

ESTUDO DO EFEITO DE CERAS EM ADESIVOS *HOTMELT*

Fernanda Zagato*, Ana Rita Morales

Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas-SP- Brasil;
f070863@dac.unicamp.br

Recibido: Octubre 2022; Aceptado: Diciembre 2022

RESUMO

Adesivos termoplásticos do tipo *hotmelt* são largamente utilizados na indústria, para os mercados de fechamento de caixas, lombada de livros, entre outros. Este trabalho tem o objetivo de estudar o efeito de diferentes ceras nas propriedades térmicas, físico-químicas e de desempenho de colagem em formulações de adesivos *hotmelt* não-PSA (*pressure sensitive adhesives*), para o mercado de fechamento de caixas de papelão. As ceras escolhidas para este trabalho foram: alifáticas, e parafinas. Os adesivos foram formulados com resina hidrocarbônica, copolímero de vinil acetato (EVA), cera e antioxidante. Para caracterizar as ceras, foram utilizadas as técnicas de espectroscopia no infravermelho for transformada de Fourier (FTIR), cromatografia de permeação em gel (GPC) e calorimetria diferencial de varredura (DCS). Para caracterizar os adesivos, foram realizadas análises de IV, DSC, viscosidade, ponto de amolecimento, *setting speed* (tempo em aberto e tempo de pressão) e desempenho de colagem. Os resultados mostraram que as características das ceras possuem efeito significativo nas propriedades térmicas dos adesivos em que elas foram empregadas como matéria-prima, assim como no desempenho de colagem. A massa molar das ceras foi proporcional às temperaturas de transição térmica, ponto de amolecimento e viscosidade dos adesivos.

Palavras-chave: Adesivos. Ceras. *Hotmelt*. Colagem. Fechamento de caixas.

ABSTRACT

Thermoplastic hotmelt adhesives are widely used in the industry, for the markets of closing boxes, book spines, among others. This work aims to study the effect of different waxes on the thermal, physicochemical and bonding performance properties of non-PSA (*pressure sensitive adhesives*) hotmelt adhesives formulations, for the carton box closure market. The waxes chosen for this work were: aliphatic, and paraffin. The adhesives were formulated with hydrocarbon resin, vinyl acetate copolymer (EVA), wax and antioxidant. To characterize the waxes, infrared (FTIR) spectroscopy, gel permeation chromatography (GPC) and differential scanning calorimetry (DCS) techniques were used. To characterize the adhesives, IR, DSC, viscosity, softening point, setting speed (open time and setting time) and bonding performance analyses were performed. The results showed that the characteristics of the waxes have a significant effect on the thermal properties of the adhesives in which they were employed as raw material, as well as on the bonding performance. The waxes' molar mass was proportional to the thermal transition temperatures, softening point and viscosity of the adhesives.

Keywords: Adhesives. Waxes. Hotmelt. Bonding. Box Closure.

1. INTRODUÇÃO

Adesivos *hotmelt* são uma classe de adesivos sem solvente, formulados como uma mistura de matérias-primas termoplásticas. Estes materiais são aplicados no estado fundido e o processo de colagem se dá pelo resfriamento do adesivo, quando este retorna ao estado sólido. O fácil processamento, não toxicidade e custo atrativo tornam esta tecnologia adesiva muito interessante para o mercado [1-2].

Os adesivos *hotmelt* não PSA (*pressure sensitive adhesive*), que são objeto de estudo deste trabalho, são geralmente compostos por quatro componentes: polímero, resina taqueificante, cera e antioxidante. Cada matéria-prima desempenha um papel na fórmula. O polímero impacta nas propriedades mecânicas e tenacidade, a resina taqueificante na molhabilidade, *tack* e temperatura de transição vítrea (T_g), o antioxidante melhora a estabilidade termo-oxidativa e a cera reduz a viscosidade, além de atuar em outras propriedades chave [3-4].

Os *hotmelts* não PSA, a base de EVA (copolímero de etileno vinil acetato) são altamente pesquisados, devido ao fácil processamento, custo atrativo e excelente controle de seus parâmetros [5].

Muitos estudos focam nos polímeros e nas resinas taqueificantes, porém há poucos estudos que se dedicam ao comportamento da cera [6]. Este trabalho tem o objetivo de estudar diferentes ceras e seu efeito em formulações de adesivos *hotmelt* não PSA, para o mercado de fechamento de caixas de papelão, geralmente utilizadas como embalagem secundária.

O desempenho em máquina dos *hotmelts* está relacionado ao comportamento a quente do adesivo, chamado de *setting speed*, que pode ser mensurado através de 2 análises: tempo em aberto e tempo de pressão. Caso o *setting speed* esteja inadequado, pode resultar em caixas abertas no final da linha de produção, que levam à geração de resíduos, retrabalho e redução de eficiência produtiva. Por outro lado, o mau desempenho de colagem após a aplicação do adesivo pode causar perda do conteúdo da embalagem.

Existem diversas ceras no mercado que podem ser utilizadas em formulações de adesivos *hotmelt*. As ceras escolhidas para este trabalho foram: alifáticas fabricadas através do processo de *Fischer-Tropsch*, e parafinas. As ceras se diferenciam por sua polaridade, dependendo da estrutura química, massa molar, viscosidade e cristalinidade.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

Neste trabalho foram utilizados os materiais descritos na

Tabela 1.

Tabela 1: matérias-primas, fornecedores e denominação utilizados neste trabalho.

Matéria-prima	Fornecedor	Denominação neste trabalho
Copolímero de vinil acetato	ExxonMobil	EVA 28
Copolímero de vinil acetato	ExxonMobil	EVA 32
Resina hidrocarbônica hidrogenada	Eastman	Resina hidrocarbônica
Phenolic antioxidant	BASF	AO primário
Phosphite antioxidant	BASF	AO secundário
Cera <i>Fischer-Tropsch</i>	Sasolwax	FT 98
Cera <i>Fischer-Tropsch</i>	Shell	FT 105
Cera <i>Fischer-Tropsch</i>	Sasolwax	FT 83
P. microcristalina	Gequimica	P. microcristalina
P. macrocristalina	Gequimica	P. macrocristalina

Para que o adesivo tivesse viscosidade entre 1000 e 3000 mPa.s, faixa adequada para fechamento de caixas, uma mistura de dois tipos de EVA, descritos na Tabela 2, na proporção 2:1, foi utilizada nas formulações adesivas.

Tabela 2: Características dos copolímeros de EVA utilizados.

Polímero	Índice de Fluidez - 190 °C/2,16 kg (g/10 min) *	Vinil acetato (%)**
EVA 32	36-50	31-33
EVA 28	340-460	27-29

*Método ASTM D1238.

**Método HPC-003.

2.1.1. Formulação de adesivos hotmelt

As amostras foram preparadas como misturas de quatro componentes, que são usualmente utilizados nas formulações de adesivos hotmelt para fechamento de caixas de papelão [7].

- 30% de copolímero EVA: 20% EVA 28 e 10% EVA 32.
- 49,5% de resina hidrocarbônica hidrogenada alifática
- 20% de cada cera: FT 98, FT 83, FT 105; P. macrocristalina e P. microcristalina
- 0,5% de antioxidante (AO): 0,25% AO primário e 0,25% AO secundário.

Todas as matérias-primas e porcentagens foram mantidas, alterando somente o tipo de cera utilizada nas formulações. As amostras foram identificadas pela nomenclatura adotada para as ceras.

2.2. Métodos

2.2.1. Caracterização das ceras

As cinco ceras utilizadas foram caracterizadas por 3 técnicas: Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) em um espectrômetro modelo Frontier da Perkin Elmer, utilizando reflectância total atenuada na região de 4.000 a 650 cm^{-1} Calorimetria diferencial de varredura (DSC) em um equipamento TA Discovery DSC (TA Instrument), hermeticamente fechado, nitrogênio 50 ml/min, de. A amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 150°C, então foi resfriada até -90 °C, e aquecida novamente até 150 °C, com taxa de 10 °C/min. Os dados de resfriamento e do segundo aquecimento foram utilizados neste estudo; e Cromatografia de permeação em gel de alta temperatura (GPC), para determinar a massa molar e a distribuição de massa molar (PDI), utilizando um Malvern 350 com coluna 2 PLgel mixed-C + guard. Foi utilizada uma fase móvel TCB with 500 ppm BHT, um padrão de poliestireno (1.3 M - 580 Da) e um RI detector.

2.2.2. Preparação dos adesivos

Para a preparação dos adesivos, o antioxidante, a resina taqueificante e a cera foram misturados e aquecidos a 150 °C, em copo de alumínio, em um equipamento fabricado exclusivamente para produção de adesivos termoplásticos *hotmelt* em laboratório. Após completa fusão das matérias primas, o agitador foi ligado a uma velocidade de 100 rpm e a mistura de EVA foi adicionada aos poucos. Após adição dos polímeros, a mistura foi agitada durante 3 horas sob rotação de 300 rpm. A preparação os adesivos está ilustrada na Figura 1.



Figura 1: Esquema de preparação das fórmulas adesivas.

2.2.3. Caracterização dos adesivos

As amostras dos adesivos foram caracterizadas por DSC nas mesmas condições descritas para as ceras. As medidas de viscosidade foram realizadas a 150 °C, em Viscosímetro Brookfield, modelo RVDV Prime, Termosel Brookfield com controlador automático de temperatura e thermocontainer com câmara de análise de inox modelo 75 e fuso SC4-27.

As propriedades características para aplicação foram avaliadas pelas técnicas descritas a seguir:

Ponto de amolecimento

O ponto de amolecimento dos adesivos foi medido utilizando a metodologia de anel e bola. O adesivo fundido a 150 °C foi despejado dentro de um anel e mantido por no mínimo 24 horas em temperatura ambiente ($20,0 \pm 2,0$) °C. O excesso de adesivo do anel foi cortado com a ajuda de uma *hot knife*. O sistema anel-adesivo, guia e esfera foram então posicionados em um suporte e mergulhados em um béquer com glicerina bi-destilada e um agitador magnético. O béquer foi colocado sobre uma chapa elétrica e a haste de um termostato foi mergulhada na glicerina, até o nível da esfera. A chapa elétrica

foi ligada a 300 °C e agitação magnética de 500 rpm. Quando a esfera de aço passou pela plataforma inferior do suporte, a temperatura que o termostato registrava foi anotada como ponto de amolecimento.

Setting speed

O tempo de pressão e tempo em aberto foram medidos em um equipamento fabricado exclusivamente para testes de adesivos *hotmelt*. Para todas as análises, 2 g/m de adesivo foram aplicadas a 170 °C, em uma sala a $(20,0 \pm 2,0)$ °C, através de um bico aplicador, na superfície do primeiro substrato de papelão. Após um determinado tempo (tempo em aberto), o segundo substrato foi pressionado contra o primeiro, sob uma pressão de 1,5 kgf, por um período determinado (tempo de pressão). Em seguida, os dois substratos foram separados a uma velocidade de 30 m/min e o equipamento mediu a força necessária para a separação dos substratos (*debonding*), conforme ilustrado na Figura 2. Além da força de separação dos substratos, fornecida pelo equipamento, uma análise visual de porcentagem de desfibramento do substrato foi realizada, para se mensurar o desempenho adesivo, conforme ilustrado na Figura 3.

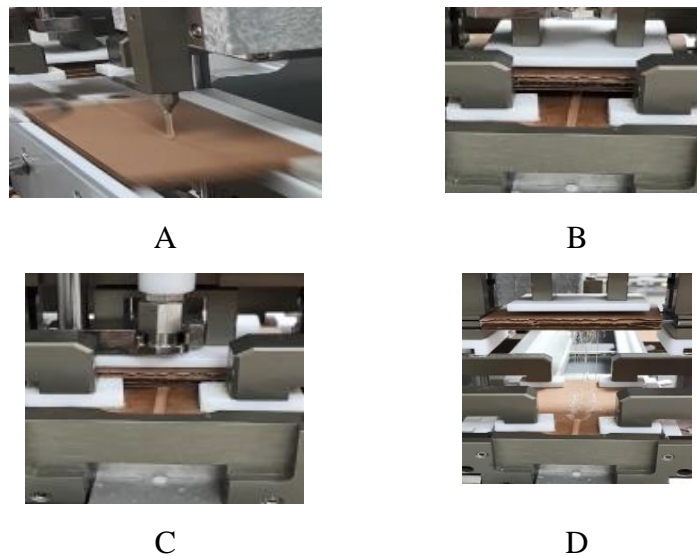


Figura 2: Passos para análise tempo em aberto e tempo de pressão. A: Adesivo aplicado no primeiro substrato. B: Espera até a união do segundo substrato (tempo em aberto). C: União do segundo substrato e compressão dos substratos por um período determinado (tempo de pressão). D: Separação dos substratos.

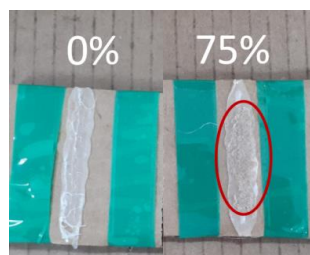


Figura 3: Análise de porcentagem de desfibramento.

O equipamento foi configurado para tempo de pressão de 10 s e os testes de tempo em aberto foram iniciados com um valor de tempo em aberto baixo. Este valor foi aumentado até se observar redução na porcentagem de desfibramento do papelão. O valor de Tempo em aberto considerado foi aquele para o qual a média de porcentagem de desfibramento fosse pelo menos 75 %.

Colagem

Os corpos de prova de colagem foram produzidos com a ajuda do mesmo equipamento utilizado para realizar as análises de *setting speed*. Para a colagem, o tempo em aberto foi de 1,0 segundo e tempo de pressão de 5,0 s.

Os corpos de prova foram mantidos à temperatura ambiente ($20,0 \pm 2,0$) °C, por no mínimo 24 horas, para completo resfriamento do adesivo e o teste de colagem foi realizado em 3 temperaturas diferentes: ($5,0 \pm 1,0$) °C, ($30,0 \pm 1,0$) °C e ($20,0 \pm 2,0$) °C. Os corpos de prova foram posicionados no equipamento, que separou os substratos (debonding) a velocidade de 30 m/min. As medidas de força de abertura e porcentagem de desfibramento foram obtidas para se mensurar o desempenho de colagem.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Ceras

As ceras sintéticas do tipo Fischer-Tropsch (FT 98, FT 83 e FT 105) e a P. macrocristalina apresentaram as mesmas bandas no espectro no infravermelho. As bandas estão ilustradas na Figura 4.

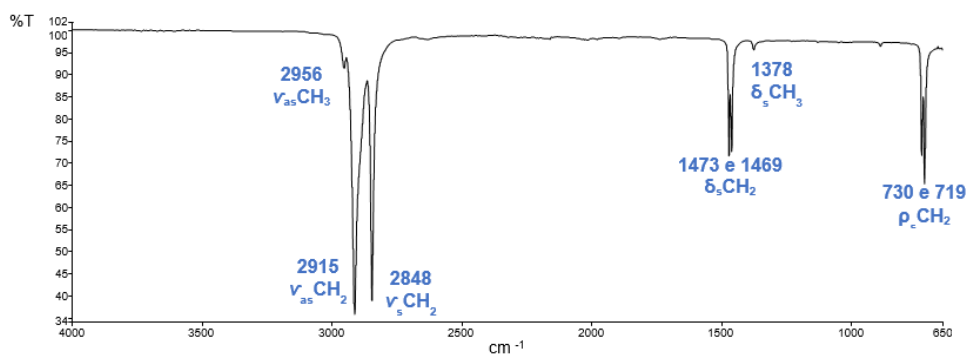


Figura 4: Caracterização das bandas do espectro no infravermelho para a FT 98.

A banda de baixa intensidade observada em 2956 cm^{-1} é referente à vibração de CH_3 axial assimétrica. Já as bandas em 2915 e 2848 cm^{-1} são resultado da deformação axial assimétrica e simétrica respectivamente, do grupo CH_2 [8-10]. Uma banda em intensidade baixa, em 1378 cm^{-1} , aparece como resultado da deformação angular simétrica do grupo metila CH_3 . Também foi observada uma banda de intensidade média em formato de um dublete, em 1473 e em 1463 cm^{-1} , devido à vibração de

deformação angular simétrica no plano do metileno CH₂ [11-12]. De intensidade semelhante e em formato de dublete, as bandas em 730 e 719 cm⁻¹ são resultado de vibrações angulares assimétricas no plano de metileno CH₃.

Para a P. microcristalina, além das bandas referentes às vibrações C-H, houve também bandas em 1741 e 1729 cm⁻¹, conforme Figura 5. Essas bandas são típicas de vibração assimétrica do grupo C=O, e podem ser resultado de formação de ésteres por degradação durante seu processamento, resíduos do processo de fracionamento do petróleo, ou ainda algumas moléculas que fazem parte da mistura de hidrocarbonetos possuem o grupo funcional éster em sua estrutura [13].

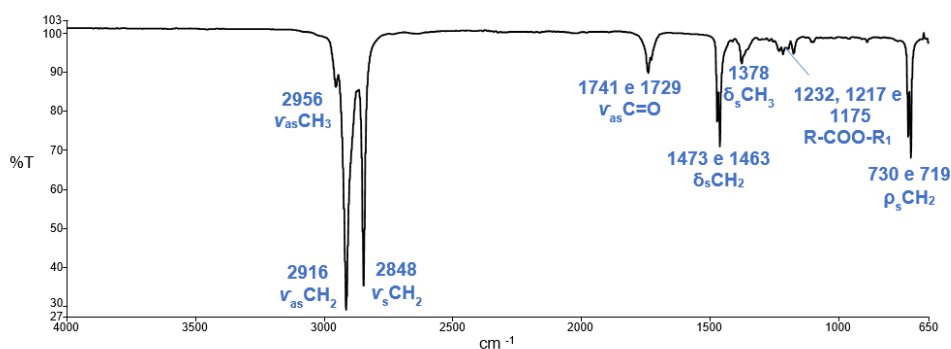


Figura 5: Caracterização das bandas do espectro no infravermelho para P. microcristalina.

Pela GPC foram obtidos dados de massa molar numérica média (Mn), massa molar ponderada média (Mw), massa molar z média (Mz), massa molar do pico (Mp) e a distribuição de massa molar (Mw/Mn), que estão descritos na Tabela 3. As ceras de Fischer-Tropsch FT 83, FT 98 e FT 105 mostraram massa molar crescente, respectivamente, para todas as formas de massa molares medidas. A FT 98 e FT 105 mostraram polidispersidade (Mn/Mw) semelhantes, 1,6 e 1,5 respectivamente. Já a FT 83 mostrou polidispersidade menor, 1,2.

Tabela 3: Dados de massa molar e polidispersidade das ceras avaliadas.

Parâmetro	Ceras				
	FT 98	FT 105	FT 83	P. micro.	P. macro.
Mn (Daltons)	1402	1740	944	1104	563
Mw (Daltons)	2217	2668	1120	1535	663
Mz (Daltons)	3836	4876	1367	2129	804
Mp (Daltons)	1430	1675	1001	1342	589
PDI (Mw/Mn)	1,6	1,5	1,2	1,4	1,2

A P. microcristalina apresentou massas molares Mn, Mw e Mp aproximadamente 2 vezes maiores do que as massas molares da P. macrocristalina, e Mz 2,6 vezes superior. As duas parafinas

apresentaram polidispersidade semelhante. De todas as ceras avaliadas, a P. macrocristalina foi a que mostrou a menor massa molar.

Comparando as bandas em 2956 cm^{-1} , referentes à vibração axial assimétrica de CH_3 , Figura 6, foi possível observar que, para as ceras de *Fisher-Tropsch*, quanto maior a massa molar, menos intensa é a banda em 2656 cm^{-1} , o que está de acordo com o esperado. A intensidade da banda em 2656 cm^{-1} é diretamente proporcional à quantidade de carbonos primários (CH_3), desta forma quanto maior a molécula e menos ramificações, menos intensa é a banda. A parafina macrocristalina apresentou a banda de FTIR mais intensa do que a P. microcristalina, o que é esperado pois possui menor massa molar, apesar de a parafina microcristalina ser mais ramificada, de acordo com a literatura.

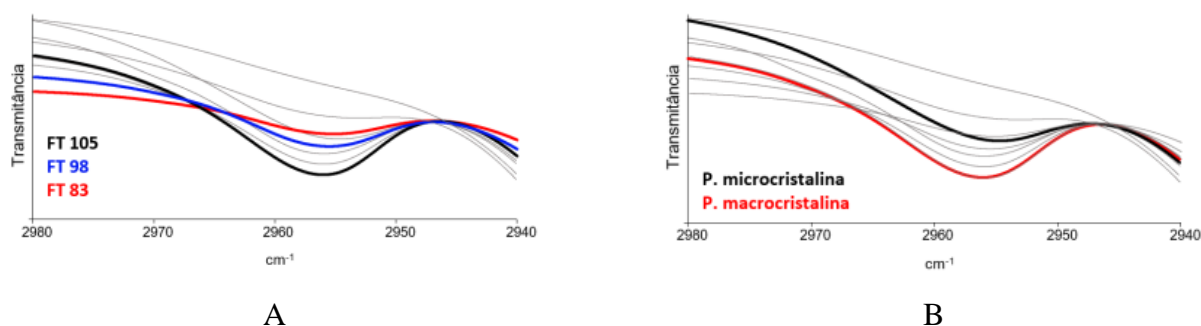


Figura 6: Banda referente à vibração axial assimétrica de CH_3 para A) FT 105, FT 98 e FT 83; B) P. macrocristalina e P. microcristalina.

As curvas obtidas do resfriamento e do segundo aquecimento pela técnica de DSC evidenciaram diferenças significativas de comportamento térmico entre as ceras avaliadas. As curvas estão apresentadas nas Figuras 7 e 8. Com exceção da FT 83, todas as ceras apresentaram comportamento bimodal ou trimodal. Este comportamento é consequência de duas ou mais fases cristalinas que estão presentes no material, possivelmente devido à heterogeneidade de estrutura química, massa molar e/ou polimorfismo, que geram mais de uma temperatura de transição térmica para os materiais. As temperaturas dos picos de cristalização exotérmica, picos de fusão endotérmica e entalpia de cristalização das ceras estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4: Picos de fusão, cristalização e entalpia de cristalização das ceras avaliadas.

Parâmetro	Amostra				
	FT 98	FT 105	FT 83	P. micro.	P. macro.
Pico de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	109	95, 113	83	53, 78	46, 60
Pico de cristalização ($^{\circ}\text{C}$)	98	91, 102	79	53, 75	43, 57

Entalpia de cristalização (J/g)	236	244	225	152	201
---------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----

*Baixa intensidade

**Picos são muito largos e que se sobrepõem.

Quando as 3 ceras de *Fischer-Tropsch*, Figura 7, são comparadas, nota-se que existe uma relação entre massa molar, picos de fusão e cristalização e entalpia de cristalização. Quanto maior a massa molar, mais cristalino o material e maior a temperatura de pico de fusão e de cristalização. Dessa forma, as ceras FT 105, FT 98 e FT 83 possuem temperaturas de transição térmica e entalpia de cristalização decrescentes, respectivamente.

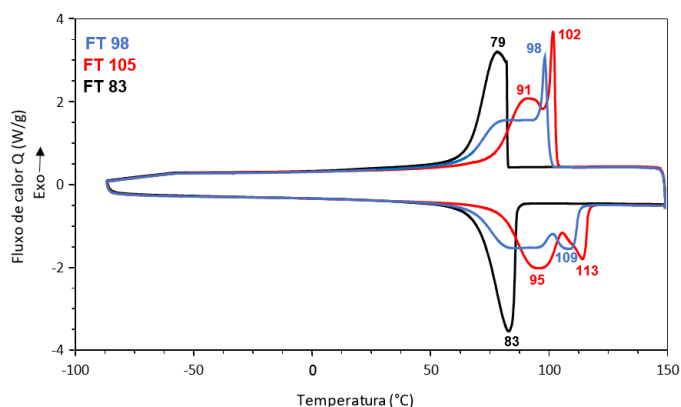


Figura 7: Comparação entre as curvas de DSC das 3 ceras de *Fischer-Tropsch*.

A entalpia de cristalização da P. macrocristalina é superior à da microcristalina, o que pode ser explicado pelas ramificações presentes na P. microcristalina, e conseqüentemente isto não permite que as moléculas se empacotem de forma tão efetiva como as moléculas da P. macrocristalina, que são majoritariamente saturadas e lineares. Adicionalmente, segundo a literatura, a P. microcristalina tem maior quantidade de aromáticos, que aumentam a parte amorfa destes materiais [14].

As diferenças de massa molar das duas parafinas também refletiram nas suas curvas de DSC, conforme pode ser observado na Figura 8, pois os picos de transição térmica da P. microcristalina estão em temperaturas maiores do que da P. macrocristalina, o que corrobora com o fato de a primeira ter massa molar aproximadamente 2 vezes maior do que a segunda.

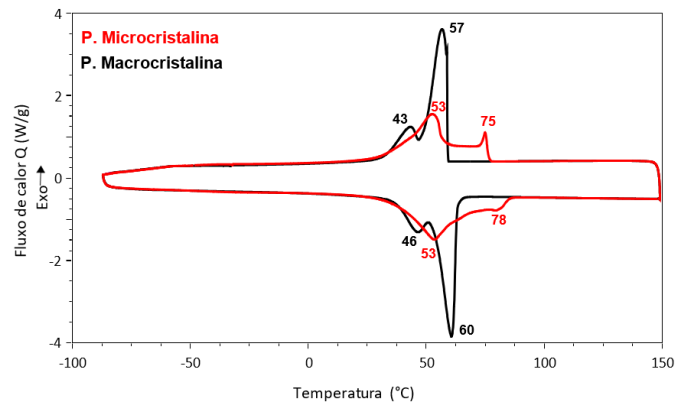


Figura 8: Comparação entre as curvas de DSC das parafinas macrocristalina e microcristalina.

A P. macrocristalina mostrou comportamento bimodal bem definido, para o aquecimento e o resfriamento. Estes picos podem ser resultado de uma transição sólido/sólido, que representam a transição do formato hexagonal para ortorrômbico [15] ou podem ser resultado de duas estruturas moleculares dominantes presentes na amostra.

Pode ser observada uma correlação entre a massa molar e a temperatura de fusão das ceras, como mostrado na Figura 9.

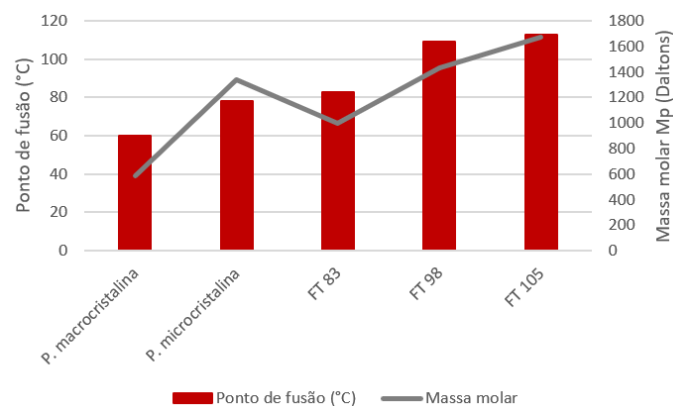


Figura 9: Correlação entre massa molar e temperatura de fusão das ceras.

3.2. Adesivos

Os dados de temperatura de transição térmica e de viscosidade obtidos para cada amostra de adesivo estão descritos na Tabela 5. Comparando-se as temperaturas de transição térmica dos adesivos e das ceras, os adesivos mostraram números ligeiramente menores, para todas as composições FT98P macrocristalina.

Tabela 5: Dados do DSC e de viscosidade das amostras de adesivos

Parâmetro	Amostra				
	FT 98	FT 105	FT 83	P.micro.	P. macro.

Pico de fusão (°C)	largo, 106	88, 112	78	41, 60, 79	47, 58
Pico de cristalização (°C)	12, 72, 92	14, 82, 97	9, 73	43	51
Entalpia de cristalização (J/g)	57	13	17	9	13
Viscosidade (mPa.s)*	2100	2350	1850	2200	1550

*Limite especificado para aplicação: 1000 mPa.s

Para as fórmulas com ceras de *Fischer-Tropsch*, Figura 10, os picos de fusão e cristalização seguem a mesma ordem dos picos das ceras, ou seja, os maiores valores obtidos foram para FT 105, seguido da FT 98 e FT 83.

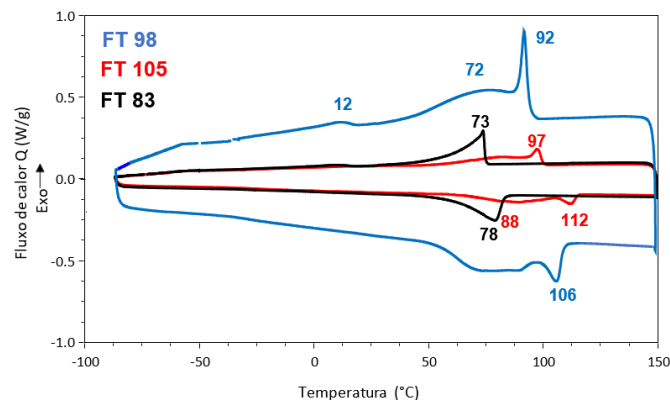


Figura 10: Curvas de DSC dos adesivos FT98, F105 e FT83.

Comparando a P. microcristalina e P. macrocristalina), Figura 11, a última mostrou picos de transição térmica mais estreitos e definidos do que a primeira, assim como foi observado nas curvas de DSC para as parafinas microcristalina e macrocristalina puras. A temperatura do último pico de fusão da P. microcristalina é maior do que da P. macrocristalina, 79 °C e 58 °C, respectivamente. O mesmo comportamento foi observado para cristalização, na qual a P. microcristalina iniciou a transição em maior temperatura que a P. macrocristalina, em aproximadamente 90 °C e 65 °C, respectivamente. Para todas as amostras, foi observado que o comportamento térmico das ceras foi determinante para o comportamento térmico dos adesivos. A FT98, foi a única que apresentou cristalinidade acima do esperado.

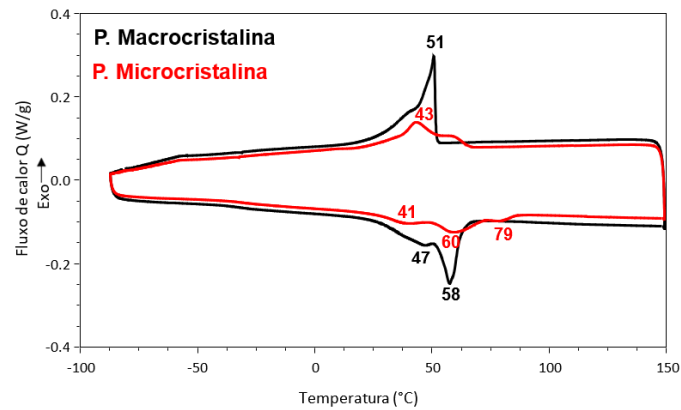


Figura 11: Curvas de DSC para fórmulas preparadas com as parafinas.

De uma maneira geral, os valores de viscosidade obtidos foram proporcionais às massas molares das ceras. Este comportamento era esperado, pois todos os demais componentes da fórmula são os mesmos, conforme Figura 12.

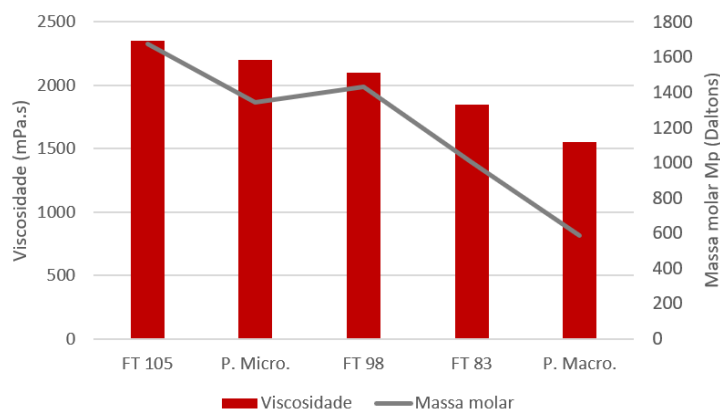


Figura 12: Relação entre viscosidade dos adesivos e massa molar Mp das ceras utilizadas nas formulações.

O ponto de amolecimento (PA) das amostras foi medido e foi observada uma relação entre o ponto de amolecimento dos adesivos e o ponto de fusão das ceras utilizadas em suas formulações, o que está de acordo com o esperado, pois como o adesivo *hotmelt* é uma mistura, as fórmulas amolecem de acordo com o ponto de fusão de suas matérias primas. Para ilustrar esta relação, o ponto de fusão para cada cera e os pontos de amolecimento das fórmulas estão na **Error! Reference source not found.** 13. Quando a cera mostrou mais de um pico de fusão, somente o último foi considerado.

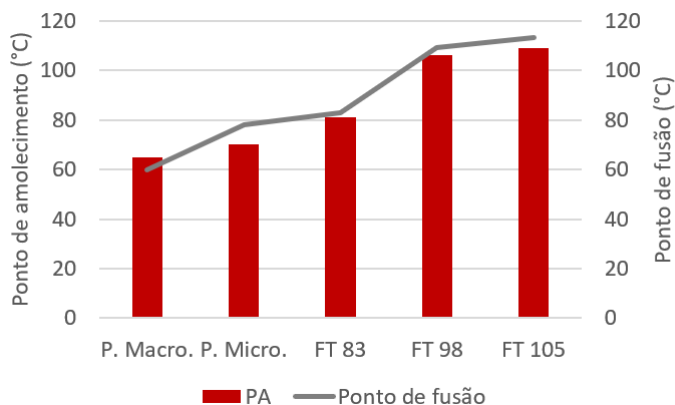


Figura 13: Relação entre ponto de amolecimento (PA) das fórmulas e ponto de fusão das ceras.

O tempo de pressão é o tempo mínimo necessário para que o adesivo adquira coesão e adesão suficientes para causar desfibramento do substrato maior ou igual a 75%. A Tabela 6 mostra os resultados para a análise de tempo de pressão para cada amostra de adesivo.

Tabela 6: Resultados da análise de tempo de pressão.

Fórmula	Tempo de pressão (s)	Força (N)	Desfibramento (%)
FT 98	2	7,13 ± 0,70	100
FT 105	2	8,50 ± 0,26	99 ± 1
FT 83	2	7,21 ± 0,65	81 ± 7
P. micro.	9	7,33 ± 0,37	86 ± 9
P. macro.	8	7,15 ± 0,41	79 ± 5

O tempo em aberto é o tempo máximo em que, após a aplicação, o adesivo ainda molha o substrato de forma suficiente a causar desfibramento do substrato maior ou igual a 75%. A Tabela 7 mostra os resultados de tempo em aberto obtidos para as 5 fórmulas adesivas avaliadas.

Tabela 7: Resultados da análise de tempo em aberto.

Parâmetro	Fórmula				
	FT 98	FT 105	FT 83	P.micro.	P.macro.
Tempo em aberto (s)	10	10	12	24	17
Força (N)	5,81 ± 0,46	6,08 ± 0,44	5,86 ± 0,16	5,86 ± 0,54	6,31 ± 0,29
Desfibramento (%)	84 ± 7	83 ± 9	86 ± 9	84 ± 7	75 ± 2

O resultado de tempo de pressão para as fórmulas produzidas com ceras de *Fischer-Tropsch* foi de 2 s, mostrando que não existe diferença significativa de tempo para que as 3 amostras adquiram coesão e adesão. Para a FT83 foi observada porcentagem de desfibramento ligeiramente inferior a FT98 e F105, o que pode ser explicado por esta fórmula ter menores temperaturas de transição térmica líquido/sólido, ou seja, em tempo igual a 2 s, a FT98 e a F105 estavam ligeiramente mais sólidas e conseqüentemente tinham mais coesão, do que a FT83.

Para tempo em aberto, FT98 e F105 mostraram o mesmo resultado de 10 s e a FT83, 12 s. Esta diferença de 2 s possivelmente ocorreu devido à temperatura de cristalização das fórmulas. Desta forma, enquanto FT98 e F105 já estavam sólidas ao ponto de não molhar o substrato e causar desfibramento superior a 75%, FT83 ainda estava parcialmente líquida, molhando o substrato e causando desfibramento superior a 75%.

As fórmulas produzidas com as duas parafinas, P.microcristalina e P.macrocristalina, apresentaram resultado semelhante de tempo de pressão, 8 s para P.microcristalina, com P. macrocristalina e 9 s para P.macrocristalina, com P. microcristalina. O que pode justificar a ligeira diferença é a maior cristalinidade e maior temperatura de cristalização da P.macrocristalina.

Com relação ao tempo em aberto, os valores obtidos para P.microcristalina e P.macrocristalina foram de 24 e 17 s, respectivamente e assim como para o tempo de pressão, uma possível explicação para a diferença observada é a cristalinidade e temperatura de cristalização das fórmulas.

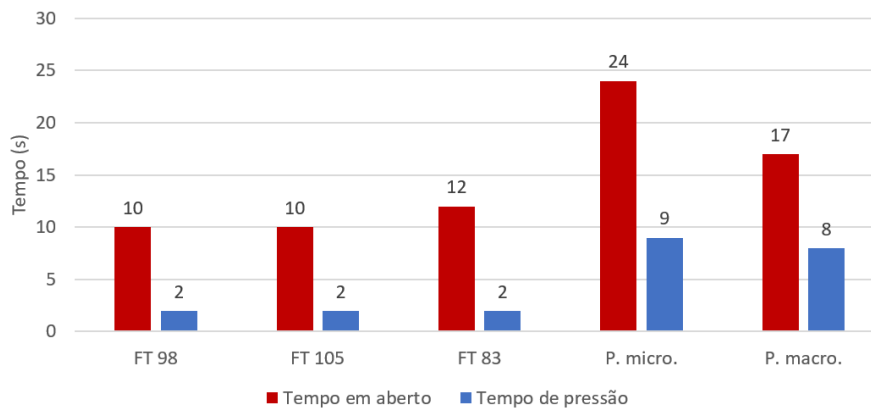


Figura 14: Tempo de pressão e em aberto.

Todos os adesivos foram submetidos ao teste de colagem e facilitar a visualização, os resultados de desempenho de colagem podem ser vistos no gráfico da Figura 15.

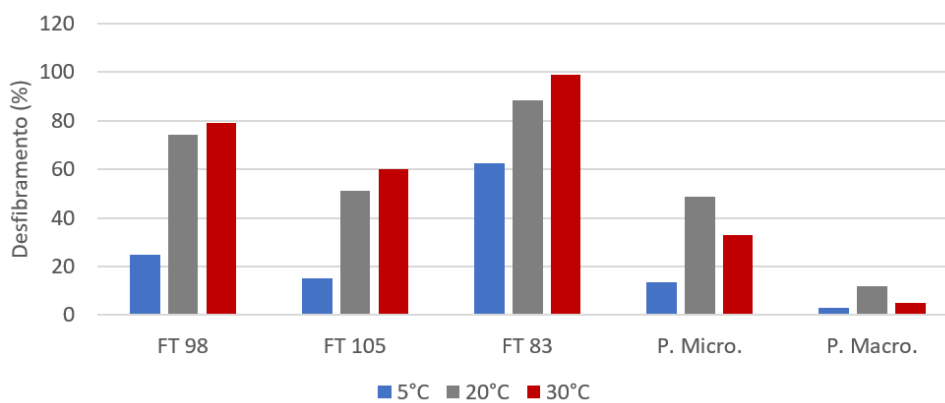


Figura 15: Resultados de desempenho de colagem.

Todos os adesivos tiveram melhor desempenho adesivo quando a temperatura aumentou de 5 °C para 20 °C, possivelmente por aumentar a flexibilidade do adesivo.

Fazendo uma análise por categoria, as amostras com cera *Fisher-Tropsh*, FT98, F105 e FT83 apresentaram desempenho de colagem inversamente proporcional à massa molar das ceras, o que é

esperado dentro de uma mesma categoria de ceras, pois quanto maior a massa molar, mais rígida é a cera e conseqüentemente o adesivo, contribuindo para falha adesiva.

Para as fórmulas P.microcristalina e P.macrocristalina, o desempenho de colagem ótimo foi a 20 °C, com os piores resultados a 5 °C e resultados intermediários a 30 °C. A amostra com a P. macrocristalina foi a que apresentou os piores resultados de colagem para todas as temperaturas. Uma possibilidade que explica o comportamento a 30 °C é a baixa massa molar da cera, que reduz sua coesão, assim como as interações intermoleculares fracas da cera, causando falha coesiva. A 5 °C houve deslocamento, devido à baixa adesão formulado adesivo no substrato. Já a amostra com P. microcristalina, apresentou resultados ligeiramente superiores à com P.macrocristalina, mas ainda baixo desempenho de colagem, possivelmente pelos mesmos motivos que causaram o baixo desempenho da P.macrocristalina.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, é possível concluir que as características químicas e físico-químicas das ceras possuem efeito significativo no comportamento dos adesivos *hotmelt* em que elas foram empregadas.

As técnicas utilizadas para caracterização das ceras foram adequadas pois forneceram dados coerentes, havendo boa correlação entre os resultados de DSC e GPC e as informações sobre a estrutura química das ceras obtidas através da literatura foram coerentes com os dados de FTIR obtidos.

Através dos resultados de massa molar e de comportamento térmico, foi possível concluir que existe uma relação direta entre massa molar e temperatura de fusão e cristalização das ceras. Os dados de massa molar também suportaram o entendimento do comportamento térmico das ceras de polietileno e de EVA.

A viscosidade dos adesivos variou de forma coerente com a massa molar das ceras, bem como o ponto de amolecimento dos adesivos tem relação direta com a temperatura de fusão das ceras.

É provável que diversos fatores agem simultaneamente e afetem os resultados de adesão prática, como cristalinidade, temperaturas de transição térmica, interações intermoleculares determinadas pela estrutura química, massa molar, adesão, coesão e interações com o substrato.

De acordo com os resultados obtidos, os adesivos hotmelt estudados que utilizaram as ceras de Fischer-Tropsch (FT83, FT105 e FT98), são adequados para aplicações em máquinas rápidas, pois possuem tempo em aberto e de pressão curtos. Já os adesivos com P. macrocristalina e a P. microcristalina são adequados para máquinas lentas.

As formulas adesivas estudadas com ceras Fischer-Tropsch FT 98 e FT 83, se mostraram adequadas para serem empregadas em caixas que serão transportadas ou armazenadas em temperaturas próximas de 30 °C.

Ao adesivos *hotmelt* são misturas, portanto as ceras podem ser combinadas entre si para fornecer os resultados desejados, de acordo com os requerimentos da aplicação, como velocidade de máquina, temperatura ambiente no momento da aplicação do adesivo, temperatura de transporte da caixa, entre outros. Os resultados obtidos neste trabalho podem, portanto, ser utilizados como base para determinação de ceras em formulações adesivas hotmelt para fechamento de caixas.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos à UNICAMP e a Henkel.

6. REFERENCIAS

- [1] Moyano, M. A.; París, R.; Martin-Martinez, J. *Int. J. Adhesion and Adhesives.*, **88**, 34 (2019).
- [2] Benedek, I. *Pressure-sensitive adhesives and applications*. 2nd. ed., New York: CRC Press, (2004).
- [3] Shih, H.; Hamed, G. *The Journal of Adhesion.*, **63**, 231 (1997).
- [4] Hou, N.; Li, H.; Jia, Xiao.. *Advances in Computer Science Research.*, **81**, 69 (2017).
- [5] Wang Y.; Li, S.; Yao, W.; Chen, H.; Guo, W. *Materials Research Express.*, **6**, 1 (2019).
- [6] Kalish, J. P.; Ramalingam, S; Bao, H.; Hall, D.; Wamuo, O.; Hsu, S.; Paul, C.; Eodice, A.; Low, Y. *International Journal of Adhesion and Adhesives.*, **60**, 63 (2015).
- [7] Kumar, R.N.; Pizzi, A. *Materials*. Hoboken. (2019).
- [8] Gandra, K. M.; 2006. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2006.
- [9] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 7. ed., Rio de Janeiro: LTC Editora, 2006.
- [10] Robertson, D.; Reenem, A. V.; Duveskog, H. *Int. J. of adhesion and adhesives.*, **99**, 1 (2020).
- [11] Hagemann, H.; Snyder, R. G.; Peacock, J.; Mandelkern. *Polyethylene. Macromolecules.*, **22**, 600 (1989).
- [12] Carreto, L.; Almeida, A. R.; Fernandes, A. C.; Vaz, W. L. C. *Biophysical Journal.*, **82**, 530 (2002).
- [13] Bolsoni, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- UNICAMP, 2001.
- [14] Zaky, M. T.; Mohamed, N. H.. *Thermochimica Acta.*, **499**, 79 (2010).
- [15] Flaherty, B. *J. of applied chemistry and biotechnology.*, **21**, 44 (1971).