

# Esboço de uma Teoria dos Adesivos

Eng<sup>o</sup> Marcelo Iliescu

[www.iliescu.com.br](http://www.iliescu.com.br)

[iliescu@iliescu.com.br](mailto:iliescu@iliescu.com.br)

# Apresentação

- Os adesivos são substâncias que permitem unir diferentes partes ou materiais, introduzindo novas funções e propriedades que dão ao conjunto final um valor maior que a simples soma dos seus componentes.
- Estes materiais são essenciais em diversas operações industriais, embora representem apenas um pequeno volume quando comparados com metais, vidro, madeira, papel, fibras, borrachas e plásticos que foram unidos pela sua ação.
- Assim, a sua presença é pouco notada. Na construção civil são utilizados na colagem de concreto novo sobre o antigo, em ambos pré-moldados, pavimentação sobre substrato de diversos materiais, aplicação de tintas, cerâmicas, fabricação de móveis, carpetes, revestimentos de fórmicas e laminados, entre outros.
- Conseqüentemente, é enorme o impacto destes materiais na economia industrial, tanto em termos de variedade de usos como na economia resultante do seu emprego.

# Conceitos Preliminares

- Aplicação dos Adesivos;
- Tipos de Adesivos;
- Processo de Polimerização;
- As questões da Umidade

# Aplicação dos Adesivos

- O emprego de adesivos permite uma redução considerável no tempo ou custo de montagem em comparação a outros processos de produção como a soldagem de metais, a tecelagem com fios ou ainda, a junção mecânica com rebites, parafusos e pregos.
- Outra vantagem importante do uso de adesivos é a distribuição da tensão sobre uma área maior, tornando possível a obtenção de montagens mais leves e resistentes que as obtidas por encaixe mecânico. Por exemplo: painéis, estrutura de móveis, pavimentação, compósitos de poliéster e epóxi com fibras de vidro e de carbono.
- Além disto, materiais particulados ou com pequenas dimensões, tais como fibras e partículas, somente podem ser unidos por meio de adesivos. Esta aplicação pode ser encontrada em filmes laminados, plásticos, folhas de alumínio, compósitos de fibras de vidro, lixas, compósitos reforçados com fibras poliméricas de vidro e aço, entre outros.

# Tipos de Adesivos

- Os adesivos podem ser classificados de várias formas:
  - modo de aplicação e cura,
  - composição química,
  - tipos de superfícies às quais aderem,
  - produtos finais e custo.
- Os polímeros que compõem um adesivo podem formar estruturas termoplásticas ou termofixas.
  - termoplásticos: os adesivos à base de amido e derivados, os celulósicos, os vinílicos, os asfaltos e alguns acrílicos;
  - termofixos: os adesivos fenólicos, os epoxídicos, os poliuretanos, as borrachas vulcanizadas, os anaeróbicos e os poliéteres insaturados.

# Processo de Polimerização

- (1) reação de condensação com formação de subproduto, que inclui as resinas fenólicas e amínicas, entre outros;
- (2) reação de adição sem formação de subproduto, que inclui poliéteres, epóxis, poliuretanos, cianoacrilatos, entre outros;
- Os adesivos do grupo (1) requerem o emprego de pressão na etapa de adesão para eliminar os problemas causados pela formação de subproduto.
- Os adesivos do grupo (2) podem ser curados apenas com a pressão de contato e, portanto, são especialmente vantajosos na manufatura de produtos que não podem ser preparados em prensas.
- A maioria dos adesivos curados à temperatura ambiente é vendida como dois componentes, em duas embalagens que devem ser misturados e utilizados imediatamente após a mistura.
- A mistura de preparo dos adesivos bi componentes pode resultar em diferentes resultados de adesão, dependendo da experiência do aplicador. Além disso, a mistura que não for utilizada no tempo adequado será desperdiçada.

# Umidade

- Os adesivos sensíveis à umidade ou ativados por ela, polimerizam quando expostos à umidade do ar durante a aplicação. São, portanto, monocomponentes e apresentados em uma única embalagem. Estes adesivos são bastante estáveis, desde que mantidos em embalagens bem fechadas que impeçam a entrada de ar.
- Os principais tipos de adesivos sensíveis à umidade são:
  - cianoacrilatos, que polimerizam espontaneamente em presença de catalisador básico e cuja cura ocorre em poucos segundos;
  - resinas epoxídicas formuladas com cetiminas, que liberam aminas em presença de umidade;
  - poliéteres insaturados formulados com peróxido de bário, que produzem peróxido de hidrogênio na presença de umidade;
  - silicones, que são curados em presença de umidade pelo bloqueio dos grupos hidroxilas terminais através de grupos hidrolisáveis acetato, por isso apresentando o odor característico de ácido acético, logo após a aplicação.

# Novos Adesivos

- O uso extensivo de adesivos, colas e selantes na indústria e na construção civil requer novas formulações com maior estabilidade e melhores propriedades físicas e mecânicas. Além disto, também exige que sejam de fácil aplicação, tornando o custo de montagem menor e o produto final mais competitivo.
- As principais tendências de desenvolvimento de adesivos procuram obter:
  - a síntese de novos polímeros formulados em componente único com alta resistência térmica;
  - adesivos para substratos oleosos à base d'água e que sejam condutores;
  - adesivos com menor toxidez, que não causem danos à saúde das pessoas ou ao meio-ambiente e que substituam os adesivos que empregam compostos aminas, isocianatos e formaldeídos;
  - adesivos resistentes à umidade e ao ataque químico que possam ser usados como selantes industriais.



# Teorias da Adesão - Introdução

- Há diversas abordagens teóricas sobre a adesão. Cada uma delas aplica-se a diversas questões levantadas pelos casos particulares e refletem as competências de seus pesquisadores.
- Entretanto, não há alguma delas que possa, isoladamente, responder às questões colocadas pela realidade da adesão. O conhecimento destas abordagens permitirá que se tenha a compreensão do modo pelo qual um adesivo adere e porque, eventualmente, ele falha.

# Forças de Adesão e Coesão

- Chama-se de força de adesão aquela que mantém juntos dois materiais por suas superfícies de contato.
- Chama-se de força de coesão aquela que mantém íntegro um único material, respondendo pela posição adjacente de suas moléculas.
- Ambas são responsáveis das forças existentes entre átomos e moléculas dos materiais. A porção positiva da molécula atrai a porção negativa de outra molécula e quanto mais forem potentes estas forças, mais difícil será libertar estas moléculas.
- Eventualmente, deve-se aplicar um primer para melhoria das condições do substrato ou para protegê-lo enquanto não são aplicados o adesivo e/ou o selante.

# Forças de Adesão e Coesão

- As forças são as que se seguem:
  1. Forças de van der Waals (adsorção física);
  2. Forças de ligação por Hidrogênio, também conhecida como Ponte de Hidrogênio (atração polar forte);
  3. Forças iônicas e
  4. Forças covalentes.

# Forças e respectivas energias de ligação

Type of force	Source of force	Bond energy (KJ/mol)	Description
Primary or Short Range Forces	Covalent forces	60–700	Diamond or cross-linked polymers. Highly directional.
	Ionic or electrostatic	600–1000	Crystals. Less directional than covalent.
	Metallic	100–350	Forces in welded joints.
Secondary or van der Waals Forces	Dispersion	0.1–40	Arise from interactions between temporary dipoles. Accounts for 75–100% of molecular cohesion. Forces fall off as the 6th power of the distance.
	Polar	4–20	Arise from the interactions of permanent dipoles. Decrease with the 3rd power of the distance.
	Hydrogen bonding	Up to 40	Results from sharing of proton between two atoms possessing lone pairs of electrons. Longer range than most polar and dispersion bonds.

# Ligação Eletrovalente

- Um átomo adquire estabilidade quando possui 8 elétrons na camada mais externa, exceção ao Hélio que possui 2;
- Com um número de elétrons diferente de 8, o átomo pode:
  1. Perder elétrons, tornando-se íon positivo ou cátion ou catodo e o diâmetro do átomo diminui;
  2. Ganhar elétrons, tornando-se íon negativo ou ânion ou anodo e o diâmetro do átomo aumenta.
- Por exemplo, entre o sódio sólido e o cloro gasoso, ambos os íons atraem-se, pois possuem cargas opostas e surge entre seus átomos uma ligação iônica ou eletrovalente. As forças que aí surgem são de caráter eletrostático.

# Ligação Covalente

- É a que ocorre nas substâncias moleculares. Nesta ligação, um ou mais pares de elétrons com spins opostos tornam-se comuns aos átomos que se ligam.
- Spin é a denominação que se dá ao movimento de auto-rotação do elétron, além da rotação dele em relação ao núcleo. Caso gire na mesma direção chama-se spin paralelo. Caso contrário é o spin anti-paralelo.
- O emparelhamento de elétrons com spins que giram em sentidos opostos gera estabilidade às moléculas.
- Átomos tendem a compartilhar elétrons, de modo que suas camadas eletrônicas externas sejam preenchidas e eles adquiram uma distribuição eletrônica mais estável.

# Ligação Polar

- Denomina-se eletronegatividade à tendência do átomo em atrair elétrons para sua camada eletrônica. De um modo geral, quanto mais elétrons periféricos e quanto menor o átomo, mais eletronegativo será.
- Quando se ligam 2 átomos de  $\neq$  eletronegatividades, o núcleo do átomo mais eletronegativo atrairá mais elétrons. Esta é a ligação polar.
- Chamar-se-á fraca ou fortemente polar conforme a razão das eletronegatividades situe-se em torno do valor 1,7.

# Ligação (ou Ponte) de Hidrogênio

- São ligações entre moléculas polares onde um dos pólos é o hidrogênio.
- A característica dominante nas pontes de hidrogênio é que elas aumentam as forças de coesão entre as moléculas.



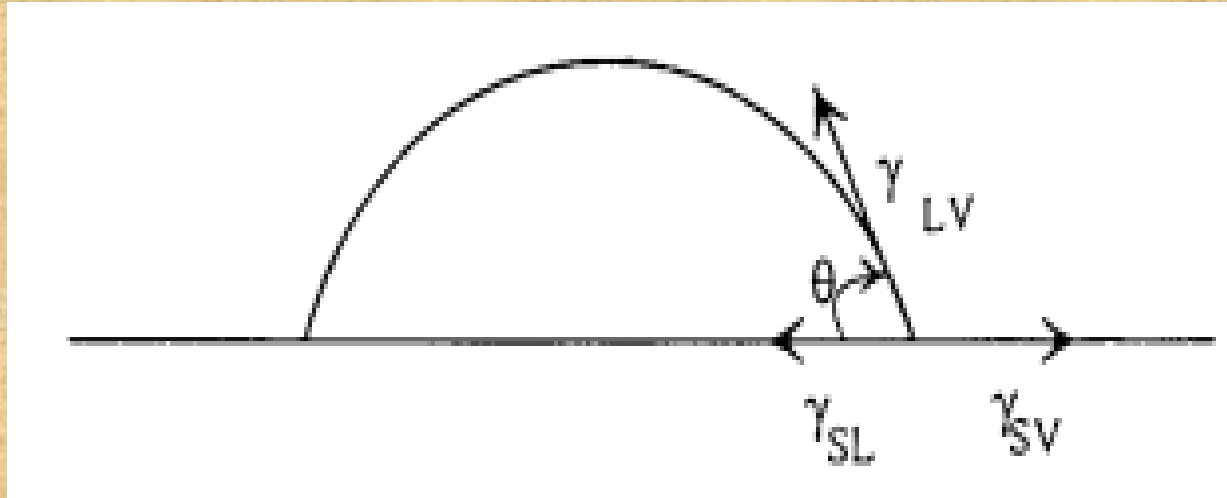
# Ligação de van der Waals

- Segundo van der Waals, à medida que os átomos vão sendo “aglomerados”, eles não apresentarão seus elétrons distribuídos simetricamente a todo instante. O deslocamento de certos elétrons num átomo já causa uma pequena polarização.
- Estes átomos já “deformados” eletricamente causam induções elétricas em seus vizinhos.
- As forças que unem os átomos através destas polarizações induzidas são chamadas de forças de van der Waals, que são as mais fracas entre todas as forças de ligações entre átomos.

# Tensão superficial

- As forças atuando na ligação de um adesivo e seu substrato ou mantendo a coesão de um selante podem ser mensuradas pelo esforço necessário a separar os dois materiais ou fracionar um único.
- A tensão superficial é um efeito que ocorre na camada superficial de um líquido que leva sua superfície a se comportar como uma membrana elástica.
- As moléculas situadas no interior de um líquido são atraídas em todas as direções pelas moléculas vizinhas e, por isso, a resultante das forças que atuam sobre cada molécula é praticamente nula.
- As moléculas da superfície do líquido, entretanto, sofrem apenas atração lateral e inferior. Esta força para o lado e para baixo cria a tensão na superfície, que faz a mesma comportar-se como uma película elástica.
- No croquis a seguir, vemos uma gota de um líquido com seu ângulo de contato e os componentes de sua superfície de energia livre ou de tensão superficial correspondente ao menor consumo de energia.

# Tensão superficial



# Teoria da Adesão por Adsorção

- A adesão por adsorção resulta da relação das tensões superficiais dos dois corpos em contato. Esta força ocorre entre as moléculas distantes menos de 5 angstroms.
- O processo ocorre quando há um contato íntimo, molécula a molécula entre os dois corpos e, é claro, a tensão superficial do adesivo e sua viscosidade devem ser as mais baixas possível. Dizemos que o adesivo flui.
- Quando, ao contrário, o adesivo não é tão fluido e forma uma ponte por sobre uma reentrância da superfície do substrato, então dizemos que não houve adesão completa.

# Teoria da Adesão por Adsorção



Adhesive about to spread over point X.



Good wetting. Adherend at point X contacting adhesive.



Poor wetting. Air trapped between adherend and adhesive at point X.

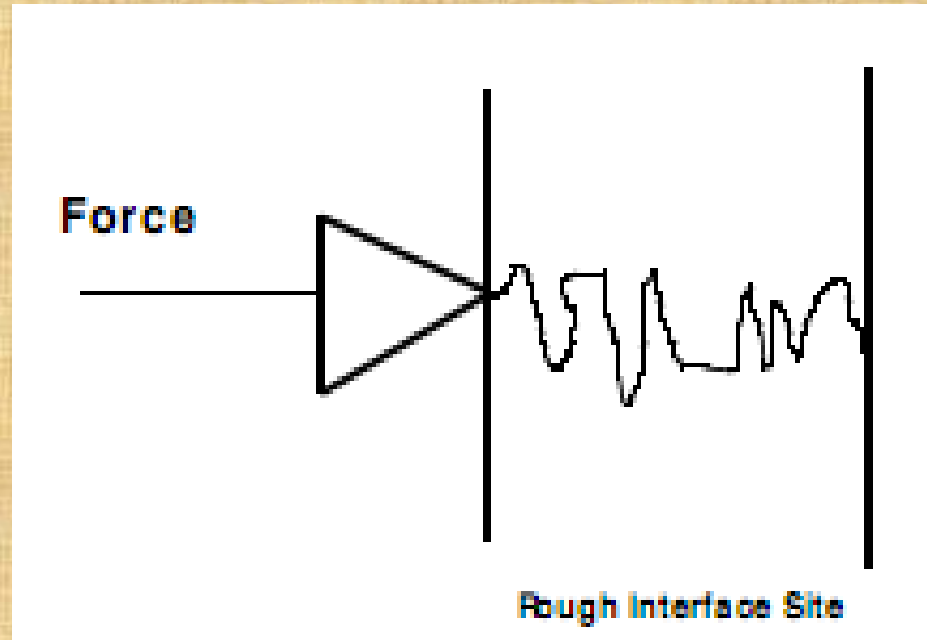
Air bubble or solvent.

Figure 2.6 An illustration of good and poor wetting by an adhesive spreading over a surface.<sup>9</sup>

# Teoria da Adesão Mecânica

- A superfície do substrato nunca é perfeitamente lisa. Ao contrário, ela é rugosa e repleta de pequenas cavidades e minúsculos montículos.
- Para o desenvolvimento destas forças, é necessário o perfeito enchimento destas cavidades e que os pequenos montes sejam perfeitamente envolvidos pelo adesivo. Novamente, a baixíssima fluidez é indispensável para que todo o ar seja expulso e em seu lugar exista, agora, adesivo.
- Para esta teoria, substratos com maiores áreas de contato, aderem melhor. Ao se esforçarem as superfícies ao cisalhamento, o endentado resultante reage, mantendo unidos, substrato e adesivo.

# Teoria da Adesão Mecânica



# Etapas da vida de um adesivo

1. Aplicação e espalhamento;
2. Cura e endurecimento;
3. Vida em serviço.

O grau de adesão interfacial é fortemente influenciado pelos itens 1 e 2.

Já os estágios 2 e 3 determinam o grau de coesão.

Todos os estágios influenciam a performance dos adesivos e dos selantes.



# Definição da Abiquim

- **ADESÃO:** É a capacidade de umectação e afinidade de um adesivo ou selante a um ou mais substratos. A força de adesão está baseada nas forças de atração entre as moléculas do adesivo ou selante e das superfícies a serem coladas.
- **COESÃO:** É a própria resistência interna oferecida a esforços do adesivo ou selante. Quanto mais forte forem as forças intermoleculares do adesivo, maior a coesão e conseqüentemente a resistência ao descolamento.
- **VISCOSIDADE:** É a resistência oferecida pelo adesivo ou selante ao escoar ou fluir. A viscosidade de um adesivo depende basicamente da sua natureza química, da agitação antes de seu uso e da temperatura em que está sendo aplicado.
- **TEMPO ABERTO:** É o máximo intervalo de tempo que se pode aguardar, desde a aplicação do adesivo ou selante e ainda obter uma boa colagem. Dependerá do tipo de adesivo, da natureza dos substratos e das condições ambientais.

# Definição da Abiquim

- **CURA:** Processo físico-químico pelo qual o adesivo ou selante sofre aumento em sua coesão interna. A cura de um adesivo pode se dar através de processos físicos, químicos ou ambos.
- **TEMPO DE CURA:** É o tempo necessário para que o adesivo ou selante alcance sua máxima coesão interna, ou seja, a sua cura completa. Dependerá da natureza do adesivo, da sua interação com os substratos e das condições ambientais.
- **PEGA OU TACK:** É a força de adesão inicial que se pode sentir na virtual ausência de pressão. Na prática, é a capacidade do adesivo ou selante em manter os substratos unidos de imediato, logo que postos em contato.
- **TEOR DE SÓLIDOS:** É a quantidade do extrato seco existente no adesivo ou selante.
- **RESISTÊNCIA À TEMPERATURA:** É a capacidade do adesivo ou selante em suportar esforços e manter a junta adesiva quando submetido a uma determinada temperatura. Dependerá da natureza do adesivo, de sua cura completa, do tipo e intensidade de esforços aplicados à junta adesiva.

# Definição da Abiquim

- **ESTABILIDADE TÉRMICA:** É a capacidade do adesivo ou selante em manter suas propriedades inalteradas quando submetido a uma determinada temperatura ao longo do tempo.
- **POT LIFE:** É o tempo máximo que um adesivo ou selante de reação química pode aguardar para ser aplicado antes que sua cura alcance tal desenvolvimento que impeça a perfeita umectação dos substratos.
- **VIDA ÚTIL:** É o tempo máximo que um adesivo ou selante pode ser estocado dentro de sua embalagem original, preservando todas as suas propriedades.

# Funções dos Selantes

- Selantes são utilizados como barreira de proteção contra sujeiras, poeiras, umidade e acesso de líquidos e gases;
- Podem também ser usados para reduzir vibrações e ruídos.
- Completam a função de juntas, unindo as partes, de forma flexível;
- Devem possuir resistência à tração e à compressão com alongamento compatível com o módulo de deformação. Além disso, deve possuir resistência à fadiga e ao rasgo;
- Devem se manter aderidos às faces da junta e coesos.

# Vantagens dos Selantes

- 1. Fornece grande área.
- 2. Proporciona excelente resistência à fadiga.
- 3. Reduz a vibração e absorve o choque.
- 4. Minimiza ou impede corrosão entre metais diferentes.
- 5. Une todas as formas e espessuras.
- 6. Fornece contornos suaves.
- 7. Sela articulações.
- 8. Junta-se qualquer combinação de materiais.
- 9. Muitas vezes, menos dispendioso e mais rápido do que fixação mecânica.
- 10. Calor, se necessário, é insuficiente para afetar peças de metal.
- 11. Fornece atraente relação de força x peso

# Desvantagens dos Selantes

- 1. As superfícies devem ser cuidadosamente limpas.
- 2. Longos tempos de cura podem ser necessários.
- 3. Limitação superior temperatura de funcionamento.
- 4. Pode ser necessário aquecimento e pressão.
- 5. Peças e acessórios podem ser necessários.
- 6. Controle de processo rígido, normalmente necessário.
- 7. Inspeção difícil de produtos acabados.
- 8. Vida útil depende do ambiente.
- 9. Considerações sobre meio ambiente, saúde e segurança são necessárias.
- 10. Treinamento especial, por vezes necessário.

# Adesão como método prático

- Materiais diferentes combinações de metais, borrachas, plásticos, espuma, tecidos, madeira, cerâmica, vidro, etc.
- Materiais diferentes que constituem um par de corrosão
- Materiais sensíveis ao calor: termoplásticos, magnéticos, de vidro, etc.
- Estruturas laminadas: construção em sanduíche.
- Estruturas reforçadas: Reforços para painéis de parede, caixas e recipientes,
- Aplicações estruturais e civis.
- Inserções ligados: Plugs, tachas, rebites, eixos concêntricos, tubos,
- Construção da estrutura.
- Componentes frágeis: Instrumentação, filmes finos e folhas, componentes microeletrônicos e outros onde localização precisa de partes é necessária
- Temporário de fixação: intenção é desmontar o vínculo mais tarde,
- Fitas sensíveis, adesivos de posicionamento e localização de partes, em vez de gabaritos, antes da montagem por outros meios

# Check-list para seleção dos Selantes

- Movimento requerido para as juntas
- Mínima dimensão da junta
- Resistências necessárias
- Ambiente químico
- Temperaturas de serviço e no momento da instalação
- Demais características de tempo, tais como insolação, ventos e chuva
- Longevidade
- Custo inicial e de manutenção



# Check-list para seleção dos Selantes

- Fungicidas
- Resistência à radiação
- Isolamento ou condutividade
- Cor
- Resistência à intrusão e/ou abrasão
- Velocidade de cura
- Imersão em água: baixas temperaturas ou fluxo constante
- Acesso à junta
- Aplicação de primers
- Limpeza do substrato
- Umidade requerida

# Resistência de colagem do adesivo

Depende das seguintes propriedades:

1. Adesão do adesivo ao material do substrato;
2. Coesão do adesivo;
3. Coesão do material do substrato;

Como numa corrente, o adesivo será tão forte quanto a mais fraca de suas partes componentes.

- **Resistência à tração e alongamento** – Em geral, é maior que a do substrato. Os alongamentos demonstram flexibilidade do adesivo e sua capacidade de movimento;
- **Resistência à compressão** – Em geral, é semelhante à do substrato;
- **Resistência ao cisalhamento** – É determinada pela "slant-shear tests" da ASTM C882;
- **Resistência à flexão** – É uma indicação da rigidez do adesivo;

# Resistência de colagem do adesivo

- **Módulo de elasticidade** – É a medida quantitativa da rigidez do adesivo e é afetado pela temperatura. Os valores são significativamente menores que os do C, o que permite maior flexibilidade no reparo e melhor adaptação ao fissuramento;
- **Resistência à fluência** – Para tensões constantes, cada adesivo deforma-se com características próprias. Os adesivos termoplásticos não podem ser utilizados sob carga constante pois escoam com facilidade, diferente dos termofixos com alta resistência ao “creep”;
- **Coefficiente de expansão térmica** – Em geral, é superior ao do C, de 2 a 10 vezes. Esta questão deve ser examinada, pois a diferença de coeficientes produz tensões, às vezes elevadas, no C;
- **Resistência química e à da água** – Analisadas por imersão nos meios;

# Resistência de colagem do adesivo

- **Permeabilidade** – Em caso de utilização de adesivos impermeáveis, deve-se tomar cuidado com a difusão da umidade entre o adesivo e o substrato;
- **Viscosidade** – Baixíssima é necessária para penetrar nas fissuras sem a utilização de bombas de injeção. No caso de substratos verticais ou substratos situados na face inferior de uma laje, devem ser utilizados adesivos tixotrópicos;
- **Sensibilidade à umidade durante a cura** – Se houver umidade, o adesivo deve ser insensível à ela;
- **Fissuras por  $\Delta\Theta$  no C** – Caso as fissuras não possam ser fechadas antes de sua aplicação, o adesivo deve ser escolhido de forma a resistir às tensões de abertura destas fissuras;

# Resistência de colagem do adesivo

- **Pot Life** – Adesivos que ganham resistência rapidamente podem ajudar a restaurar o trânsito ou são úteis quando há umidade ou o frio pode atrapalhar a cura. Entretanto, para aderir em longos comprimentos, é preferível um ganho mais lento;
- **Umidade** – em sua presença, alguns adesivos não curam. É necessário então, substituí-los;
- **Traço** – É conveniente dosar o adesivo ou o selante em partes iguais ou uma o dobro da outra ou, ainda, o quádruplo da outra. Em obra, é desagradável qualquer outro traço;

# Concreto como substrato

- Concreto é um substrato que, eventualmente, é difícil de aderir a ele. Os 4 fatores que contribuem são:
  1. É extremamente alcalino;
  2. Tem uma superfície frágil que deve ser tratada ou removida;
  3. Tende a fissurar em pouco tempo após ter sido formada;
  4. A principal dificuldade com a adesão é devida à presença da umidade que pode estar retida no concreto e pode, ainda, estar presente no C endurecido, advinda do meio ambiente.
- O substrato em C produz uma superfície que se altera durante sua cura e, também, durante a exposição ao meio ambiente. Esta superfície é dependente das condições de temperatura e da umidade durante a sua cura.
- O substrato em C deve estar livre de contaminantes, tais como restos de C, óleos, graxas e resíduos de compostos de cura. Todas as gotas de água devem ser removidas antes do adesivo ser aplicado.
- Adesivos normalmente usados no C devem ser formulados de tal forma que se curem em presença de umidade. Além disso, sua viscosidade deve permitir-lhe penetrar no C para desenvolver aderência.

# Normas e especificações de Adesivos e Selantes para substratos de C

- ACI:**
- 224.1 Causes, Evaluation and Repair of cracks in C structures
  - 503R Use of Epoxy compounds with C
    - 503.1 Standard specification of Bonding hardened C, Steel, Wood, Brick and other material to hardened C with a Multi-Component Epoxy Adhesive
    - 503.2 Standard specification for Bonding plastic C to Hardened C with a Multi-Component Epoxy Adhesive
- ASTM:**
- C192 Specification of making and curing C test specimens in the laboratory
  - C881 Specification of Epoxy Resin base Bonding systems for C
  - C882 Test method for Bond strength of Epoxy Resin systems used with C
  - C1042 Test method for Bond strength of Latex systems used with C
  - C1059 Specification of Latex Agents for Binding fresh to hardened C
  - E488 Test method for strength of Anchors in C and Masonry units