 8) [1].

$$\frac{2\gamma_{LV}}{R} = \Delta\rho gh \quad (8)$$

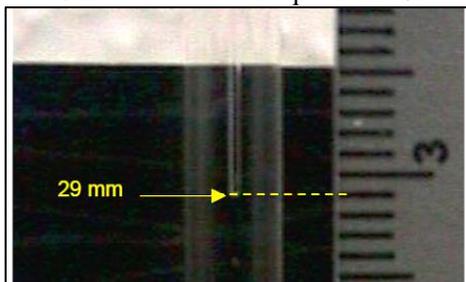
No que implica na expressão:

$$\gamma_{LV} = \frac{\Delta\rho ghR}{2} \quad (9)$$

Através do dispositivo esquematizado na figura 5, obtém-se a altura h , que o líquido irá subir no tubo capilar, conforme é mostrado na Figura 7.

Os valores de densidade do *primer 1*, *primer 2* e tolueno obtidos na literatura, encontram-se na Tabela 3, a seguir, sendo que a densidade do *primer 1*, foi estabelecida pela formulação do primer.

Figura 7 - Foto “primer” líquido D22 7030 no ponto de equilíbrio após a ascensão do mesmo no tubo capilar de 0,4 mm. Observar a linha do líquido em 29 mm.



Fonte: Adaptado Lima - 2001

Tabela 3 - Densidades do *primer 1*, *primer 2* e tolueno.

Componente	Densidade (kg/m ³)
Primer 1	930,83*
Primer 2	1080,00 [5]
Tolueno	0,8669 [6]

Fonte: Autor - 2018

* Densidade calculada através da expressão 10:

$$\rho_{P1} = 0,70 \cdot \rho_{Tolueno} + 0,30 \cdot \rho_{P2} \quad (10)$$

Substituindo-se o valor de h , obtido no ensaio de capilar, o valor do raio do capilar, e a densidade do primer 1, na expressão (9) tem-se, para *primer 1*:

$$\gamma_{LV} = \frac{980,83 \times 9,81 \times 29 \times 10^{-3} \times 0,2 \times 10^{-3}}{2} = 28 \text{ mN/m}$$

Para o primer 2, a literatura apresenta para um pré-polímero adesivo de uretano com MDI e teor de NCO 7% +/-1 o valor para tensão superficial $\gamma_{LV} = 38,7 \text{ mN/m}$ [7]. Este valor será utilizado para o cálculo do trabalho de adesão, pois não foi realizado o ensaio de capilar para o primer 2.

IV.3 Cálculo do trabalho de adesão (W_a)

Aplicando-se a equação (5), para o cálculo do trabalho de adesão e substituindo-se os valores

encontrados para o ângulo de contato e tensão superficial para os primers 1 e 2 tem-se:

$$\begin{array}{ll} \text{Primer 1} & \text{Primer 2} \\ W_a = 52,52 \frac{\text{mN}}{\text{m}} & W_a = 60 \frac{\text{mN}}{\text{m}} \end{array}$$

V. CONCLUSÕES

A determinação da tensão superficial do “primer” líquido, por meio de dispositivos simples e de baixo custo conseguiu-se determinar, com relativa precisão, a tensão superficial para o *primer 1* e o ângulo de contato dos “primers”, para o substrato de concreto. Desta forma, conseguiu-se determinar a molhabilidade do “primer” e quantidade correta de solvente para aumentar a molhabilidade e, portanto, a adesão. A utilização dos dispositivos simples e de baixo custo para determinação de propriedades importantes na físico química de superfícies, foi demonstrada neste trabalho, sendo que o aperfeiçoamento destes dispositivos pode levar a uma maior precisão, principalmente no tratamento digital das fotos obtidas.

VI. REFERÊNCIAS

- [1] ADAMSON, A.W. Physical Chemistry of Surfaces. Interscience. Nova York, N.Y. 3ª.Ed. 1997.
- [2] GALEMBECK, F., GANDUR, M.C., Adesão de Superfícies, Curso Aberto ABPol, São Paulo, 1995.
- [3] Lima, J.E.S. Dissertação de Mestrado: Estudo e desenvolvimento de argamassa elastomérica com base uretânica. Instituto Tecnológico de Aeronáutica: SJC: 2001.
- [4] Revista eletrônica do Departamento de Química – UFSC. Forças Intermoleculares. Ano 2, No.44, Florianópolis, 2001.
- [5] Boletim Técnico Desmodur E22. Ed. Bayer A.G: S.Paulo, 2000.
- [6] VERNERET, H. Solventes industriais. Propriedades e aplicações. Toledo Assessoria Técnica e Editorial Ltda. S.Paulo, 1984.
- [7] RUSS SMITH. Surface Energy Data for PUR: Polyurethanes. 2017. ACCU DYNE TEST™. Disponível em: <<https://www.accudynetest.com/polyurethanes>>. Acesso em: 4 dez. 2019.