

José Ramalho

Introdução

Molhamento, espalhamento e capilaridade são fenômenos físicos relacionados ao comportamento dos materiais e suas propriedades em situações de interação.

No processo de união de distintos materiais chamado brasagem, estes fenômenos aparecem, sendo diretamente responsáveis pela ocorrência do processo em si.

Para o estudo destes fatores, é importante rever alguns conceitos de Física, para facilitar a correta compreensão.

Conceitos físicos

O comportamento de materiais interagindo-se em diferentes estados, é regido por leis da Física. Estas derivam das propriedades e características dos materiais. Algumas destas leis e propriedades são aqui apresentadas.

Tensão e energia superficial

O que os fenômenos de molhamento, espalhamento e capilaridade tem em comum, é que estão todos relacionados com a tensão de superfície dos materiais. Esta tensão pode ser explicada da seguinte forma: Em um sólido ou líquido, os átomos e moléculas estão em equilíbrio e encontram-se unidos através de forças de atração mútua. Em geral, estas forças existem em todas as direções dos átomos, o que nos leva a concluir que nas superfícies dos materiais, deverão existir forças que não se encontram na condição de equilíbrio, que resultam em uma tensão na superfície do material.

Existem diferentes maneiras de se comprovar esta tensão superficial. Uma delas pode ser por um experimento simples que se constitui de um quadrado de arame suspenso por cordas. Pendura-se este inicialmente em uma mola e mede-se a deformação. Posteriormente mergulha-se o quadrado em um líquido e faz-se retirada do mesmo, puxando-o com a mesma mola. Será constatado que, ao retirar o quadrado do líquido, o esforço de retirada será maior, o que pode ser comprovado pela maior deformação da mola. Esta diferença de esforços constatada, é atribuída a tensão superficial do líquido, que exerce um esforço a mais dificultando a retirada do quadrado de dentro do líquido. Este experimento pode ser visto na figura 1.

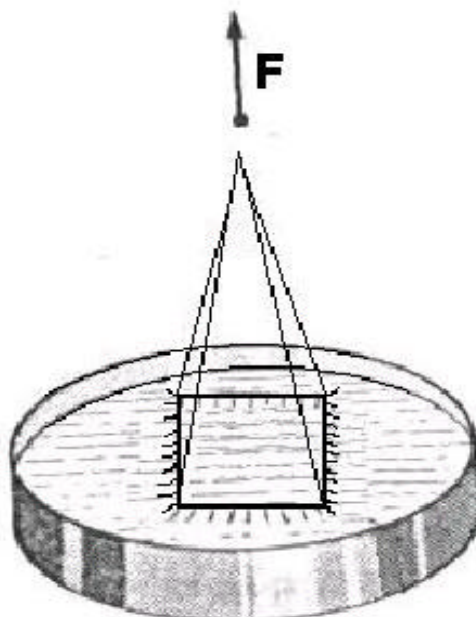


Figura 1

Considerando que dentro do quadrado de lado L se formará um filme de líquido, responsável pelo esforço adicional, e que ao aumentar-se a área deste quadrado, a área deste filme aumenta, pode-se correlacionar o aumento de área (L^2) com o aumento de esforço da seguinte maneira:

$$\text{Trabalho / Aumento da área} = F / 2L$$

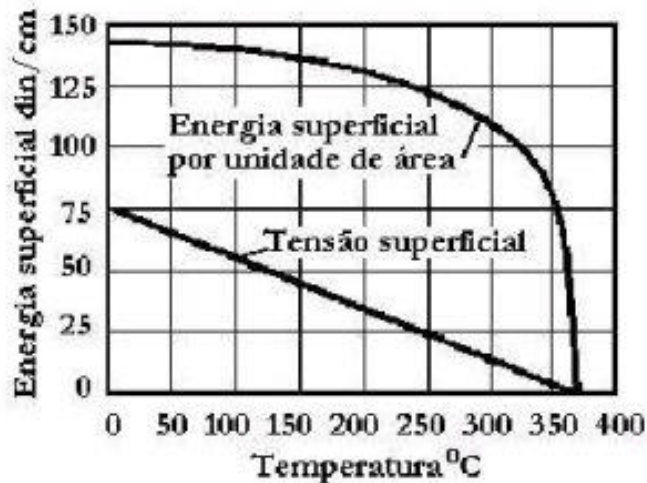
Entretanto, o trabalho realizado quando a área do filme é aumentada à temperatura constante, não é igual ao aumento de energia do filme porque, para manter a temperatura constante, seria necessário fornecer calor ao filme. O aumento de energia superficial do filme é igual a soma do trabalho realizado e do calor fornecido.

Assim, se U representar a energia de um filme superficial de área A , sua energia superficial por unidade de área U/A , será relacionada com a tensão superficial γ através da equação:

$$\frac{U}{A} = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT}$$

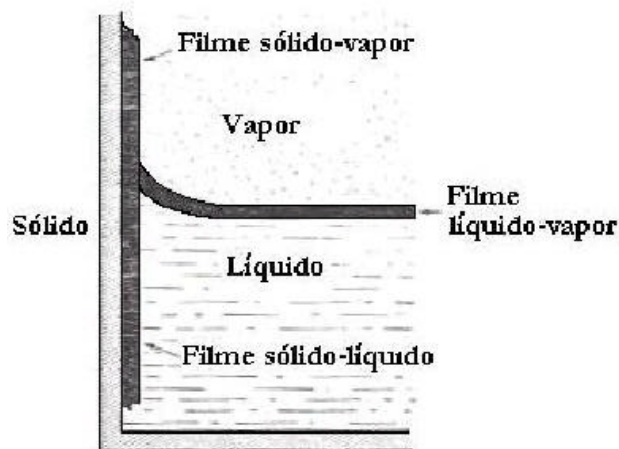
Onde T é a temperatura absoluta.

Como a tensão superficial decresce com o aumento da temperatura, dy/dT é então negativo e a energia superficial por unidade de área maior que a tensão superficial. O gráfico da energia superficial e da tensão superficial da água variando em função da temperatura, é mostrado na figura 2.



Ângulo de contato

As considerações apresentadas até aqui partem da premissa de contatos entre um líquido e um gás. Quando colocamos um líquido em um recipiente ou, limitado entre paredes, teremos novas formações de filmes superficiais nas interfaces. Estes filmes têm a espessura de apenas algumas moléculas e, associados a estes, existem diferentes tensões superficiais, como pode ser visto na figura 3.



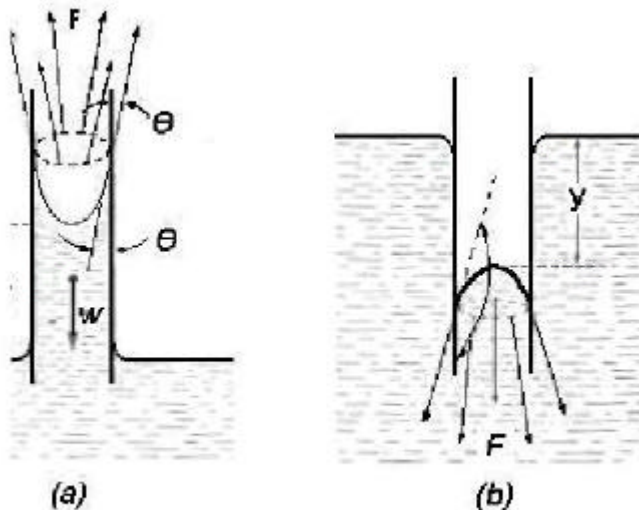
Na figura 3, podemos identificar a tensão superficial do filme sólido-líquido γ_{sl} , a tensão superficial sólido-vapor γ_{sv} , e a tensão superficial líquido-vapor γ_{lv} . A quarta força que aparece (A) é a atração entre a parte isolada e a parede, também conhecida como força adesiva.

Aplicando-se as condições de equilíbrio, teremos:

$$\Sigma F_x = \gamma_{lv} \text{sen } \theta - A = 0$$

$$\Sigma F_y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \text{cos } \theta = 0$$

de onde se deduz:



$$A = \gamma_{lv} \text{sen } \theta \quad \text{e} \quad \gamma_{lv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \text{cos } \theta$$

Determina-se assim o ângulo θ . Quando este se situar entre 0° e 90° , diz-se que o líquido molha a superfície do sólido, e entre 90° e 180° , considera-se que o líquido não molha o sólido.

Esta segunda equação é muito importante pois dela foi deduzida a conhecida equação de Young-Dupré:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \text{cos } \theta$$

Esta equação tem fundamental importância no estudo destes fenômenos e pode inclusive ser deduzida termodinamicamente.

Capilaridade

Quando confinamos um líquido entre as paredes de um tubo, ele se comporta subindo ou descendo através das paredes, atingindo uma altura normalmente diferente da altura do restante do líquido.

No caso do líquido que molha o tubo (θ menor que 90°), o líquido sobe até a altura de equilíbrio y . A força que faz o líquido subir pode ser calculada como mostrado a seguir:

$$F = 2\pi r \gamma_{lv} \cos \theta$$

onde: γ_{lv} é a tensão superficial líquido-vapor

A força para baixo pode ser calculada pelo peso da coluna de líquido formada, ou:

$$w = \rho g \pi r^2 y$$

onde:

ρ é a densidade do líquido

g é a força da gravidade

y altura da coluna

Como a coluna está em equilíbrio, igualando-se as equações anteriores, chega-se ao cálculo da altura máxima atingida pela coluna (y).

$$y = (2\gamma_{lv} \cos \theta) / (\rho g r)$$

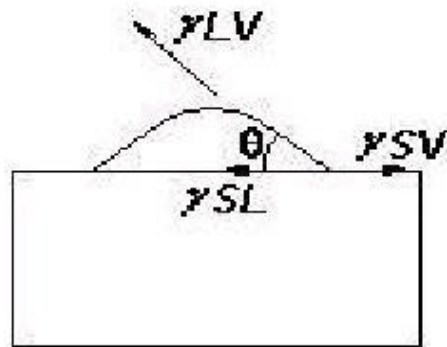
Como o termo y determina a “distância percorrida”, ou espaço, matematicamente podemos integrar a equação anterior (em relação à y) e determinarmos a velocidade de preenchimento da distância y . Este tratamento matemático é útil em estudos de brasagem, e é fortemente influenciado pela posição em que esta será realizada, pois quando se trabalha na posição horizontal, a gravidade é zero, o que anula os termos de segunda ordem.

Assim, a capilaridade é um comportamento que o líquido apresenta em determinadas condições onde, por ter uma energia superficial distinta da do tubo, atinge alturas diferente na coluna do líquido onde se encontra confinado.

Todo o tratamento matemático anterior considera a temperatura, pressão e concentração constantes. Uma aplicação simples e muito conhecida de todos nós faz exatamente o oposto: mantém todos os fatores constantes e varia a temperatura. O termômetro é o mais simples exemplo do fenômeno da capilaridade.

Molhamento

O molhamento é outro fenômeno que é correlacionado com a tensão e energia da superfície das interfaces do material. É um fenômeno de união metalúrgica, podendo ser ligação ou dissolução. Na figura 5 vemos as energias de superfícies envolvidas no sistema.



Estando o sistema em equilíbrio, podemos aplicar a equação de Young - Dupré e determinar o equilíbrio das forças. O incremento de área ΔA relaciona-se com a redução da energia livre de superfície, necessária para possibilitá-lo. Este aumento de área denomina-se trabalho da adesão T^a

$$T^a = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl}$$

O incremento de área ΔA causa a alteração na energia livre da superfície ΔG . Esta alteração ΔG pode ser calculada também aplicando a equação de Young-Dupré:

$$\Delta G = \Delta A(\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) + \Delta A \gamma_{lv} \cos(\theta - \Delta\theta)$$

A equação de Young-Dupré pode também ser deduzida termodinamicamente. Necessita-se para isto das superfícies divisoras, conhecidas como interfaces de Gibbs. Nestas interfaces, existem as transições contínuas para as propriedades extensivas.

Somente quando o volume é zero, a energia livre de Gibbs é igual a energia livre de Helmholtz. Esta energia é um potencial constante para temperatura e volumes constantes, e mostra a quantidade máxima de trabalho reversível possível de ser executado pelo sistema. Pode ser calculada por:

$$F = E - TS$$

Fazendo todo um tratamento matemático e aplicando-se considerações particulares de: assumir temperatura e volumes constantes durante o aumento de área ΔA , a superfície ser plana ou o mais próximo disto e admitindo que o número de moles permanece constante durante o incremento da área, vai se constatar que a área sólido-líquido aumentará, em detrimento da área sólido vapor, e assim, no equilíbrio, pode-se chegar novamente a equação de Young- Dupré a partir da energia livre de Helmholtz.

Todo o tratamento matemático não desenvolvido aqui por ser extenso, e as particularizações, acabam por criar limitações a aplicação da fórmula deduzida. Esta só é válida quando:

- a - não existir adsorção na interface do material
- b - em condições de equilíbrio termodinâmico
- c - os valores de γ forem obtidos distantes das linhas de contato

Assim, como dito no início, o molhamento está relacionado com as energias das interfaces, e este conhecimento de como determina-lo é muito importante quando se deseja: (a) aumenta-lo como nos casos produção de materiais para brasagem, ou (b) reduzi-lo, como na elaboração de produtos impermeáveis.

Espalhamento

Enquanto o molhamento é um processo termodinâmico, o espalhamento é cinético. Pode-se dizer que o molhamento é correlacionado ao ângulo θ , enquanto o espalhamento relaciona-se com o acréscimo da área projetada.

É possível abordar o fenômeno do espalhamento hidrodinâmica ou termodinamicamente. Do ponto de vista termodinâmico, o espalhamento acontece com a redução da energia livre de Helmholtz. O coeficiente de espalhamento de um líquido na superfície de um sólido é então definido como

$$S l/s = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv}$$

Assim para se consumir a interface SV necessita-se o mesmo trabalho que para criar as interfaces SL e LV. Como no equilíbrio a variação da energia de Helmholtz deve tender a zero, o coeficiente de espalhamento sendo positivo, será sempre maior que a soma de γ_{sl} e γ_{lv} . Já com o coeficiente de espalhamento sendo negativo, γ_{sv} , será menor que a soma de γ_{sl} e γ_{lv} .

A abordagem do fenômeno do espalhamento do ponto de vista hidrodinâmico, leva em consideração, normalmente, fluidos de alta viscosidade e sobre substratos não metálicos.

Para se estimar o espalhamento, diversos itens tem sido propostos. Uma forma interessante de verificar o espalhamento é com o índice de Pessel (WP) que correlaciona o diâmetro da gota com sua altura. A aplicação destes fatores na fórmula

$WP = [(D-h)/D].100$ gera um índice percentual que é classificado desde 60% (muito ruim) até > 90% (excelente).

Um exemplo da utilização dos fenômenos do espalhamento é o desenvolvimento de consumíveis para brasagem. A necessidade de estes terem ductilidade a quente, é exatamente devido a influência deste fenômeno.