

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA  
ENGENHARIA QUÍMICA**

**GIOVANNI VIEIRA SOARES**

**COMPARAÇÃO DE ÉSTERES DE BREU COM RESINAS HIDROCARBÔNICAS  
NA APLICAÇÃO EM ADESIVOS HOT MELT BASE METALOCENO**

**Bagé  
2023**

**GIOVANNI VIEIRA SOARES**

**COMPARAÇÃO DE ÉSTERES DE BREU COM RESINAS HIDROCARBÔNICAS  
NA APLICAÇÃO DE ADESIVOS HOT MELT BASE METALOCENO**

Trabalho de Conclusão de Curso II apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Denes Arruda

Co-orientador: Me. Jeferson dos Santos

**Bagé**

**2023**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos  
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do  
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

S676C Soares, Giovanni Vieira  
Comparação de ésteres de breu com resinas hidrocarbônicas  
na aplicação de adesivos hot melt base metaloceno / Giovanni  
Vieira Soares.  
79 p.  
  
Trabalho de Conclusão de Curso(Graduação)-- Universidade  
Federal do Pampa, ENGENHARIA QUÍMICA, 2023.  
"Orientação: Alexandre Denes Arruda".  
  
1. Compatibilidade. 2. Embalagem. 3. Recursos Renováveis.  
4. Metaloceno. 5. Breu. I. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
Universidade Federal do Pampa

**GIOVANNI VIEIRA SOARES**

**COMPARAÇÃO DE ÉSTERES DE BREU COM RESINAS HIDROCARBÔNICAS NA APLICAÇÃO  
EM ADESIVOS HOT MELT BASE METALOCENO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao  
Curso de Engenharia Química da Universidade  
Federal do Pampa, como requisito parcial para  
obtenção do Título de Bacharel em Engenharia  
Química.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 12 de julho de 2023.

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. Alexandre Denes Arruda  
Orientador  
UNIPAMPA

---

Prof. Dr. Jeferson dos Santos  
Coorientador

---

Prof. Dra. Tânia Regina de Souza

UNIPAMPA

---

Prof. Dra. Maria Alejandra Liendo

UNIPAMPA



Assinado eletronicamente por **TANIA REGINA DE SOUZA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 12/07/2023, às 17:02, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **Jeferson dos Santos, Usuário Externo**, em 12/07/2023, às 17:06, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **ALEXANDRE DENES ARRUDA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 12/07/2023, às 17:06, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **MARIA ALEJANDRA LIENDO, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 12/07/2023, às 21:01, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1181789** e o código CRC **CC9E4CBA**.

Referência: Processo nº 23100.013676/2023-35 SEI nº 1181789

Dedico este trabalho a todos que acreditaram  
em mim.

## AGRADECIMENTOS

Queridos,

Hoje, com imensa gratidão em meu coração, quero expressar minha sincera gratidão a todos que contribuíram para a conclusão bem-sucedida do meu TCC. Esta jornada acadêmica foi desafiadora, mas com o apoio e o auxílio de pessoas incríveis, consegui superar todos os obstáculos.

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por me guiar e me dar forças durante todo o processo. Sem Ele, nada disso seria possível.

Agradeço ao meu pai, Sérgio, meu exemplo de dedicação. Agradeço por sua orientação valiosa ao longo deste trabalho. Seu apoio incondicional, amor e incentivo constantes foram um alicerce sólido que me impulsionou a conquistar meus objetivos.

A minha mãe, Vera, uma mulher extraordinária, sou grato pelo seu amor incondicional, paciência e incansável apoio. Sua presença constante e encorajamento foram uma fonte inesgotável de motivação.

À minha irmã, Larissa, agradeço por compartilhar comigo momentos de alegria e desafios ao longo desta jornada. Sua presença e apoio me fortaleceram e me deram ânimo para prosseguir.

Agradeço à Isabela, por seu amor, apoio e compreensão ao longo desta jornada. Sua presença e incentivo foram fundamentais para minha motivação e perseverança. Sou grato por tê-la como minha companheira e por todo o apoio emocional que ela me ofereceu. Você fez uma diferença significativa em minha vida, e sou grato por cada momento compartilhado.

Agradeço aos meus amigos Lucas e Iago por seu apoio constante nesta jornada acadêmica. Sua presença e contribuição enriqueceram meu trabalho, através de discussões valiosas e insights preciosos. Vocês estiveram ao meu lado, compartilhando os desafios e as conquistas, e sua presença fez uma diferença significativa em minha jornada.

Ao meu orientador Alexandre, sou imensamente grato pela sua orientação sábia e experiente. Sua dedicação em me orientar, sua paciência para esclarecer minhas dúvidas e seu compromisso com minha formação acadêmica foram fundamentais para o desenvolvimento do meu TCC.

Ao meu coorientador Jeferson, agradeço pela sua colaboração e orientação valiosa. Seu conhecimento e experiência contribuíram significativamente para a qualidade do meu trabalho.

A toda equipe do laboratório da Socer, quero expressar minha gratidão por fornecerem o suporte necessário e por compartilharem seu conhecimento e expertise. Sua disponibilidade e disposição em ajudar foram inestimáveis para o desenvolvimento do meu projeto.

À equipe de P&D do laboratório da Arteccla, agradeço por sua valiosa contribuição e parceria. Seus conhecimentos e recursos foram essenciais para a realização dos experimentos e para o avanço dos resultados obtidos.

À equipe do laboratório de aplicações da Arteccla, fico imensamente grato pelo suporte técnico e orientações valiosas. Suas experiências e expertise foram imprescindíveis para o sucesso do meu trabalho.

Expresso gratidão à Arteccla e ao Grupo Resinas Brasil pela contribuição significativa ao meu TCC. Sua parceria, recursos e apoio foram fundamentais para o desenvolvimento e conclusão bem-sucedida do meu projeto. Agradeço sinceramente pela oportunidade de trabalhar em colaboração com empresas renomadas, e pela disponibilidade e engajamento das equipes, foram inestimáveis, fornecendo insights valiosos e contribuindo para alcançar resultados sólidos. Estou imensamente grato pela confiança depositada em mim e pela oportunidade de aprender com profissionais talentosos e dedicados.

Gostaria de expressar minha sincera gratidão ao João Greco, pela valiosa ajuda que você proporcionou no início da graduação, o que foi fundamental para meu ingresso e sucesso no curso.

A cada um de vocês, meu sincero agradecimento. Vocês foram peças essenciais nessa jornada, e sem a colaboração de todos, meu TCC não teria alcançado tamanho êxito. Sei que palavras

não são suficientes para expressar toda a minha gratidão, mas espero que saibam o quanto cada um de vocês foi importante para o meu crescimento e conquistas.

Que Deus os abençoe abundantemente, retribuindo em saúde, felicidade e sucesso em todas as áreas de suas vidas. Mais uma vez, muito obrigado!

“Não é o que te trouxe até aqui que te levará  
adiante”.

Pedro Cordier

## RESUMO

O crescimento do mercado de adesivos *hotmelt* é impulsionado pelo aumento da demanda por adesivos livres de solventes, e sua utilização em setores como embalagem, produtos sanitários e indústria automotiva, devido à sua natureza sustentável. A indústria nos últimos anos tem focado em buscar novas alternativas de matérias-primas, que levam em conta questões econômicas, disponibilidade e a sustentabilidade dos recursos naturais. Dada a importância em estudos relacionados a adesivos *hotmelt* devido sua gama de aplicações e sua importância para a indústria, o presente trabalho tem como objetivo avaliar adesivos *hotmelt* produzidos com polietileno a base metaloceno como polímero base, dada a crescente de pesquisas referente às propriedades superiores à outros polímeros, como estabilidade térmica, cera Fischer Tropsch, e com a variação do taquificante, sendo resina hidrocarbônica, éster de glicerol e éster de glicerol hidrogenado, a fim de aplicar em embalagens de papelão. Em resumo, os ésteres de breu hidrogenados mostraram-se como boas alternativas para substituição de resina hidrocarbônica C5 como taquificantes em adesivos *hotmelt*. Eles apresentaram uma boa estabilidade térmica, compatibilidade com o polímero e desempenho satisfatório nos testes de colagem, tendo como melhor e o que mais se aproximou da resina hidrocarbônica C5, o éster de glicerol hidrogenado destinado à indústria alimentícia. No entanto, a resina hidrocarbônica C5 ainda é amplamente utilizada devido aspectos de melhor compatibilidade e cor mais atrativa para o cliente.

Palavras-chave: Compatibilidade. Embalagem. Recursos Renováveis. Metaloceno. Breu.

## ABSTRACT

The growth of the hotmelt adhesive market is driven by the increasing demand for solvent-free adhesives and their use in sectors such as packaging, sanitary products, and the automotive industry due to their sustainable nature. In recent years, the industry has focused on seeking new alternatives for raw materials that take into account economic factors, availability, and the sustainability of natural resources. Given the importance of studies related to hotmelt adhesives due to their wide range of applications and their significance for the industry, the present work aims to evaluate hotmelt adhesives produced with metallocene-based polyethylene as the base polymer, considering the growing research on their superior properties compared to other polymers, such as thermal stability and Fischer Tropsch wax. The study also investigates the variation of the tackifier, including hydrocarbon resin, glycerol ester, and hydrogenated glycerol ester, for application in cardboard packaging. In summary, hydrogenated rosin esters have proven to be good alternatives to replace C5 hydrocarbon resin as tackifiers in hotmelt adhesives. They exhibit good thermal stability, compatibility with the polymer, and satisfactory performance in bonding tests, with the hydrogenated glycerol ester intended for the food industry being the closest to C5 hydrocarbon resin. However, C5 hydrocarbon resin is still widely used due to better compatibility and a more attractive color for customers.

Keywords: Compatibility. Packaging. Renewable Resources. Metallocene. Rosin.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Análise de tamanho mercado global.....	25
Figura 2 – Análise de Mercado global.....	25
Figura 3 – Fenômeno de coesão e adesão na colagem.....	25
Figura 4 – Propriedades do <i>hotmelt</i> de acordo com a temperatura.....	31
Figura 5 – Fluxograma de extração de resina.....	33
Figura 6 – Molécula de breu.....	34
Figura 7 – Extração de goma de breu.....	34
Figura 8 – Fluxograma de metodologia adotada.....	44
Figura 9 – Fluxograma de metodologia adotada para análise de resinas.....	45
Figura 10 – Embalagem de alumínio e amostras pesadas antes da exposição térmica, respectivamente.....	46
Figura 11 – Sistema de <i>cloudpoint</i> .....	47
Figura 12 – Sistema de produção de adesivo <i>hotmelt</i> .....	48
Figura 13 – Recipiente de vidro com amostras produzidas.....	48
Figura 14 – Amostras produzida durante o resfriamento em papel couchê.....	49
Figura 15 – Fluxograma de caracterização do adesivo.....	50
Figura 16 – Viscosímetro de Brookfield.....	51
Figura 17 – Aparato de <i>ring&amp;ball</i> .....	51
Figura 18 – Fluxograma de testes de colagem.....	53
Figura 19 – Rolo condicionador e chapa de COBB.....	53
Figura 20 – Corpo de prova do <i>criptest</i> .....	54
Figura 21 – Aplicador manual de adesivo <i>hotmelt</i> .....	55
Figura 22 – Corpo de prova do teste de recristalização.....	55
Figura 23 – Teste de tempo em aberto.....	56
Figura 24 – Amostras dos taquificantes ao decorrer do teste de estabilidade térmica.....	57
Figura 25 – Comparativo da taxa de variação de cor através da escala Gardner dos Taquificantes estudados.....	59
Figura 26 – Comportamento das viscosidades conforme a temperatura antes e depois da oxidação do éster não hidrogenado com glicerol.....	61
Figura 27 – Comportamento das viscosidades conforme a temperatura antes e depois da oxidação do éster hidrogenado com glicerol.....	62
Figura 28 – Comportamento das viscosidades conforme a temperatura antes e depois	

da oxidação do éster hidrogenado com glicerol (resina alimentícia).....	63
Figura 29 – Comportamento das viscosidades conforme a temperatura antes e depois da oxidação da resina hidrocarbônica C5.....	64
Figura 30 – Adesivos produzidos no laboratório da Socer após teste de oxidação.....	66
Figura 31 – Adesivos produzidos no laboratório no laboratório de P&D da Arteccla após teste de oxidação.....	66
Figura 32 – Teste de aplicação realizado com adesivo formulado com éster não hidrogenado com glicerol.....	68
Figura 33 – Teste de aplicação realizado com adesivo formulado com éster hidrogenado com glicerol.....	69
Figura 34 – Teste de aplicação realizado com adesivo formulado com éster hidrogenado com glicerol (alimentícia).....	69
Figura 35 – Teste de aplicação realizado com adesivo formulado com resina hidrocarbônica C5.....	70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Perspectivas de mercado em relação ao volume, quilo toneladas, receita (milhões de US\$), 2017-2028.....	27
Tabela 2 – Formulação do <i>hotmelt</i> .....	49
Tabela 3 – Análise de cor através da escala Gardner dos taquificantes estudados.....	58
Tabela 4 – Dados de <i>cloudpoint</i> dos diferentes taquificantes com polietileno metaloceno.....	60
Tabela 5 – Dados de viscosidade antes e depois da oxidação do éster não hidrogenado com glicerol.....	61
Tabela 6 – Dados de viscosidade antes e depois da oxidação do éster hidrogenado com glicerol.....	62
Tabela 7 – Dados de viscosidade antes e depois da oxidação do éster hidrogenado com glicerol (resina alimentícia).....	63
Tabela 8 – Dados de viscosidade antes e depois da oxidação da resina hidrocarbônica C5 hidrogenada.....	64
Tabela 9 – Resultados do teste de ponto de amolecimento.....	65
Tabela 10 – Massa de adesivo <i>hotmelt</i> com seu respectivo taquificante inseridos em estufa.....	67
Tabela 11 – Tempo de colagem a partir do <i>criptest</i> .....	68
Tabela 12 – Comportamento de tempo de recristalização.....	71
Tabela 13 – Comportamento de tempo em aberto.....	71

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AO	Alfa-oleofina
BPPE	Subprodutos de polietileno
C5	Resina Hidrocarbônica Hidrogenada C5
CAGR	Taxa de crescimento anual composta
EB	Éster de Glicerol
EBH	Éster de Glicerol Hidrogenado
EBHA	Éster de Glicerol Hidrogenado (Alimentícia)
EBNH	Éster de Glicerol Não Hidrogenado
EUA	Estados Unidos da América
EVA	Etileno-acetato de vinila
FIPE	Ceras de polietileno
FT	Fischer-Tropsch
HMA	Adesivo <i>hotmelt</i>
HMPSA	Adesivo <i>hotmelt</i> sensível à pressão
MePO	Poliiolefinas de metaloceno
PP	Polipropileno
SBC	Copolímeros de estireno
TCC	Trabalho de conclusão de curso
UNIPAMPA	Universidade Federal do Pampa
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos
VOCs	Compostos orgânicos voláteis

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\mu$  – Viscosidade dinâmica

$\nu$  – Viscosidade cinemática

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	20
2 OBJETIVOS .....	22
2.1. Objetivo Geral .....	22
2.2. Objetivos Específicos .....	22
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	23
3.1. Adesivos ao decorrer da história .....	23
3.2. Indústria de adesivos <i>hotmelt</i> .....	24
3.4. Fenômenos que governam a colagem.....	28
3.5. Adesivos hotmelt .....	30
3.5.1 Taquificantes .....	32
3.5.1.1. Resinas hidrocarbônicas .....	32
3.5.1.2. Resinas de breu.....	32
3.5.1.3. Resinas de breu hidrogenadas.....	36
3.5.2. Polímero.....	36
3.5.2.1. Polietileno base metaloceno .....	38
3.5.3. Cera.....	39
3.5.4. Antioxidantes.....	40
3.6. Estado da arte.....	40
3.7. Impacto ambiental .....	41
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1. Análise de Resinas.....	43
4.1.1. Estabilidade térmica .....	44
4.1.2. Compatibilidade ( <i>Cloudpoint</i> ).....	45
4.2. Produção de <i>hotmelt</i> .....	46
4.3. Caracterização do adesivo <i>hotmelt</i> .....	48
4.3.1. Viscosidade.....	49
4.3.2. Ponto de amolecimento ( <i>Ring&amp;Ball</i> ) .....	50
4.3.3. Termooxidação .....	51
4.4. Testes de colagem.....	51
4.4.1. <i>Criptest</i> .....	53
4.4.2. Teste de aplicação.....	53
4.4.3. Teste de Recristalização ( <i>set time</i> ) .....	54
4.4.4. Teste de Tempo em aberto ( <i>open time</i> ) .....	55

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5.1. Análise de Resinas.....	56
5.1.1. Estabilidade térmica .....	56
5.1.2. Compatibilidade ( <i>Cloudpoint</i> ).....	58
5.2. Produção de <i>hotmelt</i> .....	59
5.3. Caracterização do adesivo <i>hotmelt</i> .....	59
5.3.1. Viscosidade.....	59
5.3.2. Ponto de amolecimento ( <i>Ring&amp;Ball</i> ) .....	64
5.3.3. Termooxidação .....	64
5.4. Testes de colagem.....	66
5.4.1. <i>Criptest</i> .....	66
5.4.2. Teste de aplicação.....	67
5.4.3. Teste de Recristalização ( <i>set time</i> ) .....	70
5.4.4. Teste de Tempo em aberto ( <i>open time</i> ) .....	70
6 CONCLUSÃO.....	72
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	74
REFERÊNCIAS .....	75
ANEXOS .....	80

## 1 INTRODUÇÃO

Colas e adesivos em geral são materiais que estão presentes no dia a dia, porém de maneira sutil, passando despercebidos pelo consumidor, porém com grande valor em suas aplicações, o tornando indispensável para as indústrias e inevitavelmente para o consumidor. Esse tipo de material é conhecido desde a antiguidade (SHREVE, 1997), logo ao observar a natureza, já pode-se notar que insetos e animais produzem fluidos corporais mucosos, os quais tem característica de serem pegajosos, tais fatos foram notados pelos ancestrais da humanidade que tomaram para si essa tecnologia para aplicar em outros materiais (PIZZI, 2003). Para Li (2008) os adesivos *hotmelt* (HMAs) são utilizados para unir substratos iguais ou diferentes. Basicamente são compostos por um polímero termoplástico tem a função de fornecer peso molecular elevado e assim promover resistência mecânica, a resina ou agente aderente que facilita a aderência e proporciona pegajosidade e a cera cristalina contribui para o curto tempo de secagem, reduz a viscosidade do material derretido e fornece resistência ao calor na formulação final dos HMAs (ROBERTSON, 2020).

Os adesivos *hotmelt* são amplamente utilizados em diversas indústrias, como embalagens, etiquetas, fitas, automotiva e encadernação. Eles possuem vantagens significativas, como tempo de secagem rápido, baixa emissão de compostos orgânicos voláteis (VOCs) e custos reduzidos em comparação aos adesivos à base de solvente, para o consumidor.

Os adesivos de fusão a quente (HMAs) estão se tornando cada vez mais populares como opção de adesivo em ambientes de produção automatizados devido a seu curto tempo de secagem, que permite uma maior taxa de produção (ROBERTSON, 2020). HMAs são largamente usados na aplicação em embalagens, as quais são requeridas para produtos prontos para comer. O aumento do uso de adesivos *hotmelt* em diferentes nichos e aplicações é consequência do aumento das vendas das indústrias de consumidor final. Após o surto da COVID-19, companhias de adesivos *hotmelt* estão focando em alto crescimento devido o aumento do mercado consumidor em segmentos como o de embalagens, construção, descartáveis e higiene (GRAND VIEW RESEARCH, 2019; FUTURE MARKET INSIGHTS, 2023).

Nos últimos anos, houve esforços para desenvolver HMAs verdes, explorando matérias-primas como taquificantes de árvores e terpenos. A tendência é a de tornar os HMAs ecológicos e equilibrados entre as exigências tecnológicas, econômicas e sociais. Existem diversos esforços para melhorar as funcionalidades de polímeros existentes e desenvolver novos que atendam a requisitos econômicos e ambientais (LI, 2008), além disso pesquisas na área de

adesivos termoplásticos tem se concentrado nas poliolefinas metaloceno como componentes básicos, devido a sua menor densidade e maior resistência adesiva em comparação com outros HMAs (JOZEF, 2020).

O crescente empenho da indústria química para encontrar alternativas de suprimento de matérias-primas e com a disponibilidade futura e a sustentabilidade dos recursos naturais, ou seja, busca por uma economia mais sustentável (FUTURE MARKET INSIGHTS, 2021), evidencia a carência por pesquisas relacionadas à essa área. Dado isso, o presente trabalho visou estudar a compatibilidade de material proveniente de fonte renovável na aplicação em adesivos *hotmelt* base metaloceno.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

Realizar um estudo comparativo na formulação de adesivo *hotmelt* a base metaloceno entre resinas de breu e resina hidrocarbônica, para aplicação em embalagens.

### 2.2. Objetivos Específicos

- a) Analisar as resinas comparadas (resina de breu, resina de breu hidrogenada e resina hidrocarbônica) quanto a estabilidade térmica e compatibilidade utilizando método de *cloudpoint*;
- b) Produzir adesivos *hotmelt* modificando a resina empregada (resina de breu, resina de breu hidrogenada e resina hidrocarbônica);
- c) Caracterizar o adesivo *hotmelt* produzido quanto a sua viscosidade em viscosímetro brookfield conforme a norma NBR 9393, ponto de amolecimento através do ring and ball de acordo com a norma NBR 9424 e observar a variação de cor após o ensaio de termooxidação;
- d) Testar o *hotmelt* produzido no item “b” para aplicação em embalagem de papelão previamente caracterizado, utilizando método de *criptest*, tempo de recristalização (*set time*), tempo em aberto (*open time*), segundo a norma NBR 9684, e colagem;
- e) Analisar termooxidação dos adesivos *hotmelt* produzidos no item “b” através da comparação da variação de cor;

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Colas e adesivos em geral são materiais que se apresentam de modo sutil em um projeto, porém são indispensáveis na produção de diversos produtos usados no dia a dia. Historicamente as colas são registradas como tipo mais antigo de material aderente, sendo conhecida há pelo menos 3300 anos. O desenvolvimento de adesivos tem sido alvo de pesquisas desde o século passado. Dentre os tipos de colas e adesivos, os a base de caseína e amido têm ganhado espaço no mercado nos últimos 50 anos, enquanto adesivos a base de resinas sintéticas tem-se desenvolvido apenas nas últimas duas décadas (SHREVE, 1997).

Segundo a NBR 9239, adesivo é uma substância ou matéria capaz de manter materiais unidos, mediante ligações de forças de interfaces. Usualmente as classificações aplicadas aos adesivos estão relacionadas à natureza do polímero base e do meio em que estão dissolvidos.

#### 3.1. Adesivos ao decorrer da história

A história de adesivos e selantes está completamente atrelada à história e ao desenvolvimento da humanidade. Embora o uso desses materiais seja relativamente recente, alguns puderam ser vistos desde a antiguidade. Ao observar a natureza, já pode-se notar que insetos e animais produzem fluidos corporais mucosos, os quais tem característica de serem pegajosos, e assim foram notados pelos ancestrais da humanidade que tomaram para si tal tecnologia para aplicar em outros materiais (LEPORE, 2014). A tecnologia do *hotmelt* foi concebida quando alguns materiais naturais se depositavam em cima de rochas aquecidas pelo sol, eles derretiam e se tornavam pegajosos, em seguida, ao anoitecer, esses materiais se resfriavam e endureciam. Tal evento foi observado e replicado usando fogo, e assim aplicado em armas como ponta de lanças. Outros adesivos usados pelos seres humanos primitivos são chamados de cera de abelha, resina de breu, borracha, goma-laca, enxofre, alcatrão e gomas vegetais (PIZZI, 2003).

Inicialmente, o uso de materiais como lama e argila em construções, reforçando palha e outros materiais vegetais, que mais tarde se tornaram tijolos e seriam unidos pelo mesmo material ou até mesmo outros tipos de materiais, como argamassa (PIZZI, 2003).

Os materiais chamados de cimentos, colas, gomas, resinas e adesivos e selantes eram usados sem a interação de outros tipos de material para melhorar as propriedades adesivas já existentes (PIZZI, 2003).

Conforme ocorria o desenvolvimento humano, artigos como ferramentas e armas foram produzidos usando cipós e peles, tendões e outras partes de animais, onde alguns tinham propriedades auto adesivas agindo juntamente com os nós (PIZZI, 2003).

Estátuas de aproximadamente 6.000 anos, em templos babilônicos, contém cimento betuminoso usado para fixar globos oculares de marfim. Já a combinação de clara de ovo e limão foi usada pelos godos há 2 mil anos atrás para prender moedas romanas à madeira, que permanecem intactas até hoje. Além disso, existem registros na bíblia dizendo que o betume era a argamassa para a Torre de Babel. Cera de abelha e alcatrão de pinho eram usados na calafetagem de vasos romanos que dominavam o Mediterrâneo. Em tempos antigos, os egípcios usavam colas de caseína para laminar madeira para móveis, muitos dos quais resistiram até os tempos modernos apesar do clima seco. Eles desenvolveram pastas de amido para uso na colagem papiro, para materiais têxteis e para colar couro (PIZZI, 2003).

Em 1690, a primeira planta industrial de cola comercial foi fundada, e no início do século 19 colas à base de caseína tinham sido produzidas na Alemanha e Suíça. A primeira patente nos Estados Unidos foi feita em 1876, e adesivos de amido foram usados em selos postais pela primeira vez em 1840. Após isso, antes dos adventos de resinas adesivas sintéticas, resinas de celulose semi-sintética, foram desenvolvidas, porém quando foram dissolvidos em solvente e usados com adesivos, não está descrito na literatura. O primeiro adesivo sintético desenvolvido foi a chamada nitrocelulose, e é ainda um dos mais importantes. Mais tarde, outros ésteres como o acetato foram desenvolvidos (PIZZI, 2003).

Apenas nos tempos modernos tem-se tentado diferenciar adesivos e selantes, onde a maior parte tem sido de forma vã, já que a maioria dos chamados adesivos também servem com selantes, e todos os selantes tem propriedades adesivas. Alguns selantes poliuretanos e silicones têm propriedades de força similares aos adesivos estruturais (PIZZI, 2003).

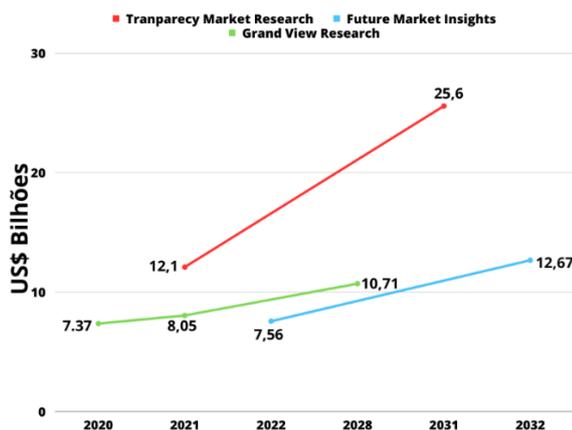
### **3.2. Indústria de adesivos *hotmelt***

Com o surto de COVID-19, houve um aumento significativo na demanda por produtos, o que conseqüentemente levou a um aumento na necessidade de embalagens e rótulos. Isso ocorreu devido às restrições de bloqueio que foram implementadas em todo o mundo. A paralisação resultou em um crescimento exponencial dos serviços de entrega de produtos de comércio eletrônico, o que, por sua vez, impulsionou as atividades de produção e consumo. Nesse contexto, os adesivos *hotmelt* desempenharam um papel fundamental, sendo amplamente

utilizados na embalagem de caixas de encomendas, na aplicação de rótulos e no fechamento dessas embalagens. (GRAND VIEW RESEARCH, 2020).

De acordo com fontes de pesquisa, o mercado global de adesivos *hotmelt* deve manter crescimento nos próximos anos, conforme demonstrado na Figura 1, que analisa o tamanho de mercado em diferentes fontes e estima o valor nos próximos anos.

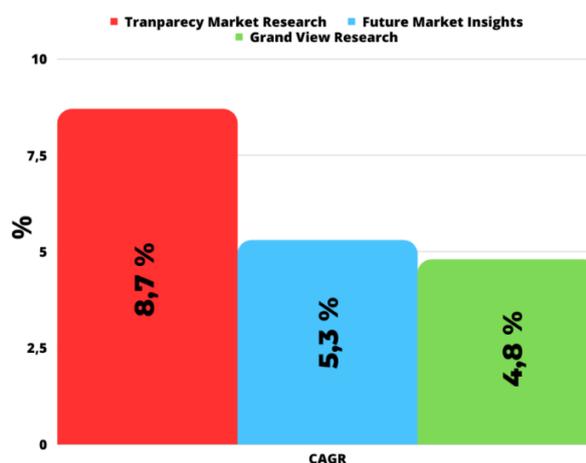
Figura 1 – Análises de tamanho de mercado global.



Fonte: Adaptado Future Market Insights, 2021, Grand View Research, 2020 e Transparency market research, 2021.

A partir dos dados a Future Market Insights (2021) apresenta uma taxa de crescimento anual composta (CAGR) de 5,3%, de 2022 à 2032, enquanto o valor mostrado pela Grand View Research (2020) ser mais pessimista, em comparativo com a Future Market Insights (2021), de 4,8% de 2021 a 2028. Já a Tranparecy Market Research (2021) apresenta a visão mais otimista das pesquisas analisada, com taxa de crescimento de 8,7%, dados demonstrados na Figura 2.

Figura 2 – Análise de mercado global



Fonte: Adaptado Future Market Insights, 2021, Grand View Research, 2020 e Transparency market research, 2021.

Os adesivos *hotmelt* são amplamente utilizados por fabricantes de carros e caminhões para a adesão de carpetes, forros de teto, radiadores e baterias. Além disso, a poliolefina é utilizada para revestimento de componentes eletrônicos e isolamento de fios; fortalecendo assim a demanda por HMAs na indústria automotiva devido à sua segurança, qualidade e confiabilidade. Os *hotmelts* de poliolefinas são amplamente utilizados em aplicações de montagem de produtos. As boas propriedades de barreira, excelente resistência química e baixa permeabilidade à umidade são os fatores de destaque que impulsionam o segmento. Muitos fabricantes de dispositivos eletrônicos usam HMAs para fixar peças e fios para isolar e proteger os componentes do dispositivo. As crescentes atividades de construção e reforma de edifícios existentes estão impulsionando a demanda por adesivos *hotmelt* devido às suas múltiplas aplicações, incluindo a instalação de pisos, carpetes, revestimentos cerâmicos e vidros. O uso de HMA melhora a aparência estética do piso em comparação com grampos e pregos. (GRAND VIEW RESEARCH, 2020). O aumento do uso de adesivos de cola quente, *hotmelt*, na indústria de embalagens para várias aplicações como a vedação de caixas e caixas para alimentos e embalagens de consumo em geral estão impulsionando o crescimento do mercado, pois oferecem adesão a uma ampla variedade de materiais e superfícies, como tecido, papéis, cerâmica, metal, papelão e plásticos. Em países com maior número de negócios *e-commerce* como Índia e China demandam grande uso de adesivos *hotmelt* principalmente em rótulos e embalagens, impulsionado pelo aumento de compras *online* (TRANSPRECY MARKET RESEARCH, 2023).

Os Estados Unidos (EUA) também são um importante fabricante e consumidor de adesivos *hotmelt*. Prevê-se que o setor de embalagens na região seja o fator chave para o crescimento do mercado devido à presença de alguns dos maiores fabricantes de embalagens (GRAND VIEW RESEARCH, 2020). Já na China há ampla presença de indústrias de consumidor final, ocasionando interesse da maior parte da mão de obra estrangeira pretende penetrar no mercado de adesivos *hotmelt* nesse país. (FUTURE MARKET INSIGHTS, 2021). Em termos de receita, a Ásia-Pacífico obteve a maior participação de mais de 45,0% em 2020. O crescimento significativo dos serviços de comércio eletrônico na região, juntamente com o rápido aumento da demanda por produtos não tecidos, é o principal fator que impulsiona o crescimento do mercado na região. O aumento da competitividade está trazendo mais oportunidades devido à vasta aplicação dos adesivos *hotmelt*, o que ajuda a impulsionar a demanda do produto. Prevê-se que a Europa testemunhe um crescimento constante durante o período de 2017 à 2028. O aumento das atividades de construção, o crescimento do setor automotivo e o aumento dos serviços de entrega de produtos *online* nos países desenvolvidos

da Europa Ocidental, incluindo Itália, Reino Unido, Alemanha, França e Espanha, influenciarão positivamente o crescimento do mercado na região (GRAND VIEW RESEARCH, 2020).

Prevê-se que o segmento de borracha registre um CAGR de 5,4%, em termos de receita, de 2021 a 2028. O produto é usado principalmente na adesão de adesivos sensíveis à pressão, como etiquetas, fitas e gráficos. A colagem imediata oferecida pelo produto torna o processo de fabricação mais rápido, o que economiza tempo e mão de obra; impulsionando assim o crescimento do mercado (GRAND VIEW RESEARCH, 2019). A Tabela 1 mostra quais os maiores seguimentos de adesivos e também os maiores mercados de adesivos.

Tabela 1 – Perspectivas de mercado em relação ao volume, quilotoneladas, receita (Milhões de US\$), 2017 – 2028.

	<b>Produtos</b>	<b>Mercado</b>
1°	Etileno acetato de vinila (EVA)	Embalagem
2°	Poliuretano	Carpintaria
3°	Borracha	Automotivo
4°	Polioefina	Não tecidos

Fonte: Grand View Research (2020).

Os adesivos *hotmelt* são amplamente utilizados em diversas indústrias, como embalagens, etiquetas, fitas, automotiva e encadernação. Eles possuem vantagens significativas, como tempo de secagem rápido, baixa emissão de compostos orgânicos voláteis (VOCs) e custos reduzidos em comparação aos adesivos à base de solvente. O segmento de embalagens é onde há o maior uso de adesivos *hotmelt*, em que, em 2020, representou a maior participação na receita de mais de 30,0% (ROBERTSON, 2020; GRAND VIEW RESEARCH, 2020). É utilizado no fechamento de abas de caixas de papelão ondulado e cartonadas na indústria de embalagens. O segmento de Etileno-Acetato de Vinila (EVA) deteve a maior participação de volume de mais de 40,0% em 2020. O EVA é um adesivo copolímero, implantado em vários setores, incluindo embalagem, montagem, papel e automotivo. Excelente adesão, forte resistência mecânica, solubilidade de parafina e flexibilidade superior são as principais características que impulsionam o crescimento do segmento (GRAND VIEW RESEARCH, 2020).

A demanda por adesivos *hotmelt* está crescendo devido à expansão dos setores de embalagens, produtos descartáveis e higiene. Especialmente o segmento de não tecidos deve

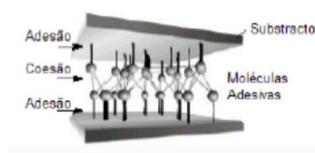
ter um aumento significativo de 2021 a 2028, impulsionado pela preocupação com higiene pessoal e maior renda disponível. As boas propriedades de barreira, excelente resistência química e baixa permeabilidade à umidade são os fatores de destaque que impulsionam o segmento. Empresas do ramo estão focadas em atender essa demanda crescente e aproveitar o crescimento nas indústrias de consumo. Os adesivos *hotmelt* são amplamente utilizados em embalagens de produtos prontos para consumo. Empresas que conseguirem expandir sua capacidade de produção para atender à demanda em ascensão estão bem posicionadas para se beneficiar desse cenário. (GRAND VIEW RESEARCH, 2020).

A embalagem desempenha um papel importante em quase todos os setores finais para segurança e durabilidade dos produtos. A natureza dos setores de consumidor final, variam em produtos automotivos à produtos de higiene pessoal, os quais possuem e necessitam embalagens personalizadas. Tal fato, criou uma demanda por adesivos *hotmelt* (FUTURE MARKET INSIGHTS, 2021).

### 3.4. Fenômenos que governam a colagem

Para LI (2008) Os adesivos *hotmelt* (HMAs) são utilizados para unir substratos iguais ou diferentes. A atenção principal deve ser dada às propriedades adesivas nas regiões interfaciais onde os revestimentos adesivos se encontram. Embora o desempenho de aderência dos HMAs tenha sido amplamente estudado, poucos estudos abordam a força sob diferentes condições de produção, transporte e uso. Além da aderência, outros parâmetros relacionados ao sistema aderente também são importantes para avaliar o desempenho geral de um HMA. Um processo de colagem é governado por dois fenômenos físico-químicos: a adesão e a coesão. A adesão é a resistência mecânica da interface entre o filme adesivo e o substrato, enquanto que a coesão é a resistência interna do filme adesivo. Com relação à adesão, é de especial interesse a adesão instantânea, que consiste na ligação rápida entre o filme adesivo e o substrato sob ação de uma leve pressão. A adesão instantânea usualmente recebe o nome de *tack* ou pegajosidade (SILVA, 2008). A Figura 3 ilustra os fenômenos citados de adesão e coesão nos substratos.

Figura 3 – Fenômeno de coesão e adesão na colagem.



Fonte: SILVA (2008).

Adesão é geralmente dividida em duas categorias: adesão específica e adesão mecânica. A adesão específica, também conhecida como adesão química, é resultado da força de ligação entre o adesivo e o substrato, que é mais forte quanto maior for a afinidade química entre eles. Já a adesão mecânica ocorre com a penetração do adesivo nos poros do substrato, criando espécies de ganchos mecânicos de fixação. Vários mecanismos têm sido propostos para explicar esses tipos de adesão, incluindo Ligação Química, Eletricidade, Adsorção, Difusão e Ancoragem Mecânica, Coesão e *tack*. Coesão é a resistência interna do adesivo e se refere à capacidade do filme adesivo de suportar forças de descolagem (SILVA, 2008).

O desempenho adesivo depende fortemente das propriedades dos substratos, logo é importante investigar o comportamento da ligação para projetar métodos de colagem eficazes para substratos diferentes. Para uma avaliação completa, é necessário considerar as propriedades dos substratos, o tipo de tensão na junta, a condição de carga, a faixa de temperatura de serviço, a adequação do equipamento, o tempo de cura, a vida útil esperada e a reciclabilidade. Para atender aos requisitos de desempenho, a resistência de ligação, durabilidade e adaptabilidade ao processo são os parâmetros mais importantes a serem avaliados. Além disso, as especificações de desempenho adesivo, como espessura do revestimento, acabamento da superfície e preparação dos substratos também devem ser abordados (LI, 2008).

Já *tack* refere-se à capacidade de ligação instantânea quando um adesivo e uma superfície são postos em contato representa a habilidade deles de formar uma ligação de força medida com outro material sob condições de pressão leve e contato curto, é uma propriedade importante para adesivos sensíveis à pressão (ABDEL-RAOUF, 2018; SILVA, 2008). Vários métodos de teste estão disponíveis para avaliar a aderência. Embora existam poucos padrões da indústria, os testes de falha são comuns. Nestes testes, uma tensão de abertura é aplicada à ligação e a temperatura em que a ligação pode suportar o estresse por um longo período de tempo (por exemplo, 24 horas) é determinada. A composição e propriedade dos polímeros e ceras, em particular, suas interações, como a microestrutura e a morfologia resultantes, são cruciais. Outros componentes principais dos HMAs também afetam esta interação. As falhas podem ser adesivas (entre o substrato e a camada adesiva) ou coesivas (dentro da própria camada adesiva). O desempenho dos materiais do HMA é sempre crucial, pois uma falha frágil pode levar a uma falha interfacial. O comportamento de falha também depende dos dois substratos e das condições (LI 2008).

Um dos fenômenos que governam a colagem é a adesão, ela é relevante para diferentes áreas e nos últimos anos seu estudo se tornou muito importante. A área de adesivos é a principal

aplicação desse fenômeno, que substitui parcialmente técnicas de fixação como parafusamento e rebiteagem. Esse tipo de tecnologia permite uma redução de custos e melhor distribuição de tensão no material em que é aplicado (PIZZI, 2003).

Os adesivos têm seu comportamento em uma instância particular dependendo crucialmente das propriedades do substrato, onde existe a necessidade de uma forte interface entre o material adesivo e os corpos sólidos, bem como a exigência de uma geometria confinada (GAY, 2008).

### **3.5. Adesivos hotmelt**

Os adesivos *hotmelt* (HMAs) estão em uso desde 1950. Eles são materiais sólidos termoplásticos sem solventes que são caracteristicamente sólidos a baixas temperaturas (geralmente abaixo de 82 °C), e são fluidos de baixa viscosidade em altas temperaturas (geralmente acima de 82 °C). Hoje em dia, os HMAs estão completamente difundidos no mercado, sendo usados em uma variedade de processos de fabricação, incluindo; embalagem, encadernação, montagem do produto e selagem térmica de caixas, bem como outras aplicações sensíveis à pressão, como produtos descartáveis, selos e envelopes.

Um HMA típico é formulado com quatro componentes principais: polímero (cerca de 33%), agente de aderência/resina (cerca de 33%), cera (cerca de 32%) e antioxidante (cerca de 1%) (LI, 2008). Os adesivos de fusão a quente (HMAs) estão se tornando cada vez mais populares como opção de adesivo em ambientes de produção automatizados devido a seu curto tempo de secagem, que permite uma maior taxa de produção. O polímero termoplástico tem a função de fornecer peso molecular elevado e assim promover resistência mecânica, já a resina ou agente aderente que facilita a aderência e proporciona pegajosidade e a cera cristalina contribui para o curto tempo de secagem, reduz a viscosidade do material derretido e fornece resistência ao calor na formulação final de HMA (ROBERTSON, 2020).

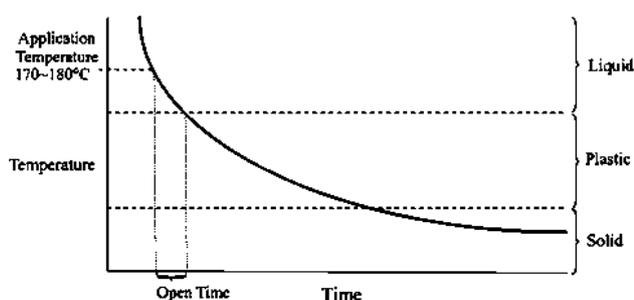
Uma das principais vantagens dos HMAs é sua velocidade de processamento. No entanto, a resistência ao calor e a penetração no substrato são geralmente piores do que em adesivos líquidos (como sistemas reativos puros, adesivos baseados em solvente ou água). Além disso, as temperaturas de operação normais dos HMAs são elevadas (a temperatura prática de operação é geralmente acima de 150°C para derreter os HMAs), o que pode causar problemas para os usuários e limitar sua utilização em algumas operações (por exemplo, a carbonização pode ocorrer em temperaturas elevadas). Além disso, há claros riscos para a saúde e segurança dos operadores da planta que trabalham com equipamentos em temperaturas tão altas.

Atualmente, a pesquisa e o desenvolvimento estão focados em maximizar as vantagens do processo HMA e minimizar suas deficiências (LI, 2008).

O estudo dos parâmetros tecnológicos ou de processo, tempo aberto e tempo definido, em um HMA é crucial na determinação de suas propriedades e funcionalidades. O impacto das ceras nestes parâmetros tem sido intensivamente investigado. Foi verificado que a escolha da cera e sua compatibilidade com o sistema HMA são fatores determinantes para o tempo aberto e tempo definido. Em geral, ceras com alta temperatura de recristalização e compatibilidade limitada com o sistema HMA definem mais rapidamente (LI, 2008).

Em comparação com outros adesivos, por exemplo, os adesivos convencionais à base de solvente, os adesivos *hotmelt* mostram uma variedade de propriedades mecânicas. Esses adesivos formam uma forte ligação rapidamente, simplesmente por resfriamento, e são compatíveis com a maioria dos materiais, além de serem limpos e fáceis de lidar. Algumas características ficam evidentes de acordo com a temperatura, como é possível observar na Figura 4. Em geral, os HMAs não são sensíveis à água, podendo assim, se a superfície onde estão aplicados permitir, entrarem em contato com umidade sem interferir em suas propriedades, porém se os HMAs forem aplicados a uma superfície úmida ou molhada, seu desempenho de colagem pode tornar-se pobre com o tempo (LI, 2002).

Figura 4 – Propriedade do *hotmelt* de acordo com a temperatura.



Fonte: PIZZI (2003).

A principal função de um adesivo *hotmelt* (HMA) é sua capacidade de aderência, mas também é importante torná-lo fácil e seguro de manipular, prolongar sua vida útil e aumentar a faixa de resistência à temperatura, sendo que a tecnologia do *hotmelt* exibe numerosas vantagens exclusivas em comparação com outros adesivos como: custo reduzido dos adesivos, remoção das emissões de compostos orgânicos voláteis (VOCs) do processo, eliminação do risco de explosão de adesivos à base de solvente, remoção de secadores na linha de produção e simples operação para vários substratos ou situações. Além disso, a pesquisa deve levar em

consideração a questão econômica, como custos regulatórios e de energia. Para avanços significativos, novos tipos de HMAs e matérias-primas são chave. A preocupação com o meio ambiente levou a busca por alternativas mais sustentáveis, como o uso de produtos naturais em embalagens de papel. A manipulação de solventes usados em adesivos à base de solvente é um grave problema ambiental, assim como a compatibilidade com a reciclagem de substratos. A maioria dos ingredientes dos HMAs são sintetizados a partir de derivados de petróleo, que geralmente não são biodegradáveis, tornando necessário explorar novas matérias-primas biodegradáveis. Nos últimos anos, houve esforços para desenvolver HMAs verdes, explorando matérias-primas como taquificantes de árvores e terpenos. A tendência é a de tornar os HMAs ecológicos e equilibrados entre as exigências tecnológicas, econômicas e sociais (LI, 2008).

### **3.5.1 Taquificantes**

Taquificantes são componentes fundamentais em adesivos *hotmelt*, em geral são utilizadas resinas taquificantes. Para a utilização adequada da resina taquificante, deve-se atentar à compatibilidade com o polímero base, polaridade, cor, estabilidade térmica e ponto de amolecimento. Em geral a função desse componente, é aumentar a adesão do polímero aos substratos, melhorar o umedecimento da superfície, reduzir a viscosidade do adesivo, aumentar o tempo em aberto e também a flexibilidade em baixas temperaturas. As resinas taquificantes podem ser do grupo de: resinas fenólicas, resinas hidrocarbônicas e resinas de breu (MARTINEZ, 1997).

#### **3.5.1.1. Resinas hidrocarbônicas**

Resinas hidrocarbônicas são polímeros derivados do petróleo, elas podem se classificar como aromáticas C<sub>9</sub>, alifáticas C<sub>5</sub> e diênicas (C<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. As resinas hidrocarbônicas aromáticas são derivadas de diversos monômeros como por exemplo o estireno. Já as resinas alifáticas provem das frações mais leves do petróleo, tendo como monômeros principais cis e trans-piperileno (MARTINEZ, 1997).

#### **3.5.1.2. Resinas de breu**

O uso de resinas naturais provenientes das árvores pôde ser visto nos tempos em que embarcações eram apenas construídas de madeira, surgindo as lojas navais. O termo loja naval

é geralmente aplicado ao grupo de produtos obtidos a partir da destilação ou extração de madeira macia ou da oleoresina. Esses produtos incluem a terebintina, a resina, o óleo de pinho, óleo de resina e aguardente, alcatrão de pinheiro e piche. A rota de produção é ilustrado através da Figura 5.

Figura 5 – Fluxograma de produção de resina.



Fonte: SALVADOR (2019).

Como citado, tais produtos eram usados pela Marinha nos tempos dos navios de madeira (SHREVE, 1997). Atualmente, existem três métodos principais para extrair resina comercialmente: Destilação de terebintina volátil da oleoresina extraída de ferida de pinheiros vivos para obtenção de resina de goma (*gum rosin*), extração com solvente da madeira de pinus com cerca de 10 anos, juntamente com a remoção da terebintina por destilação a vapor para obtenção de breu (*wood rosin*) e a separação de resina de ponta proveniente de beneficiamento de polpa de kraft (*tal oil*) (ABDEL-RAOUF, 2018).

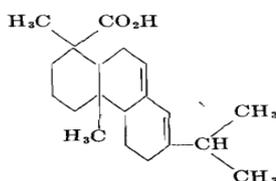
O resíduo não volátil é conhecido como Breu (colôfonia). A maior fonte de resina são os pinheiros (gênero *Pinus*), não só por serem conhecidos no Hemisfério Norte, mas também por seu uso rigoroso nas indústrias de madeira e celulose. No passado, as resinas de pinho eram usados na impermeabilização de navios de madeira (ABDEL-RAOUF, 2018).

A terebintina e a resina são complexos misturas de compostos orgânicos obtidos a partir de madeira de pinho ou seiva, sendo a destilação destrutiva da madeira produz terebintina, mas não produz resina, enquanto os resíduos de goma recuperados produzem resina, mas não terebintina. Os registros mais antigos mostram que a terebintina estava sendo feita em 1606 em Maine, nos Estados Unidos da América. A terebintina pode ser usada como diluente doméstico para tintas e vernizes, além de usos químicos importantes que incluem cânfora sintética, terpineóis, produtos farmacêuticos, fabricação de inseticidas e a produção de aditivos para óleos lubrificantes expostos a temperaturas extremamente altas. Os tipos de resina estão no mercado,

amplamente diferenciados pela cor, clareza, número de saponificação e ponto de amolecimento (SHREVE, 1997).

O breu (colofônia) é uma resina termoplástica sólida extraída de árvores da espécie *Pinus*, apresentando aparência amarela pálida à âmbar escuro, descrito através da estrutura química demonstrada na Figura 6. Os componentes mais importantes de resina são ácidos de resina, sendo o ácido abiético o principal ácido resinoso. A resina é extraída de várias espécies de madeira em uma porcentagem muito pequena, apenas cerca de 2-5%. Em geral, a composição varia entre as diferentes espécies de madeira e também em diferentes partes da mesma árvore (ABDEL-RAOUF, 2018).

Figura 6 – Molécula de breu.



Fonte: SHREVE (1997).

Derivados de resina de colofônia têm sido investigados avaliados por seu valor em aplicações diversas como na indústria farmacêutica, revestimento de filme, formação de matriz, sistemas de liberação de fármacos e microencapsulação. Além disso, esse tipo de resina tem grande importância em muitos outros campos industriais, como na indústria de tintas, indústria de revestimentos, agentes de cura epóxi e como adesivos (ABDEL-RAOUF, 2018). A extração da resina é ilustrada através da Figura 7.

Figura 7 – Extração de goma de breu.



Fonte: SALVADOR (2019).

Além de poder ser utilizada como monômeros reativos ou comonômeros em uma diversidade de sistemas de polimerização (ABDEL-RAOUF, 2018). É uma substância sólida vítrea, semi-transparente e insolúvel em água, mas solúvel em alguns solventes orgânicos. Tem um cheiro característico e é composta principalmente por ácido resinoso. A sua vasta diversidade química resulta em diferentes produtos finais, e a sua estabilidade química e térmica faz com que tenha muitas aplicações (FORTE, 2015).

A resina e seus derivados são frequentemente usados como aditivos de polímeros em diferentes capacidades, tendo um papel importante como plastificante. Na área de petróleo, derivados de resina encontram aplicações como emulsificantes devido à sua natureza anfifílica, ou seja, é capaz de promover interação entre meios com diferentes polaridades, e como inibidores de corrosão. Eles também podem ser usados como dispersantes de derramamento de óleo (ABDEL-RAOUF, 2018). Outros usos da resina são para revestimentos protetores como vernizes, esmaltes, tintas, em produtos químicos e farmacêuticos e na indústria de adesivos. A resina entra em inseticidas e germicidas por causa de sua adesividade (SHREVE, 1997).

Quando comparado com terpenos e resinas hidrocarbônicas, verificou-se que a resina os ésteres têm propriedades adesivas superiores. Assim, quando são incorporados em uma variedade de substratos poliméricos, eles aumentam sua aderência. Esses polímeros incluem copolímeros de etileno-acetato de vinila, borracha natural e elastômeros termoplásticos, poliuretanos, onde os derivados da resina participam quimicamente no crescimento do polímero, e como emulsões aquosas (ABDEL-RAOUF, 2018).

A esterificação de ácidos resínicos é feita industrialmente com altas temperaturas (260-300°C) e catalisadores de óxidos metálicos. Os ésteres comerciais mais comuns são com metanol e polióis como etileno glicol, pentaeritritol, dietileno glicol e glicerol. Os ésteres de glicerol foram usados primeiro em revestimentos protetores, mas os ésteres de pentaeritritol são mais duros e duráveis para vernizes (ABDEL-RAOUF, 2018). A preparação de goma éster tem como objetivo principal atingir uma especificação de índice de acidez e produzir um produto claro e livre de glicerol não reagido. A goma éster se refere aos ésteres não modificados de glicerol das resinas naturais. O tipo de resina escolhida afeta a faixa de amolecimento, mas a formulação e o processamento também são importantes. Um processamento inadequado, como altas temperaturas ou catalisadores inadequados, pode resultar em um produto mais escuro ou mais macio. A cor pode ser uma indicação da qualidade da goma (HIND, 1954).

### 3.5.1.3. Resinas de breu hidrogenadas

A hidrogenação é um dos métodos mais comuns para prevenir a oxidação da resina pelo ar. A intensidade da hidrogenação varia dependendo das ligações duplas na reação. A primeira ligação dupla é facilmente hidrogenada, mas a segunda é difícil. A ligação dupla residual é muito resistente à oxidação, então a estabilidade é alcançada mesmo sem completar a formação de espécies dihidro. A hidrogenação é feita passando a resina fundida por um catalisador a 125 atm e 230°C por 5 horas. Nestas condições, as resinas refinadas perdem sua cor e produzem um produto quase incolor (MARTINEZ, 1997).

### 3.5.2. Polímero

Outro componente fundamental na formulação de adesivos é o polímero, com principal função de fornecer coesão (SILVA, 2008). Conforme o tamanho das moléculas, sendo elas muito grandes, contendo um número de átomos encadeados superior a uma centena e podendo atingir valor ilimitado, também chamadas macromoléculas, costumam apresentar propriedades singulares, muito mais dominantes que decorrem da natureza química dos átomos das quais são constituídas ou dos grupamentos funcionais presentes. Tais propriedades se devem à interações envolvendo segmentos da mesma macromolécula ou de outras, a forma e o comprimento das ramificações presentes na cadeia macromolecular, características que têm papel fundamental. A semelhança entre o conceito de macromoléculas e polímeros é notável. A expressão “polímero” surgiu em 1832 por Berzelius, tal termo vem do grego “muitas partes” (MANO, 1985). Os polímeros termoplásticos podem ser classificados de várias maneiras. No com base nas matérias-primas, podem ser simplesmente agrupadas como resinas sintéticas, materiais derivados de celulose, resinas naturais e produtos proteicos. Para SHEREVE (1997), o termo plástico refere-se aos materiais rígidos que em seu curso de fabricação foram plásticos em algum estágio, mas quando usados são rígidos, mostrando nenhum ou apenas moderado deformação sob uso, excluindo assim os produtos relacionados conhecidos como borrachas ou elastômeros. Plásticos e resinas podem ser definidos como materiais orgânicos que podem ser facilmente moldados por ação mecânica ou química para dar resistência, substâncias não cristalinas que são sólidas em temperaturas normais.

Do desenvolvimento de plásticos em laboratório aos reconhecidos produtos da indústria, houve a criação de diferentes materiais de construção e mais econômicos para a engenharia. Os plásticos não só podem substituir parcialmente os metais como também serem usados aliados a

eles. As matérias-primas básicas comuns são carvão, petróleo, algodão, madeira, gás, ar, sal e água. Os plásticos demonstram aplicações extremamente amplas devido à sua resistência à água, facilidade de fabricação e notável gama de cores. Os artigos moldados, após a presa e cura nas formas, podem ser retirados a quente sem entortando. As resinas termoplásticas são frequentemente obtidas a partir de derivados de etileno que podem ser feitos para polimerizar sob a influência do calor e dos catalisadores. Esses materiais são amolecidos pelo calor e afetado por certos solventes. Quando moldados, devem ser resfriados no molde antes de descarregar para que não ocorra empenamento. Uma notável característica dessas resinas é a capacidade de suas sucatas ou rejeitos serem retrabalhados juntamente com o novo material. A estrutura das resinas termoplásticas é a de uma molécula linear ou de corda. Sob materiais termoplásticos deve incluem-se os derivados da celulose, principalmente ésteres e éteres plastificados. Essas composições, como as resinas termoplásticas sintéticas, são amolecidas por calor (SHEREVE, 1997).

Polímeros em HMAs desempenham um papel fundamental nas propriedades mecânicas, tornando seu estudo crucial. Esses polímeros influenciam a viscosidade, reologia, resistência coesiva, flexibilidade e adesão. Embora tenham importância, os polímeros nem sempre apresentam todas as propriedades e funcionalidades desejadas devido a fatores ambientais e de carga. Há esforços para melhorar as funcionalidades de polímeros existentes e desenvolver novos que atendam a requisitos econômicos e ambientais (LI, 2008).

O Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) possui diversas aplicações e pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. Ele é utilizado na produção de filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos. Além disso, o PEBD é empregado na fabricação de embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas. Outras aplicações incluem o revestimento de fios e cabos, bem como a produção de tubos e mangueiras (ROSA, 2014).

A produção do polietileno é tradicionalmente realizada a partir do monômero etileno ( $C_2H_4$ ), que se encontra no estado gasoso. Durante essa reação, as duplas ligações presentes em cada molécula de etileno são rompidas, e dois dos elétrons que originalmente faziam parte dessa ligação são utilizados para formar uma nova ligação simples  $C - C$  com outras duas moléculas de etileno. Esse processo resulta na formação de macromoléculas de alta massa molecular, conhecidas como polímero. Esse tipo de polimerização, que ocorre através do acoplamento de monômeros usando suas ligações múltiplas, é chamado de polimerização por adição (ROSA, 2014).

### 3.5.2.1. Polietileno base metaloceno

Os polímeros obtidos pela polimerização de olefinas são os mais produzidos e vendidos pela indústria petroquímica global (SILVEIRA, 2008). Polímeros e agentes de adesão variados podem ser usados, dependendo do substrato que precisa ser ligado. Alguns dos polímeros amplamente utilizados para HMAs incluem copolímeros de etileno-acetato de vinila (EVA), poliolefinas catalisadas por metaloceno, copolímeros de estireno (SBC), poliamidas e poliésteres, com os copolímeros EVA sendo os mais comuns. Entre os agentes de adesão, os ésteres derivados de resina são os mais comuns e usados principalmente com polímeros polarizados. Quando se usa polímeros não-polares (poliolefinas), os taquificantes derivados de hidrocarbonetos são preferenciais para melhorar a compatibilidade do HMA. (ROBERTSON, 2020).

Recentemente, a pesquisa na área de adesivos termoplásticos (HMA) tem se concentrado nas poliolefinas metaloceno como componentes básicos, devido à sua menor densidade e maior resistência adesiva em comparação com outros HMA. Em muitos casos, a força de adesão dos HMA não polares a materiais à base de celulose, como papel ou papelão, é satisfatória. Uma abordagem simples para melhorar a adesão é aumentar a polaridade do polímero básico por meio de uma oxidação controlada. Adicionar componentes polares à composição do material é outra forma de aumentar a polaridade das poliolefinas metaloceno. Além da adesão, outras propriedades, como estabilidade térmica e termooxidativa, também são importantes para o sucesso do produto em uma determinada aplicação. O grau de degradação térmica é mencionado como um dos principais parâmetros a serem testados, pois pode afetar a força coesiva do adesivo devido à diminuição do peso molecular do polímero básico e formação de grupos polares, que podem influenciar positivamente a força das interações de adesão, mas também podem iniciar o mecanismo de oxidação em cadeia, contribuindo para uma redução da vida útil do produto. Além disso, as porções oxidadas na molécula de polímero podem resultar no escurecimento do material, o que pode ser inaceitável por questões estéticas. (JOZEF, 2020).

Em recentes anos, os catalisadores metalocênicos têm sido amplamente usados nas unidades industriais de polimerização de olefinas, e as características dos polímeros obtidos com estes tipos de catalisadores agregam valor aos produtos, interessando o mercado de resinas e aumentando o número de publicações na área (SILVEIRA, 2008).

As poliolefinas são comumente usadas como componentes principais de adesivos *hotmelt* (HMAs), muitas vezes contendo uma composição complexa de ceras e agentes adesivos

para obter as propriedades reológicas e adesivas desejadas. A composição final de um HMA específico deve ser cuidadosamente projetada para que todos os parâmetros de processamento e propriedades de aplicação sejam adequados para a aplicação pretendida. Mesmo pequenas modificações na composição projetada podem causar problemas inesperados durante o processamento ou posteriormente durante a aplicação. Assim, ao projetar HMAs com base em termoplásticos para unir materiais mais polares (como papel, papelão ou madeira), é útil modificar as cadeias apolares dos polímeros usados com monômeros polares para obter HMAs de polaridade mais elevada e garantir uma aderência mais forte. Além da polaridade modificada do HMA, a reologia do polímero fundido também é crucial, pois a aderência mecânica é assegurada pela ancoragem do HMA nos poros da superfície do material. As poliolefinas de metaloceno (MePOs) são polímeros altamente hidrofóbicos com baixa energia superficial e componente polar especialmente pequena. Recentemente, vários artigos descreveram a aplicação de poliolefinas de metaloceno como componentes que fornecem excelente desempenho em HMAs. Para a colagem de substratos mais polares, é desejável aumentar a polaridade do adesivo, seja através da adição de um aditivo polar de baixo peso molecular ou polimérico, ou realizando a modificação do MePO incorporando partes polares adicionais nas misturas de polímeros HMA. Uma modificação de uma das espécies de poliolefinas presentes na composição do HMA por grupos funcionais polares selecionados de monômeros polares pode ser preferida para as cadeias apolares do MePO, pois o aumento da hidrofobicidade/polaridade não afeta significativamente outras propriedades-chave, especialmente as propriedades mecânicas e os parâmetros reológicos do HMA final.

Segundo NOVAK (2022) o uso de ozônio gasoso no MePO auxilia o uso para formular um novo HMA com melhor aderência. No entanto, a adição de um novo componente à composição já otimizada do HMA pode prejudicar o equilíbrio delicado das propriedades finais e dos parâmetros de processamento. Dessa forma, a compatibilidade entre os polímeros, a viscosidade e a estabilidade térmica podem ser mantidas próximas dos valores ótimos iniciais, facilitando a otimização da composição. Nesse sentido, o uso de ozônio gasoso parece ser benéfico (NOVAK, 2022).

### **3.5.3. Cera**

As ceras também são críticas para o desempenho dos HMAs em termos de estabilidade térmica e propriedades mecânicas (LI, 2008). Existem diversos tipos de cera, proveniente de diferentes fontes, como: ceras animais, vegetais, minerais e sintéticas (SHREVE, 1997).

Ceras são componentes importantes na formulação e desempenho do HMA, geralmente representando 10 a 30% do peso da formulação adesiva. As ceras mais usadas são as ceras Fischer-Tropsch (FT), ceras de parafina e ceras microcristalinas. As ceras FT são feitas de gás de síntese (hidrogênio e monóxido de carbono) a partir de matérias-primas como gás natural, carvão ou biomassa e são compostas principalmente por n-alcenos de cadeia longa com pequenas quantidades de ramificações metil, olefinas e oxigenados. Sua estrutura predominantemente linear resulta em baixa viscosidade de fusão, boa estabilidade térmica e alta cristalinidade, o que é benéfico para o HMA.

As ceras de parafina e microcristalinas são derivadas do petróleo e obtidas a partir do refino de óleos brutos. Enquanto as ceras de parafina também são compostas principalmente por n-alcenos, as ceras microcristalinas contêm naftenos e quantidades significativas de material ramificado, sendo menos cristalinas do que as ceras de parafina refinadas. Isso resulta em uma estrutura mais flexível, adequada para formulações a temperaturas mais baixas. Outras ceras, como as ceras de polietileno de primeira intenção (FIPE), subprodutos de polietileno (BPPE), polipropileno (PP) e ceras de alfa-olefina (AO), também são usadas, em menor escala e para fins específicos da aplicação (ROBERTSON, 2020).

Além da ênfase nas interações entre os principais ingredientes, o papel de outros aditivos também atraiu atenção considerável (LI, 2008), tal fato explicado no próximo tópico.

#### **3.5.4. Antioxidantes**

Estabilizadores térmicos ou antioxidantes são adicionados frequentemente para evitar a degradação do HMA a altas temperaturas (ROBERTSON, 2020). Antioxidantes são utilizados para preservar os componentes orgânicos, particularmente as resinas, da oxidação e de coloração decorrente altas temperaturas. Há uma ampla variedade disponível. Estes aditivos são comumente adicionados em concentrações de 0,2% a 0,5% (PIZZI, 2003).

#### **3.6. Estado da arte**

Existem diversas pesquisas relacionadas aos HMAs em diferentes áreas e relatando diferentes propriedades relacionadas aos componentes. GASPAR (2022) utilizou o poli( $\beta$ -pineno) pela primeira vez como agente de aderência renovável e biodegradável para adesivos *hotmelt* (HMA) baseados em poli(etileno) catalisados por metalocenos. As formulações resultaram em materiais mais rígidos, semelhantes aos obtidos com HMA baseado em EVA. Além disso, resultados de viscosidade mostraram que a adição de poli( $\beta$ -pineno) aumentou a

viscosidade. Já em outro estudo ROCHA (2017) avaliou e comparou duas colas da gama da Colquímica para aplicação em embalagens juntamente com uma cola da concorrência, desenvolvida pela companhia de Biotecnologia DaniMer Scientific, com mais de 50% de matérias-primas renováveis não mostrou resultados satisfatórios de acordo com as colas do catálogo da empresa para aplicação em embalagem. Em adesivos termofusíveis sensíveis à pressão (HMPSAs) à base de SIS (estireno-isopreno-estireno) têm alta aderência e alta coesão (à temperatura ambiente) e boa adesão a vários substratos. Estudos referentes à investigação dos efeitos das propriedades dos substratos e taquificantes nas características dos HMPSAs, foram realizados (KIM, 2004).

Nove adesivos diferentes (acrílico, vinílico e hotmelt) e sua migração em 21 laminados para uso futuro como amostras de mercado foram avaliadas e avaliação de risco foi realizada por CANELLAS (2015), avaliando a aplicação desses adesivos em embalagens de alimentos. Outro estudo relatou três ceras de hidrocarbonetos de alto ponto de fusão quimicamente semelhantes, mas morfológicamente diferentes, avaliando o desempenho do adesivo fundido (HMA) As ceras selecionadas incluíam cada um dos seguintes tipos: Fischer Cera de Tropsch (FT), cera de polietileno de subproduto (BPPE) e cera de polietileno de primeira intenção (FIPE). Ambos, Foram formulados HMAs baseados em acetato de etileno-co-vinil (EVA) e polietileno catalisado por metaloceno (mPE). A alta linearidade da cadeia da cera FT resultou em cristalização mais rápida e tempos de pega adesiva mais rápidos, bem como maior adesão de casca, adesão de cisalhamento e temperaturas de resistência ao calor IOPP. As viscosidades da cera estavam em correlação direta com viscosidades HMA resultantes. EVA HMAs tinham tempos de ajuste mais longos e eram mais propensos à degradação térmica após exposição prolongada a temperaturas elevadas e foi mais pronunciado para cera FIPE. Tração média a força foi dependente do tempo aberto e a combinação cera/polímero com FT apresentou um tempo aberto menor janela para HMAs baseados em EVA e mPE (ROBERTSON, 2021).

### **3.7. Impacto ambiental**

A indústria química tem buscado há algum tempo alternativas de fornecimento de matérias-primas, impulsionada não apenas pelo preço volátil do petróleo, mas também pela preocupação com a disponibilidade futura e a sustentabilidade dos recursos naturais. Essa busca é motivada pela necessidade de fontes mais estáveis, econômicas e renováveis de matérias-primas. Para reduzir a dependência de um único recurso ou região geográfica, a indústria química tem investido em pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias, explorando o uso

de biomassa, resíduos agrícolas, algas e outras fontes renováveis como matérias-primas. Essas alternativas não só oferecem benefícios ambientais significativos, mas também contribuem para a transição para uma economia mais sustentável. Ao adotar essas fontes alternativas, a indústria química diversifica sua cadeia de abastecimento, reduzindo a dependência de recursos finitos e não renováveis. Essa abordagem visa não apenas a estabilidade dos custos de produção, mas também a promoção de um futuro mais sustentável (GRAND VIEW RESEARCH, 2020; FUTURE MARKET INSIGHTS, 2021).

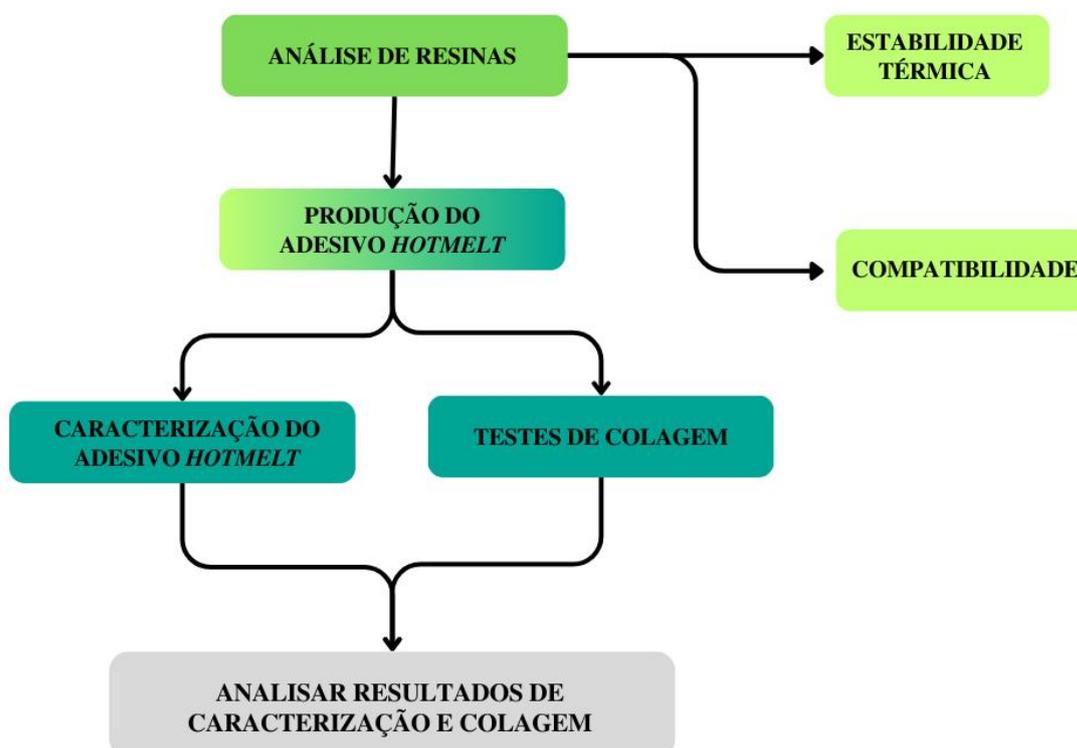
O mercado de adesivos, por sua vez, tem experimentado um crescimento impulsionado pela crescente demanda por adesivos livres de solventes, biodegradáveis e sustentáveis, especialmente nos setores de embalagens, produtos sanitários e indústria automotiva. A indústria moveleira, automotiva, de embalagens, produtos descartáveis e calçados são os principais consumidores finais desses adesivos. Os adesivos *hotmelt* têm sido amplamente adotados nessas áreas, com produtores buscando aumentar a produção e incorporar materiais naturais. Regulamentações rigorosas e regras de redução de componentes tóxicos impulsionaram a demanda por adesivos *hotmelt*. Além disso, a demanda por adesivos termofusíveis de base biológica sustentável está em ascensão (GRAND VIEW RESEARCH, 2020).

Em resumo, a indústria química está empenhada em encontrar alternativas de suprimento de matérias-primas, considerando tanto questões econômicas relacionadas ao preço do petróleo quanto preocupações com a disponibilidade futura e a sustentabilidade dos recursos naturais. A busca por fontes renováveis e a diversificação da cadeia de abastecimento desempenham um papel fundamental na busca por uma economia mais sustentável. (FUTURE MARKET INSIGHTS, 2021). Tendo em vista isso, o presente trabalho visou estudar a compatibilidade de material proveniente de fonte renovável na aplicação em adesivos *hotmelt* base metaloceno.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordadas as metodologias adotadas bem como os materiais para o desenvolvimento do TCC II. A Figura 8 ilustra como foi realizado de forma esquemática o desenvolvimento da proposta.

Figura 8 – Fluxograma de metodologia adotada.

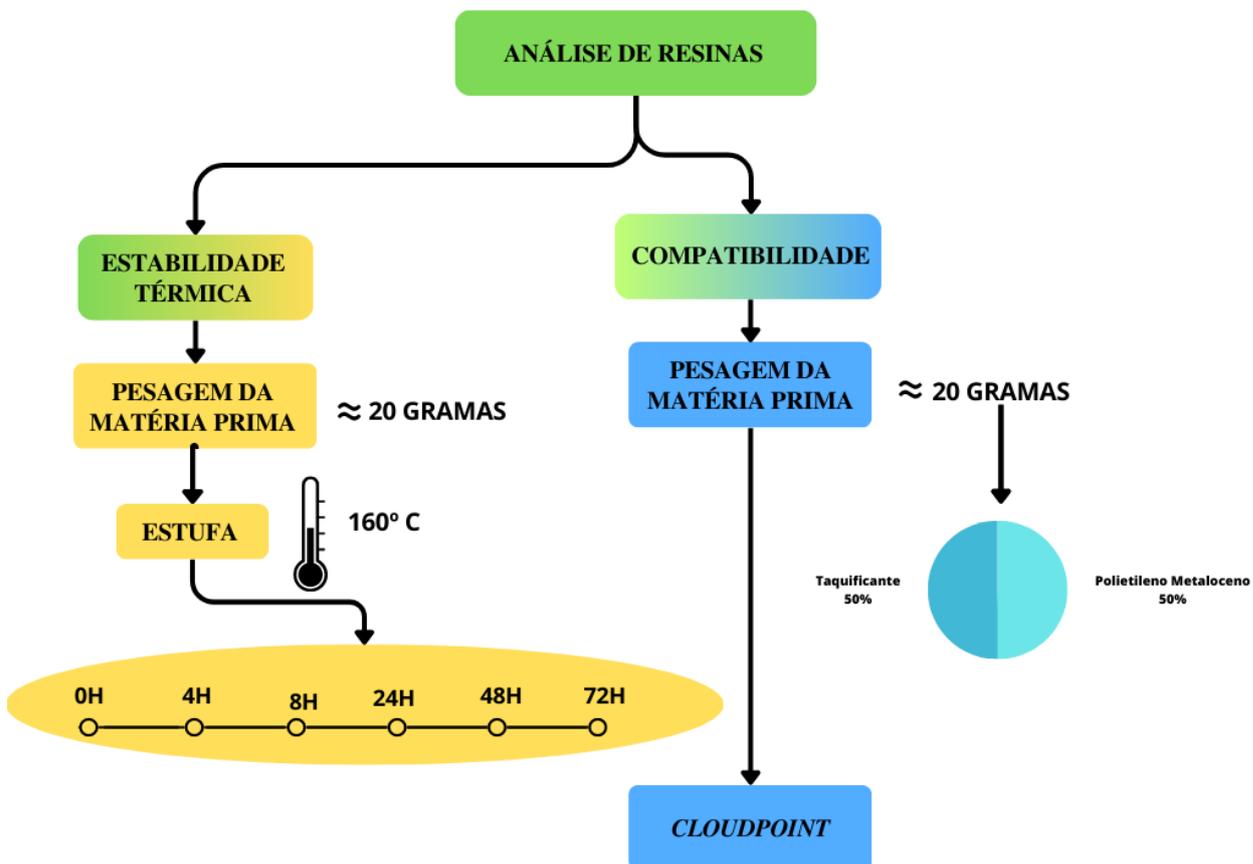


Fonte; Autor, 2023.

### 4.1. Análise de Resinas

As resinas de breu empregadas neste trabalho foram cedidas pela empresa Socer, que pertence ao grupo Resinas Brasil, da cidade de Salto no estado de São Paulo, sendo elas: éster com glicerol, éster hidrogenado com glicerol e éster hidrogenado com glicerol (resina alimentícia). Onde os procedimentos de análise foram avaliados conforme o fluxograma apresentado no fluxograma da Figura 9, essas análises foram realizadas no laboratório de desenvolvimento (P&D) da empresa.

Figura 9 – Fluxograma de metodologia adotada para análise de resinas.



Fonte; Autor, 2023.

#### 4.1.1. Estabilidade térmica

Para o teste de estabilidade térmica amostras de aproximadamente 20 gramas foram pesadas em balança semi-analítica (GEHAKA, BK5000) em recipientes de alumínio conforme demonstrado na Figura 10. Para cada tipo de resina utilizada foram preparadas 6 amostras, as quais foram inseridas em estufa a 160° C para o ensaio de estabilidade térmica. O ensaio consistiu em inserir todas as amostras preparadas em estufa em ordem de retirada em determinados intervalos de tempo a fim de realizar o comparativo de taxa de escurecimento através da escala Gardner. Os intervalos os quais as amostras ficaram na estufa expostas a temperatura foram de: 0h, 4h, 8h, 24h, 48h e 72h.

Figura 10 – Embalagem de alumínio e amostras pesadas antes da exposição térmica, respectivamente.



Fonte. Autor, 2023.

O controle da cor é uma característica essencial a ser gerenciada em resinas, especialmente quando são utilizadas em revestimentos e adesivos, pois está intimamente ligado à estabilidade química desses materiais (FERREIRA, 2006).

Para a análise de cor, as amostras de ésteres de breu foram diluídas em solvente sendo 50% de éster ou resina e 50% de solvente, em seguida a solução foi inserida na cubeta para análise de cor em escala Gardner.

#### 4.1.2. Compatibilidade (*Cloudpoint*)

Para o teste de compatibilidade, utilizou-se o método de *cloudpoint*, ou ponto de turvação, conforme Casimiro (2021), Abboud (2019) e Ferreira (2016). O método consistiu em preparar amostras pesando 20 gramas em balança semi-analítica, sendo 50% em massa de polímero e 50% em massa de taquificante, no caso variando entre resina hidrocarbônica C5 hidrogenada e as resinas hidrogenadas com glicerol e não hidrogenada. As amostras previamente pesadas foram aquecidas em chapa de aquecimento (VELP SCIENTIFICA, HSC) com agitação manual para realizar a mistura dos dois componentes, até a completa homogeneização à 170° C.

Para avaliar a compatibilidade, amostras das misturas foram observadas quanto à opacidade em temperaturas elevadas consistindo no aquecimento e fusão das amostras entre 160°C e 170°C e inserindo assim um termômetro para avaliar a temperatura a qual a amostra se

apresentou turva, ou seja, não foi mais possível observar o fundo do recipiente na qual a amostra estava inserida a temperatura ambiente, conforme demonstrado na Figura 11. Essa análise foi realizada em triplicata.

Figura 11 – Sistema de *cloudpoint*.



Fonte. Autor, 2023.

#### 4.2. Produção de *hotmelt*

A produção dos adesivos *hotmelt* foi realizada conforme a Tabela 2 no laboratório de desenvolvimento (P&D) da Socer, na cidade de Salto no estado de São Paulo, com os seguintes equipamentos:

- Balança semi-analítica;
- Chapa de aquecimento;
- Termômetro com resolução de 0,1° C;
- Espátula de metal;
- Embalagem de alumínio.

Para a produção a ordem de adição e fusão de cada componente foi utilizada a seguinte ordem: cera e antioxidante, polímero e ao final a resina. Para o preparo, até a total homogeneização a temperatura não ultrapassou os 170° C para assim evitar a degradação da amostra. Foram preparadas 6 amostras de aproximadamente 20 gramas, com cada resina estudada, obedecendo a ordem e razão de componentes presente na Tabela 2, em pequenas embalagens de alumínio já utilizadas nos tópicos 4.1.1. e 4.1.2. e aquecidas em chapa de

aquecimento e mistura manual para o preparo de adesivo *hotmelt*, a fim de realizar o estudo de termooxidação do mesmo em estufa no tópico 4.3.3.

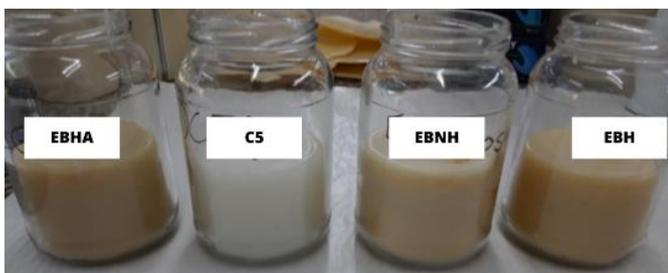
Além disso, os HMAs também foram produzidos no laboratório da P&D da empresa Artecola situada na cidade de Campo Bom no estado do Rio Grande do Sul. Porém, nesta produção, foram produzidas 2 bateladas de aproximadamente 400 gramas de cada amostra utilizando equipamento automático de agitação e aquecimento como ilustrado na Figura 12. E para a descarga do material produzido, foi acomodado em recipiente de vidro o qual foi utilizado para a realização da termooxidação no tópico 4.3.2 conforme demonstrado na Figura 13. O restante da amostra produzida foi resfriada em papel couchê conforme demonstrado na Figura 14.

Figura 12 – Sistema de produção de adesivo *hotmelt*.



Fonte: Autor (2023).

Figura 13 – Recipiente de vidro com amostras produzidas.



Fonte: Autor (2023).

Figura 14 – Amostra produzida durante o resfriamento em papel couchê.



Fonte: Autor (2023).

As matérias-primas empregadas na produção do adesivo *hotmelt*, foram cedidas pela empresa Artecola e Grupo Resinas Brasil.

A formulação a ser adotada seguirá a formulação geral de *hotmelt* para embalagens adaptada de Flick (1984) e formulação padrão citada por Li (2008) e descrita na Tabela 2.

Tabela 2 – Formulação do *hotmelt*

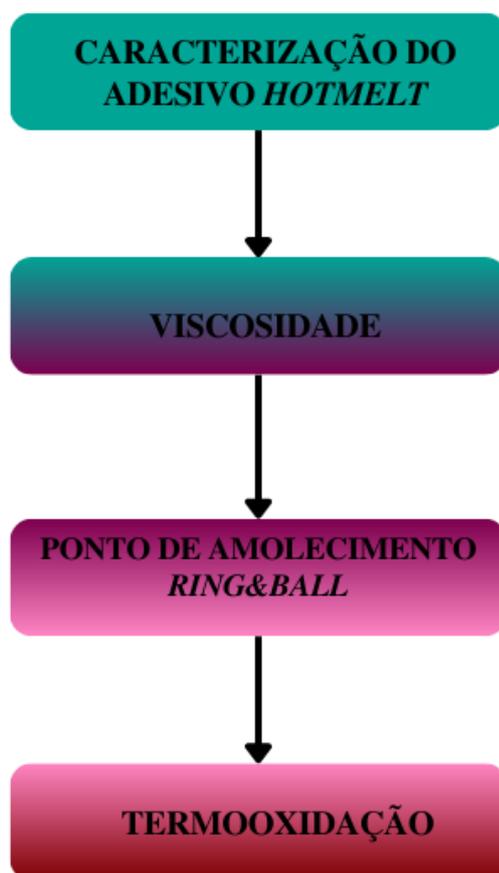
<b>Componente</b>	<b>Fração mássica (%)</b>
Polímero	33,20
Resina	33,20
Cera	33,20
Antioxidante	0,4

Fonte: Autor (2023).

### **4.3. Caracterização do adesivo *hotmelt***

Para a caracterização do adesivo *hotmelt* produzido, utilizou-se dos seguintes métodos de análise, o quais são considerados importantes para o comparativo relacionado a compatibilidade do taquificante com os demais componentes do adesivo, sendo eles: a viscosidade, ponto de amolecimento e variação de cor devido a termooxidação do material, conforme descrito no fluxograma presente na Figura 16.

Figura 15 – Fluxograma de caracterização do adesivo.



Fonte: Autor (2023).

As análises de termooxidação foram realizadas duas vezes, sendo a primeira delas no laboratório da Socer e a segunda no laboratório de P&D da Arteccla. Já as análises de ponto de amolecimento e viscosidade ocorreram apenas no laboratório de P&D da Arteccla.

#### 4.3.1. Viscosidade

Para a determinação da viscosidade foi utilizado Viscosímetro de Brookfield (BrasEq, modelo RVDV-II-Prog.), equipamento composto por controlador e termocélula para condicionamento térmico de amostras e análise em altas temperaturas, conforme demonstrado na Figura 16, balança semi analítica, termômetro com resolução de 0,1° C, cronômetro e pinça, seguindo a NBR 9393 (ABNT, 2021).

Figura 16 – Viscosímetro de Brookfield.

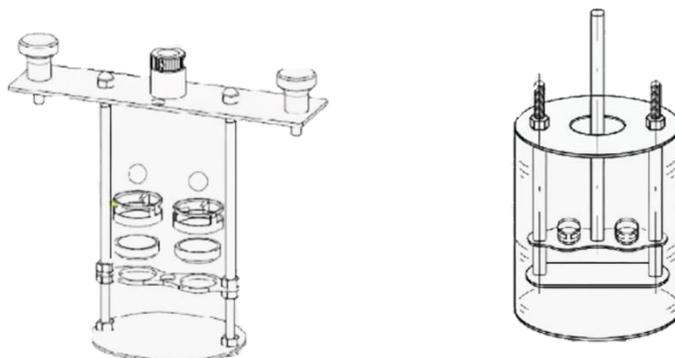


Fonte: Autor (2023).

#### 4.3.2. Ponto de amolecimento (*Ring&Ball*)

Para a determinação do ponto de amolecimento foi realizado o método de anel e bola (*ring&ball*) o qual necessitou de um aparelho para medir ponto de amolecimento, agitador magnético com aquecimento, béquer de 1000 mL graduado, espátula, glicerina para imersão do *hotmelt* fabricado, termômetro com resolução de 0,5° C, cronômetro e pinça, seguindo a norma NBR 9424 (ABNT, 2020). O aparato de acordo com a norma está ilustrado na Figura 17.

Figura 17 – Aparato de *Ring&Ball*.



Fonte: Associação Brasileira de Normas Técnicas (2020).

O ensaio consistiu na colocação da amostra em um molde em formato de anel, onde foi mantido suspenso em banho de glicerina a temperatura controlada. Todo o conjunto é aquecido com taxa de aquecimento de 5°C por minuto. A temperatura foi registrada no momento em que a esfera tocar o fundo da aparelhagem. Para cada amostra foi realizado o ensaio em duplicata.

### **4.3.3. Termooxidação**

O teste em questão ocorreu em duas etapas, uma realizada no laboratório da Socer e outra no laboratório da Arteccla. A diferença entre as etapas foi a quantidade de amostras preparadas de cada tipo de taquificante e os intervalos de tempo de retirada das amostras.

Para o teste no laboratório da Socer, amostras de aproximadamente 20 gramas, em massa total considerando a razão de cada componente da formulação, foram pesadas em balança semi-analítica (GEHAKA, BK5000) em recipientes de alumínio conforme demonstrado na Figuras 10. Para cada tipo de taquificante utilizada foram preparadas 6 amostras, as quais foram inseridas em estufa a 160° C para o ensaio de termooxidação. O ensaio consistiu inserir todas as amostras preparadas em estufa em ordem de retirada em determinados intervalos de tempo a fim de realizar o comparativo de taxa de escurecimento. Os intervalos os quais as amostras ficaram na estufa expostas a temperatura foram de: 0h, 4h, 8h, 24h, 48h e 72h.

Para o teste de termooxidação no laboratório da Arteccla, amostras de aproximadamente 250 gramas foram pesadas em balança semi-analítica (OHAUS, PR Series) em recipientes de vidro conforme demonstrado na Figuras 14. Para cada tipo de taquificante foi preparada uma amostra, as quais foram inseridas em estufa a 160° C para o ensaio de termooxidação. O ensaio consistiu inserir todas as amostras preparadas em determinados intervalos de tempo retirou-se uma amostra de formato circular a fim de realizar o comparativo de taxa de escurecimento. Os intervalos os quais as amostras ficaram na estufa expostas a temperatura foram de: 0h, 24h, 48h, 72h e 96h.

## **4.4. Testes de colagem**

Neste tópico serão abordados como ocorreram os testes de colagem, os quais foram realizados nos laboratórios de P&D e aplicações da Arteccla, seguindo o fluxograma demonstrado na Figura 18.

Figura 18 – Fluxogramas de testes de colagem.



Fonte: Autor (2023).

Além disso as embalagens de papelão utilizadas já foram previamente caracterizadas tendo como parâmetro fundamental COBB 31, consiste na quantidade absorção de água de determinado material. Os equipamentos utilizados para essa medição são, balança analítica, amostra de papelão de dimensão de 15 centímetros de largura e 15 centímetros de comprimento, além disso uma chapa de COBB e rolo condicionador, demonstrados na Figura 19.

Figura 19 – Rolo condicionador e chapa de COBB.

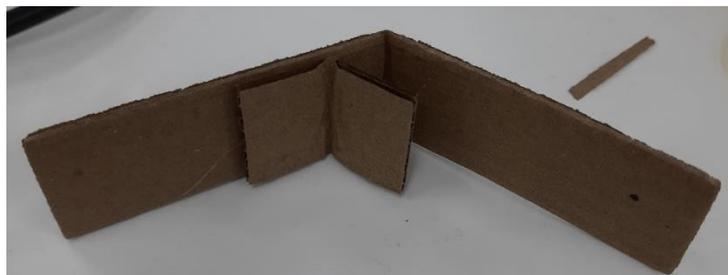


Fonte: Autor (2023).

#### 4.4.1. *Criptest*

O *criptest* trata-se de um teste de simulação de fechamento de caixa, ou seja, o adesivo é aplicado e é medido o tempo necessário para que a face do substrato se mantenha unido à outra face do substrato. Inicialmente cortou-se o corpo de prova de papelão de COOB 31 em dimensões de 15 centímetros de comprimento e 3 centímetros de largura, com um balancim de corte, além disso pequenos pedaços de papelão foram acoplados na parte central do corpo de prova para simular a resistência do dobramento do papelão na aplicação em caixas, conforme demonstrado na Figura 20. Para o teste aplicou-se, com aplicador manual (MESP, PM 200), o adesivo *hotmelt* na extremidade do corpo de prova, onde com leve pressão manteve-se fixas as superfícies que foram coladas, inicialmente o tempo de pressão foi de 1 segundo, caso não houvesse colagem, o tempo de pressão foi aumentado para 2 segundos, e assim por diante, até realizar 3 testes com o mesmo tempo sem que houvesse desprendimento das superfícies.

Figura 20 – Corpo de prova do *criptest*.



Fonte: Autor (2023).

#### 4.4.2. Teste de aplicação

Para o teste de aplicação, semelhantemente com descrito no tópico 4.4.1, corpos de prova foram preparados com mesmas dimensões, porém não houve o acoplamento de outro pedaço de papelão na parte mediana do corpo de prova, já que a aplicação do adesivo se deu em todo o comprimento do corpo de prova, com aplicador manual demonstrado na Figura 22. O objetivo desse experimento é analisar a adesão dos adesivos ao substrato e a coesão dos adesivos.

Figura 21 – Aplicador manual de adesivo *hotmelt*.



Fonte: Autor (2023).

#### 4.4.3. Teste de Recristalização (*set time*)

O tempo de recristalização é um parâmetro importante para os adesivos hotmelt, já que ele dita período necessário para que o adesivo *hotmelt* se solidifique novamente após ter sido derretido e aplicado como adesivo líquido. É um fator importante a ser considerado para garantir uma união forte e durável. Para o teste utilizou-se do mesmo substrato utilizado nos outros testes, o papelão e COBB 31, onde com aplicador manual (MESP, PM 200), conforme demonstrado na Figura 21, foi feito uma aplicação do adesivo produzido em formato de filete uniforme, e com o auxílio de um palito ponta redonda de madeira, em intervalos de 2 segundos, o aplicou-se uma força a fim de deformar o adesivo aplicado, quando não se notou mais a deformação foi o tempo de recristalização, esse teste foi realizado 5 vezes. A execução do teste de recristalização está demonstrada na Figura 22.

Figura 22 – Corpo de prova do teste de recristalização.



Fonte: Autor (2023).

#### 4.4.4. Teste de Tempo em aberto (*open time*)

Para a determinação do tempo em aberto a norma NBR 9684 foi adaptada, onde foi utilizada uma placa de aquecimento (FANEM, 186) para fundir aproximadamente 20 gramas de adesivo o qual com o auxílio de um espaçador de 700  $\mu\text{m}$  um filme foi feito em um papel couchê, essa etapa consistiu em aguardar aproximadamente 15 minutos até todo o adesivo estar fundido sobre o papel couchê e conseqüentemente sobre a placa, conforme mostrado na Figura 24, nesse momento preparou-se com o auxílio de uma tesoura pequenos corpos de prova de aproximadamente 3 centímetros de largura e 5 centímetros de comprimento. Após essa etapa, e já com o filme de adesivo *hotmelt* em forma de filme, retirou-se o papel couchê juntamente com o adesivo que estava sobre a placa de aquecimento, e iniciou-se o teste e em intervalos de 2 segundos os corpos de prova foram unidos ao filme adesivo. Foram unidos aproximadamente 15 corpos de prova e foi aguardado 1 minuto aproximadamente o tempo de total resfriamento do adesivo. Em seguida os corpos de prova foram submetidos a forças externas contrárias a união das superfícies, a modo de desunir o substrato do adesivo, no momento em que o substrato se romper, é o tempo chamado de tempo em aberto, ou seja o tempo em que o adesivo ainda desempenha sua função de unir o substrato ao adesivo. Tal teste foi realizado em triplicata para cada amostra com diferente composição em relação a taquificante.

Figura 23 – Teste de tempo em aberto.



Fonte: Autor (2023).

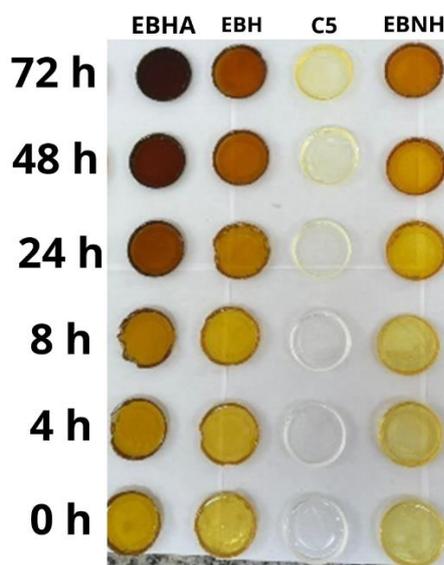
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Análise de Resinas

#### 5.1.1. Estabilidade térmica

Para análise de estabilidade térmica, pode-se observar a partir da Figura 24 que, antes na exposição à temperatura em estufa, as amostras de ésteres de breu, sendo elas éster com glicerol não hidrogenado (EBNH), éster Hidrogenado com glicerol (EBH), éster hidrogenado com glicerol (resina alimentícia) (EBHA). É evidente a diferença entre a coloração dos ésteres de breu e da resina hidrocarbônica hidrogenada (C5).

Figura 24 – Amostras dos taquificantes ao decorrer do teste de estabilidade térmica.



Fonte: Autor (2023).

Ao observar a variação de cor presente nas amostras nota-se que entre os ésteres hidrogenados há uma variação maior de cor no EBHA em comparação do EBH, isso se deve ao fato de o éster de glicerol hidrogenado (alimentícia) ser um éster voltado para indústria alimentícia, então não há adição de antioxidantes na esterificação do mesmo, esse componente é fundamental na estabilidade térmica. Já o comparativo de ésteres de glicerol hidrogenado e o éster de glicerol não hidrogenado, no início do teste, 0 horas, nota-se que o EBNH tem coloração mais clara que os hidrogenados, tal fato deve-se ao processo de hidrogenação favorecer o escurecimento do material. Já o comparativo entre os ésteres de glicerol e a resina hidrocarbônica C5, pode se observar que a resina apresenta cor evidentemente mais clara e não amarelada ao início, porém, após a exposição à temperatura, demonstra amarelamento da mesma,

essa variação pode não ser tão evidente dada a possível adição de antioxidantes no processo de fabricação da mesma. Através da análise em escala de Gardner foi possível encontrar os resultados mostrados na Tabela 3, onde o menor valor encontrado significa que o tom é menos amarelado, já valores maiores, que as amostras tiveram tons mais escuros e amarelados.

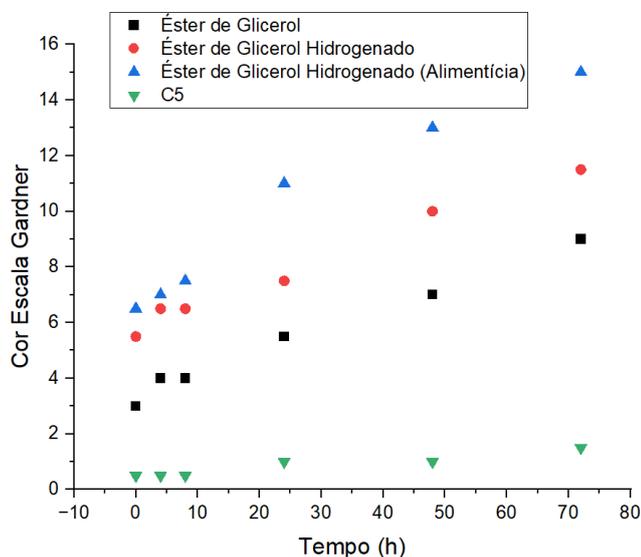
Tabela 3 – Análise de cor através da Escala Gardner dos taquificantes estudados.

	<b>Éster de glicerol</b>	<b>Éster hidrogenado com glicerol</b>	<b>Éster hidrogenado com glicerol (Resina Alimentícia)</b>	<b>C5 Hidrogenado</b>
<b>0</b>	3	5-6	6 - 7	>1
<b>4</b>	4	6-7	7	>1
<b>8</b>	4	6-7	7 - 8	>1
<b>24</b>	5 - 6	7-8	11	1
<b>48</b>	7	10	13	1
<b>72</b>	9	11-12	15	1 - 2

Fonte: Autor (2023).

A partir das análises com a escala de Gardner os resultados explicitados na Tabela 3 foram utilizados para plotar o gráfico apresentado na Figura 25, nota-se que o éster de glicerol hidrogenado e éster de glicerol não hidrogenado apresentam mesmo comportamento, devido a incorporação de antioxidantes em sua formulação, e evidenciou a ausência de antioxidantes no éster de glicerol hidrogenado (alimentícia) por apresentar variação mais agressiva. Já para a resina hidrocarbônica C5 hidrogenada, apresenta pequena variação de cor, o que pode ser causada pela presença de antioxidantes.

Figura 25 – Comparativo da taxa de variação de cor através da Escala Gardner dos taquificantes estudados.



Fonte: Autor (2023).

### 5.1.2. Compatibilidade (*Cloudpoint*)

Através do método de *cloudpoint* é possível observar a diferença de compatibilidade entre os ésteres de breu e a resina hidrocarbônica C5. Como já era esperado o éster de glicerol não hidrogenado foi considerado incompatível devido ao comportamento turvo independente da temperatura. Já os ésteres de breu hidrogenados se mostraram compatíveis, e conforme os métodos, quanto menor a temperatura de *cloudpoint* mais compatível é o taquificante com o polímero. O éster de glicerol hidrogenado (alimentícia) se mostrou mais compatível em relação ao éster de glicerol hidrogenado, tanto por conta de seu menor *cloudpoint* quanto pela característica de em menor temperatura de cristalinidade no aquecimento. Em contra partida a resina hidrocarbônica ainda sim se mostrou mais compatível dentre os taquificantes, visto que seu *cloudpoint* é inferior a temperatura ambiente. Tais fatos podem ser observados na Tabela 6, onde mostra os resultados do ensaio do método.

Tabela 4 – Dados de *Cloudpoint* dos diferentes taquificantes com polietileno metaloceno.

	<b>Temperatura Média (°C)</b>	<b>Desvio</b>
<b>Ester de glicerol</b>	I*	-
<b>Ester hidrogenado com glicerol</b>	119,67	±18,17
<b>Éster hidrogenado com glicerol (Resina alimentícia)</b>	104	±15,72
<b>C5 hidrogenado</b>	ITA**	-

\*I – *Incompatível*

\*\*ITA – *Inferior a temperatura ambiente*

Fonte: Autor (2023).

## 5.2. Produção de *hotmelt*

Para a produção a ordem de adição e fusão de cada componente foi de suma importância, de modo que para melhor homogeneização a produção seguiu a seguinte ordem: cera e antioxidante, polímero e ao final a resina. Tal sequência deve-se ao fato de a cera por ter menor viscosidade, consegue por sua vez distribuir o calor de modo mais uniforme após fundido, e assim melhorar a dissolução dos demais componentes ao serem inseridos, já o polímero por sua característica mais viscosa, exige sua adição em temperatura mais alta, a qual ocorrer em torno de 140° C onde sua homogeneização se torna facilitada. E a adição do taquificante ao final, deve-se a evitar a oxidação do material, dado ao componente ser a principal fonte de variação de cor devido a altas temperaturas.

## 5.3. Caracterização do adesivo *hotmelt*

### 5.3.1. Viscosidade

A viscosidade por se tratar de um parâmetro muito importante na aplicação de adesivos foi observada em 3 diferentes temperaturas tanto inicialmente (antes da oxidação) quando após 96 horas em estufa.

Os dados obtidos para a viscosidade do éster não hidrogenado com glicerol foram compilados na Tabela 5 onde após o período da oxidação houve uma pequena diminuição da viscosidade em temperatura mais baixa de 120° C, no entanto na temperatura mais alta analisada a viscosidade aumentou na mesma ordem de grandeza.

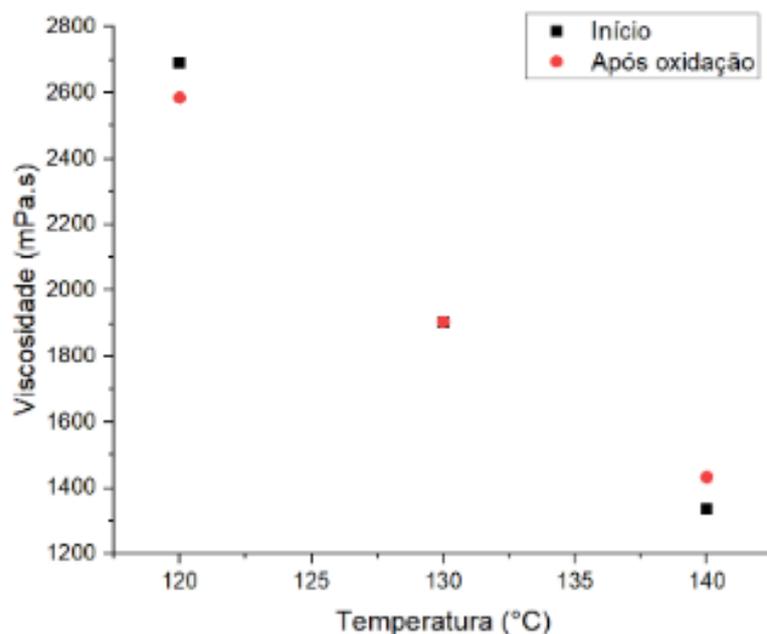
Tabela 5 – Dados de Viscosidade antes e depois da oxidação do éster não hydrogenado com glicerol.

Temp.	Viscosidade (mPa.s)	
	Inicial	Após oxidação
120°C	2690	2585
130°C	1905	1905
140°C	1335	1433

Fonte: Autor (2023).

Ao analisar o gráfico mostrado na Figura 26, fica evidente o comportamento da viscosidade em relação à oxidação. Os resultados mostraram que houve uma pequena diminuição da viscosidade em temperatura mais baixa de 120° C, embora em temperatura mais alta analisada a viscosidade aumentou na mesma ordem de grandeza.

Figura 26 – Comportamento das viscosidades conforme a temperatura antes e depois da oxidação do éster não hydrogenado com glicerol.



Fonte: Autor (2023).

Da mesma maneira, para a viscosidade do éster hydrogenado com glicerol foram compilados na Tabela 6 onde após o período da oxidação houve uma pequena diminuição da viscosidade em temperatura mais baixa de 120° C, no entanto na temperatura mais alta

analisada, a viscosidade aumentou na mesma ordem de grandeza, de mesmo modo que à resina não hidrogenada.

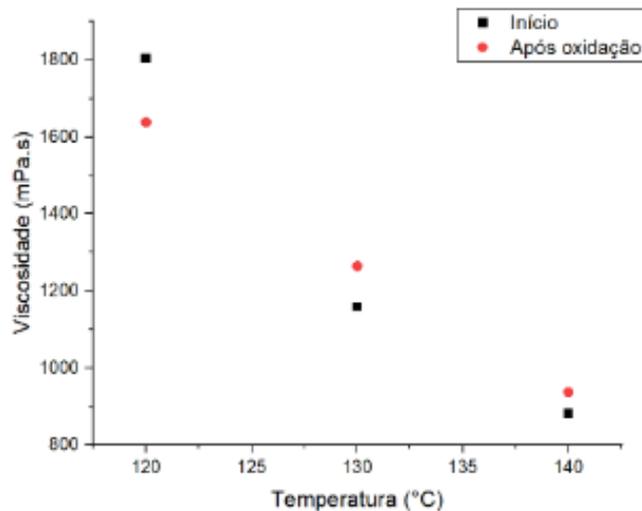
Tabela 6 – Dados de Viscosidade antes e depois da oxidação do éster hidrogenado com glicerol.

<b>Viscosidade (mPa.s)</b>		
<b>Temp.</b>	Inicial	Após oxidação
<b>120°C</b>	1805	1638
<b>130°C</b>	1160	1265
<b>140°C</b>	882,5	937,5

Fonte: Autor (2023).

A evidencia pode ser verificada na Figura 27, pois houve uma pequena diminuição da viscosidade em temperatura mais baixa de 120° C, contudo em temperatura mais alta a viscosidade aumentou na mesma ordem de grandeza.

Figura 27 – Comportamento das viscosidades conforme a temperatura antes e depois da oxidação do éster hidrogenado com glicerol.



Fonte: Autor (2023).

Já no caso do éster hidrogenado com glicerol (resina alimentícia) conforme a tabela Tabela 7, após o período da oxidação houve uma pequena diminuição da viscosidade em

temperatura mais baixa de 120° C, e em temperatura mais alta, a viscosidade aumentou na mesma ordem de grandeza.

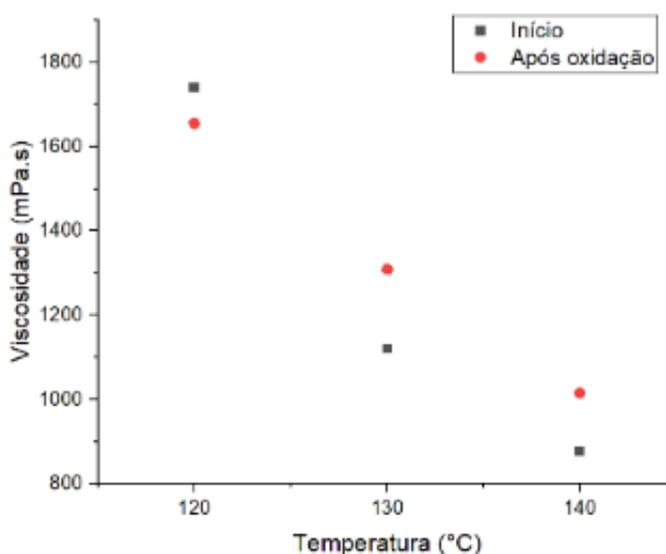
Tabela 7 – Dados de Viscosidade antes e depois da oxidação do éster hidrogenado com glicerol (resina alimentícia).

<b>Viscosidade (mPa.s)</b>		
Temp.	Inicial	Após oxidação
<b>120°C</b>	1740	1655
<b>130°C</b>	1120	1308
<b>140°C</b>	877,5	1015

Fonte: Autor (2023).

Para o comportamento da viscosidade em relação à oxidação do éster hidrogenado com glicerol (resina alimentícia). Os resultados mostraram que houve uma pequena diminuição da viscosidade em temperatura mais baixa de 120° C, e em temperatura mais alta, a viscosidade aumentou na mesma ordem de grandeza, conforme demonstrado na Figura 28.

Figura 28 – Comportamento das viscosidades conforme a temperatura antes e depois da oxidação do éster hidrogenado com glicerol (resina alimentícia).



Fonte: Autor (2023).

Os valores contidos na Tabela 8 nota-se decréscimo da viscosidade em temperatura mais baixa de 120° C, entretanto em temperatura mais alta, a viscosidade aumentou na mesma ordem de grandeza, para resina hidrocarbônica C5 hidrogenada.

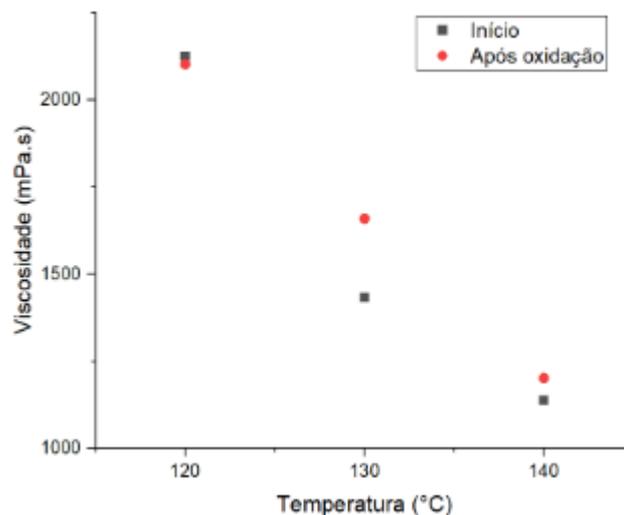
Tabela 8 – Dados de Viscosidade antes e depois da oxidação da resina hidrocarbônica C5 hidrogenada.

Viscosidade (mPa.s)		
Temp.	Inicial	Após oxidação
<b>120°C</b>	2125	2102
<b>130°C</b>	1433	1660
<b>140°C</b>	1138	1202

Fonte: Autor (2023).

Conforme os eventos observados para as outras amostras, a Figura 29 mostra o comportamento da viscosidade em relação à oxidação, onde houve uma pequena diminuição da viscosidade em temperatura mais baixa de 120° C, e em temperatura mais alta analisada a viscosidade aumentou na mesma ordem de grandeza.

Figura 29 – Comportamento das viscosidades conforme a temperatura antes e depois da oxidação da resina hidrocarbônica C5.



Fonte: Autor (2023).

Tal fato pôde ser observado em todos os adesivos formulados com diferentes taquificantes. Então a comportamento da viscosidade de um adesivo formulado com

determinado tipo de taquificante com e sem oxidação é semelhante independentemente do tipo de agente taquificante.

### 5.3.2. Ponto de amolecimento (*Ring&Ball*)

A partir do ensaio de *ring&ball* nota-se a similaridade entre os ésteres de breu quanto ao ponto de amolecimento, mesmo os hidrogenados e o não hidrogenado, resultado já esperado dados os postos de amolecimento dos ésteres especificados pelo fabricante, com menor ponto de amolecimento sendo do éster de breu hidrogenado (alimentícia), seguido pelo éster de glicerol hidrogenado e, dentre os ésteres, o maior ponto de amolecimento sendo do éster de glicerol não hidrogenado. Embora para os adesivos formulados com taquificante proveniente de fonte renovável tenham obedecido uma ordem de pontos de amolecimento coerente com os fornecidos pelo fabricante, conforme o Anexo A, para os adesivos formulados com resina hidrocarbônica C5 como taquificante apresentou comportamento contrário ao esperado, dado que o ponto de amolecimento desse componente, fornecido pelo fabricante, seja maior dentre todos os taquificantes estudados, o ponto de amolecimento do adesivo formulado se apresentou menor que os outros. Conforme demonstrado na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultados do teste de ponto de amolecimento.

	<b>Temperatura Média (°C)</b>	<b>Desvio</b>
<b>Ester de glicerol</b>	113,35	±2,05
<b>Ester hidrogenado com glicerol</b>	111,85	±0,07
<b>Éster hidrogenado com glicerol (Resina alimentícia)</b>	110,35	±0,64
<b>C5 hidrogenado</b>	106,9	±3,53

Fonte: Autor (2023).

### 5.3.3. Termooxidação

Conforme variação de cor observada, apenas de maneira visual, na Figura 26, as amostras de resina hidrocarbônica C5 hidrogenada sofreram maior variação de cor, dado que partiu inicialmente de uma coloração sem tons de amarelo ou cores escurecidas e, após o ensaio, obteve coloração semelhante ao de éster de breu não hidrogenado. Já os ésteres de breu sofreram menor variação, evidenciando melhor estabilidade térmica que a resina hidrocarbônica. Além

disso, pôde-se observar também a menor variação de cor do adesivo formulado com éster de glicerol hidrogenado (alimentícia) que pode ser atribuído tanto a maior compatibilidade com o polietileno metaloceno quanto a maior compatibilidade com antioxidante presente na formulação do adesivo *hotmelt*.

Figura 30 – Adesivos produzidos no laboratório da Socer após teste de oxidação.



Fonte: Autor (2023).

Para os adesivos formulados no laboratório de P&D da Arteccla, nota-se o mesmo comportamento do adesivo produzido com resina hidrocarbônica, apresentando maior taxa de escurecimento e conseqüentemente maior taxa de oxidação do material, em relação aos adesivos formulados com ésteres de glicerol. Mas, em diferença do primeiro ensaio, o éster de glicerol não hidrogenado também sofreu uma taxa de oxidação superior em comparação com os ésteres de breu hidrogenados, e da mesma forma o que ofereceu menor escurecimento foi o éster de glicerol hidrogenado.

Figura 31 – Adesivos produzidos no laboratório de P&D da Arteccla após teste de oxidação.



Fonte: Autor (2023).

Tabela 10 – Massa de adesivo *hotmelt* com seu respectivo taquificante inseridos em estufa.

	<b>Massa (g)</b>
<b>Ester de glicerol (amostra 1)</b>	253,66
<b>Ester hidrogenado com glicerol (amostra 2)</b>	249,77
<b>Éster hidrogenado com glicerol (resina alimentícia) (amostra 3)</b>	252,53
<b>C5 hidrogenado (amostra 4)</b>	255,44

Fonte: Autor (2023).

Dados os resultados das duas análises de termooxidação, embora a formulação de ésteres de glicerol apresentarem tons mais amarelados, o desempenho, em relação a oxidação, do éster de glicerol (alimentícia) foi superior em relação aos demais, já que aumentou a incidência de tom amarelado, porém em taxas inferiores aos analisados.

## 5.4. Testes de colagem

### 5.4.1. *Criptest*

A partir do *criptest* é possível identificar e simular o comportamento do adesivo na união de dois substratos, no caso papelão de COBB 31, mediante ao *stress* fornecido pela dobra do papelão. De acordo com a Tabela 11, é notável a diferença entre os ésteres de glicerol e resina hidrocarbônica C5 para o fechamento de caixas, tendo em vista que menor tempo indica que um menor tempo de pressão sobre os substratos é necessário para que a união seja realizada, parâmetro importante para linhas de produção que operam em grande escala e velocidade. O desempenho do taquificante proveniente de fonte não renovável foi superior aos dos ésteres de glicerol hidrogenados, embora tenham tido resultado interessante por conta da diferença de 1 segundo para a resina hidrocarbônica. Já para o éster de glicerol não hidrogenado foi notável a diferença entre os tempos, isso deve-se à incompatibilidade do material resinoso e o polímero.

Tabela 11 – Tempo de colagem a partir do *criptest*.

	<b>Tempo (s)</b>
<b>Ester de glicerol</b>	4
<b>Ester hidrogenado com glicerol</b>	2
<b>Éster hidrogenado com glicerol (resina alimentícia)</b>	2
<b>C5 hidrogenado</b>	1

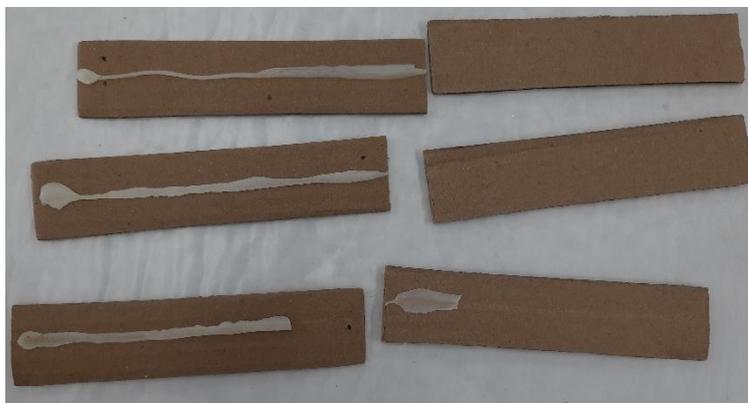
Fonte: Autor (2023).

#### 5.4.2. Teste de aplicação

O teste de aplicação que consistiu em analisar o desempenho de colagem dos adesivos analisados, visou principalmente observar fenômenos e adesão e coesão dos materiais. Embora a formulação padrão utilizada não foi a ideal pois cada aplicação tem suas limitações e complexidades, foi possível obter respostas interessantes com cada taquificante.

Como esperado o adesivo formulado com éster de glicerol não hidrogenado apresentou problemas em aderência, pois o não se aderiu as duas faces do substrato, e além disso também não obteve coesão pois os resultados apresentados na Figura 33 mostraram fratura no adesivo aplicado, fator completamente atrelado a falta de compatibilidade do éster ao polímero.

Figura 32 – Teste de aplicação realizado com adesivo formulado com éster não hidrogenado com glicerol.



Fonte: Autor (2023).

No éster de glicerol hidrogenado o comportamento de aderência foi semelhante ao observado com a amostra de éster não hidrogenado, com a mesma explicação da formulação não ser adequada para uma aplicação, porém em critérios de comparação pode-se analisar os dados obtidos. Contudo, ao contrário do éster de glicerol não hidrogenado, este sim obteve coesão pois os resultados apresentados na Figura 34 não mostraram fratura no adesivo aplicado, indicando coesão na formulação do adesivo.

Figura 33 – Teste de aplicação realizado com adesivo formulado com éster hidrogenado com glicerol.



Fonte: Autor (2023).

No éster de glicerol hidrogenado (alimentícia) o comportamento de aderência foi razoavelmente diferente do observado com a amostra de éster hidrogenado, dado que se nota que houve aderência pelo rompimento de fibras do substrato, indicadas por marcas longitudinais conforme a aplicação do adesivo. Já em relação à coesão os resultados indicados na Figura 35 mostraram que não houve ruptura no adesivo, mostrando coesão na formulação do adesivo.

Figura 34 – Teste de aplicação realizado com adesivo formulado com éster hidrogenado com glicerol (alimentícia).



Fonte: Autor (2023).

Para os resultados de resina hidrocarbônica C5 o comportamento de aderência foi igual ao observado com as amostras formuladas com ésteres de glicerol hidrogenados, dado que houve aderência maior pelo rompimento mais efetivo de fibras do substrato. Já em relação à coesão, os resultados indicados na Figura 36 foram iguais dada a compatibilidade do polímero na formulação do adesivo.

Figura 35 – Teste de aplicação realizado com adesivo formulado com resina hidrocarbônica C5.



Fonte: Autor (2023).

Os resultados de teste de colagem mostraram melhor desempenho do adesivo formulado com resina hidrocarbônica C5, porém os resultados dos ésteres de breu hidrogenados apresentaram-se promissores, levando em conta sua coesão, ou seja, compatibilidade com o polietileno metaloceno, quanto, também, pelo resultado do éster de breu hidrogenado (alimentícia) ter comportamento de adesão semelhante ao da resina hidrocarbônica C5 hidrogenada.

### 5.4.3. Teste de Recristalização (*set time*)

De acordo com a Tabela 12, foi possível observar a diferença entre os ésteres de glicerol e resina hidrocarbônica C5 sendo a resina hidrocarbônica o taquificante que leva mais tempo para recristalizar, para aplicações na indústria esse tempo é fundamental esse dado, já que o tempo de solidificação do adesivo dita a velocidade de um processo industrial.

A partir dos dados, nota-se que o éster de breu não hidrogenado, por conta da incompatibilidade, apresentou menor tempo de recristalização. Já os ésteres hidrogenados mostraram resultados semelhantes, e menores que a resposta dada pela resina hidrocarbônica, favorecendo assim o uso do componente proveniente de fontes renováveis.

Tabela 12 – Comportamento de tempo de recristalização.

	<b>Tempo Médio (s)</b>	<b>Desvio</b>
<b>Ester de glicerol</b>	13,2	1,83
<b>Ester hidrogenado com glicerol</b>	29,125	4,43
<b>Éster hidrogenado com glicerol (resina alimentícia)</b>	22,86	3,58
<b>C5 hidrogenado</b>	42,6	2,8

Fonte: Autor (2023).

### 5.4.4. Teste de Tempo em aberto (*open time*)

Analogamente aos dados de tempo de recristalização, os ésteres de breu hidrogenados apresentaram desempenho superior a resina hidrocarbônica e éster de glicerol não hidrogenado, devido ao retorno de tempos mais baixos, característica desejada em linhas de produção mais velozes, ou seja, o tempo que o adesivo pode ficar exposto ao ambiente sem que perca o *tack*. Mas para aplicações que solicitam um tempo em aberto maior por conta de um processo mais lento, o adesivo formulado com resina hidrocarbônica é melhor visto pela indústria, em relação às que apresentam menor tempo em aberto.

Tabela 13 – Comportamento de tempo em aberto.

	<b>Tempo Médio (s)</b>	<b>Desvio</b>
<b>Ester de glicerol</b>	4,67	$\pm 1,15$
<b>Ester hidrogenado com glicerol</b>	4	$\pm 0$
<b>Éster hidrogenado com glicerol (resina alimentícia)</b>	2	$\pm 0$
<b>C5 hidrogenado</b>	7,33	2,309401

Fonte: Autor (2023).

## 6 CONCLUSÃO

Com base nas análises realizadas para avaliar a aplicação de ésteres de breu em adesivos *hotmelt* base metaloceno foi possível tirar conclusões importantes. Inicialmente ao analisar a resina hidrocarbônica e ésteres de glicerol, observou-se que a resina hidrocarbônica C5 hidrogenada apresentou uma estabilidade térmica superior em comparação com os ésteres de breu hidrogenados e não hidrogenado. Isso foi evidenciado pela menor variação de cor através da escala de Gardner. No entanto, o éster hidrogenado com glicerol (resina alimentícia) mostrou uma variação de cor mais pronunciada devido à ausência de antioxidantes em sua formulação. Além disso, o éster hidrogenado com glicerol (resina alimentícia) mostrou-se mais compatível com o polietileno metaloceno em comparação com os outros ésteres de breu estudados. No entanto a resina hidrocarbônica C5 hidrogenada obteve maior compatibilidade devido ao seu *cloudpoint* ser inferior a temperatura ambiente.

Para os adesivos *hotmelt* produzidos com os diferentes taquificantes, observou-se que a oxidação não teve um efeito significativo na viscosidade. Adicionalmente, os adesivos formulados com ésteres de breu hidrogenados e o éster não hidrogenado com glicerol apresentaram pontos de amolecimento semelhantes, conforme as especificações dos fabricantes. No entanto, os adesivos formulados com a resina hidrocarbônica C5 hidrogenada apresentaram um ponto de amolecimento menor do que o esperado.

Nos testes de colagem, os adesivos formulados com os ésteres de breu hidrogenados apresentaram um desempenho promissor em termos de aderência e coesão, com resultados semelhantes aos obtidos com a resina hidrocarbônica C5 hidrogenada. Por outro lado, o éster de glicerol não hidrogenado apresentou problemas tanto de aderência quanto de coesão, devido à incompatibilidade com o polímero. O éster hidrogenado com glicerol (resina alimentícia) apresentou um comportamento semelhante em relação à aderência, e coesão à resina hidrocarbônica C5 hidrogenada. Ao analisar o tempo de recristalização e o tempo em aberto (*open time*), os ésteres de breu hidrogenados apresentaram um tempo de recristalização menor do que a resina hidrocarbônica C5 hidrogenada, o que é vantajoso para processos industriais mais rápidos. Além disso, eles também apresentaram tempos em aberto mais curtos, indicando uma janela de tempo adequada para a aplicação do adesivo. Por outro lado, a resina hidrocarbônica C5 mostrou um tempo em aberto maior, o que pode ser vantajoso para processos mais lentos.

Em suma, os ésteres de breu hidrogenados mostraram-se como alternativas promissoras à resina hidrocarbônica C5 hidrogenada como agentes taquificantes em adesivos *hotmelt*. Eles

apresentaram uma boa estabilidade térmica, compatibilidade com o polímero e desempenho satisfatório nos testes de colagem, tendo como melhor e o que mais se aproximou da resina hidrocarbônica C5 hidrogenada, o éster hidrogenado com glicerol destinado à indústria alimentícia. No entanto, a resina hidrocarbônica C5 ainda é amplamente utilizada devido aspectos de melhor compatibilidade e cor mais atrativa para o cliente. O aprimoramento contínuo dos ésteres de breu hidrogenados pode contribuir para melhorar ainda mais suas propriedades e torná-los opções mais sustentáveis e economicamente viáveis para a indústria de adesivos.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação de métodos de hidrogenação de ésteres de breu;
- Otimização de processo de produção de adesivos *hotmelt*;
- Investigação da reciclabilidade de adesivos *hotmelt*.

## REFERÊNCIAS

- ABBOUD, T. **Influence of Tackfying Resins on Properties of Polymer Blends employed as Hot Melt Pressure Sensitive Adhesives**. Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Ingenieurwissenschaften - Naturwissenschaftlichen Fakultät I – Biowissenschaften , Halle (Saale), 2020. Disponível em: <https://opendata.uni-halle.de/bitstream/1981185920/34230/1/Influence%20of%20Tackifying%20Resins%20on%20Properties%20of%20Polymer%20Blends%20employed%20as%20HMPSAs%20-20191023%20-%20Refer.pdf>. Acesso em: 03 Jul. 2023.
- ABDEL-RAOUF, M. E.; ABDUL-RAHEIM, M A. Rosin: Chemistry, Derivates, and Applications: a review. **BAOJ chem.**, v. 4, n. 1, 2018. Disponível em: <https://dokumen.tips/documents/rosin-chemistry-derivatives-and-applications-a-review-of-terpene-and-terpenoid.html?page=1>. Acesso em: 12 Dez. 2022.
- ALLEN, N. S.; EDGE, M.; LIAUW, C. M.; HOANG, E. Role of phenol and phosphite antioxidant combinations in thermal stabilisation of metallocene LLDPE (mLLDPE): Optimisation and performance and influence of metal stearates on multiple extrusions. **Polyme Degradation and Stability**, vol. 152, p. 208-217, 2018. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141391018301423> Acesso em: 03 Jul. 2023.
- AL-MALAIKA, S.; PENG, X. Metallocene ethylene-1-octene copolymers: Effect of extrusion conditions on thermal oxidation of polymers with different comonomer content. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 92, p. 2136-2149, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S014139100700242X?via%3Dihub>. Acesso em: 03 Jul. 2023.
- AMORIM, W. S. **Estudo das características térmicas e mecânicas de formulações de adesivos PSA hotmelt contendo variações de borrachas SBC e resinas taquificantes**. Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Estadual Paulista de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2013. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/118042>. Acesso em: 03 Jul. 2023.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9239**: Adesivos — Terminologia. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9393**: Adesivos de fusão - Determinação da viscosidade - Método do viscosímetro Brookfield. Rio de Janeiro: ABNT, 2021.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9424**: Adesivos de fusão — Determinação do ponto de amolecimento — Método do anel e da esfera. Rio de Janeiro: ABNT, 2020.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9684**: Adesivos — Determinação do tempo em aberto. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.
- CALLISTER, W. D.; **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. John Wiley & Sons Inc., 2002.

CANELLAS, E.; VERA, P.; NERÍM, C. Risk assessment derived from migrants identified in several adhesives commonly used in food contact materials. **Food and Chemical Toxicology**, v. 75, p. 79-87, 2015. Disponível

em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027869151400458X>. Acesso em: 22 Nov. 2022.

CASIMIRO, J. F. A. **Compatibility study of rosin esters with metallocene catalysed polyolefins in the resin industry**. Tese (Mestrado em Química Tecnológica) - Departamento de Química e Bioquímica, Universidade de Lisboa, Portugal, 2021. Disponível em: [https://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/48484/1/ulfc126428\\_Joana\\_Casimiro.pdf](https://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/48484/1/ulfc126428_Joana_Casimiro.pdf). Acesso em: 02 Jul. 2023.

DAHMANE, H. Development of environmentally friendly warm-melt adhesives for the packaging industry. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 16, n. 1, p. 269-272, 1996. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0143749696884855>. Acesso em: 16 Nov. 2022.

DONKER, C. **The Chemistry of Tackifying Resins**. Disponível em:

<https://pt.scribd.com/document/275466927/The-Chemistry-of-Tackifying-Resins-Donker#>. Acesso em: 30 Jan. 2023.

DUMAS, J. *et al.* Heat transfer model the cooling of hot melt adhesives. **Journal of Adhesion Science and Technology**, vol. 12, n. 04, p. 399-413, 1998. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1163/156856198X00119>. Acesso em: 03 Jul. 2023.

FERREIRA, T. D. H. **Estudo de Ésteres Fortificados Provenientes de Colofônias de diversas origens**. Dissertação de mestrado Integrado em Engenharia Química - Departamento de Engenharia Química, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2016. Disponível em: <https://estudogeral.uc.pt/bitstream/10316/81565/1/Disserta%20a7%20a3o.pdf>. Acesso em: 02 Jul. 2023.

FLICK, E. W. **Adhesive and Selant compound formulations**, 2. ed. Newburyport: Noyes Publications, 1984.

FORTE, M. A. F. **Desenvolvimento de métodos analíticos para controlo de qualidade de resinas naturais**. Dissertação (Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química) - Universidade de Minho, Largo do Paço, 2015. Disponível em: <http://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/41147>. Acesso em: 16 Set. 2022.

FUTURE MARKET INSIGHTS. Hot Melt Adhesives Market (2022 to 2032). Disponível em: <https://www.futuremarketinsights.com/reports/hot-melt-adhesives-market>. Acesso em: 30 Jan. 2023.

GASPAR, A.S. *et al.* Poy( $\beta$ -pinene) as an efficient biobased tackifier for metallocene poly(ethylene) based hotmelt adhesives. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 114, 2022. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143749622000288?via%3Dihub>. Acesso em: 22 Nov. 2022.

GAY, C. Stickness - Some Fundamentals of Adhesion. **Invesgrative and Comparative Biology**, v. 42, n. 6, p. 1123-1126, 2002. Disponível em: <https://academic.oup.com/icb/article/42/6/1123/698292>. Acesso em: 15 Out. 2022.

GRAND VIEW RESEARCH. Hot Melt Adhesives Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Ethylene-vinyl Acetate (EVA), Rubber), By Application (Packing, Assembly), By Region, And Segment Forecasts, 2021 - 2028. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/hot-melt-adhesives-market>. Acesso em: 30 Jan. 2023.

HIND J. D.; KANNO T. T.; MINER C. S. Ester Gum by Esterification of Rosin with Glycerol. **Engineering, Design, and Process Development**, v. 46, n. 3, p. 441-452, 1954. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie50531a021>. Acesso em: 22 nov. 2022.

HOYOS, M.; TIEMBLO, P.; GÓMEZ-ELVIRA, J. M. The role of microstructure, molar mass and morphology on local relaxations in isotactic polypropylene. The  $\alpha$  relaxation. **Polymer**, vol. 48, p. 183-194, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032386106012894>. Acesso em: 03 Jul. 2023.

JOZEF, R. *et al.* Thermooxidative stability of hot melt adhesives based on metallocene polyolefins grafted with polar acrylic acid moieties. **Polymer Testing**, v. 85, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941819315041?via%3Dihub>. Acesso em: 15 Dez. 2022.

JUNIOR, J. A. **Análise e ensaios de colagem de adesivos "hot melt" para embalagens de congelados**. Dissertação de mestrado - Departamento de Química Fundamental - Área de Físico-química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002. Disponível em: [https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46132/tde-05072018-121818/publico/JOAO\\_ARAUJO\\_JUNIOR\\_MESTRADO.pdf](https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46132/tde-05072018-121818/publico/JOAO_ARAUJO_JUNIOR_MESTRADO.pdf). Acesso em: 03 Jul. 2023.

KIM, D.; KIM, H.; YOON, G. Effect of substrate and tackifier on peel strength of SIS (styrene-isoprene-styrene)-based HMPSAs. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 25, n. 4, p. 288-295, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143749604001071>. Acesso em: 22 Nov. 2022.

LEPORE, E.; PUGNO, N. **An Experimental Study on Adhesive or Anti-adhesive, Bio-inspired Experimental Nanomaterials**. Walter de Gruyter, 2014.

LI, W.; BOUZIDI, L.; NARINE, S. S. Current Research and Development Status and Prospect of Hot-Melt Adhesives: A Review. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 47, n. 20, p. 7524-7532, 2008. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>. Acesso em: 16 Nov. 2022.

MANO, E. B. **Introdução a polímeros**, 1. ed. São Paulo: Editora Edgard Bluncher LTDA, 1985.

MANSON, J. A.; SPERLING, L. H. **Polymer Blends and Composites**. SPRINGER SCIENCE+BUSINESS MEDIA, LLC. 1976.

MARTINEZ, L. B. **Adhesivos termofusibles en base EVA: Modification de las propiedades en función de la composición**. Tese (Doutorado em Ciências Químicas) - Universidad d'Alcant. Alicante, 1997. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/Zz6jXSGskQMwVktqSvCgsHL/?lang=es>. Acesso em: 01 Fev. 2023.

MCKEON, L. B. S. **Characterisation and determination of rosin compositions using analytical approaches**. Tese (Doutorado em Filosofia) - School of Chemical Sciences, Dublin, 2014. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/77222145.pdf>. Acesso em: 30 Jan. 2023.

MELLO, C. G. **Simulação molecular de Metalocenos**. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química - Programa de Pós graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/61133/000863662.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 02 Jul. 2023.

NOVAK, I. *et al.* Modification of Hot-Melt Adhesives Based on Metallocene Poly(ethylene-propylene) Copolymer for Adhesion to Polar Surfaces. **Polymers**, v. 14, n. 1253, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/6/1253>. Acesso em: 22 Nov. 2022.

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of Adhesive Technology**. New York: Dekker, 2003.

REBOLA, A. C. A. **Determinação do teor do ácido desidroabiético em colofónias e seus derivados – relação entre o teor do ácido desidroabiético e as propriedades reológicas dos produtos**. Relatório de estágio apresentado para a obtenção do grau de Mestre em Processos Químicos e Biológicos - Departamento de Engenharia Química e Biológica, Instituto Superior de Engenharia de Coimbra, Coimbra, 2015. Disponível em: <https://comum.rcaap.pt/bitstream/10400.26/15313/1/Ana-Agante-Rebola.pdf>. Acesso em: 02 Jul. 2023.

ROBERTSON, D.; REENEN, A V.; DUVESKOG, H. A comprehensive investigation into the structure-property relationship of wax and how it influences the properties of hot melt adhesives. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 99, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143749620300191?via%3Dihub>. Acesso em: 30 Jan. 2023.

ROBERTSON, D.; REENEN, A V.; DUVESKOG, H.; BRADY, F. A comparative study of the application-based properties of hot melt adhesives (HMAs) formulated with different waxes. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 111, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014374962100172X?via%3Dihub>. Acesso em: 16 Nov. 2022.

ROCHA, S. C. R. **Desenvolvimento de uma Cola termofusível Biodegradável**. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2017. Disponível em: <https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/107126/2/210946.pdf>. Acesso em: 01 Set. 2022.

ROSA, L. P. S. **Avaliação do efeito joule thomson em sistemas poliméricos a altas pressões.** Dissertação de mestrado acadêmico - Pós graduação em engenharia industrial, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014. Disponível em:[https://www.pei.ufba.br/sites/pei.ufba.br/files/licianne\\_pos\\_defesa\\_final.pdf](https://www.pei.ufba.br/sites/pei.ufba.br/files/licianne_pos_defesa_final.pdf). Acesso em: 02 Jul. 2023.

SALVADOR, V. T. **Estudo de reações de hidratação de pinenos utilizando resinas iônicas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Universtário FEI, São Bernardo do Campo, 2019. Disponível em: [http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/FEI\\_4b9d5d84481b24028902e06483cf2ad5](http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/FEI_4b9d5d84481b24028902e06483cf2ad5). Acesso em: 01 Set. 2022.

SHREVE, R. N. **The chemical process industries**, 2. ed. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1954.

SILVA, S. A. **Estudo do comportamento reológico dos adesivos hotmelt PSA e sua relação com a composição e as propriedades adesivas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, 2008. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/17555>. Acesso em: 16 Set. 2022.

SILVEIRA, F. **A Estrutura de metallocenos híbrdos, homogêneos e suportados, e seu efeito na performance em polimerização de etileno.** Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/16170/000690536.pdf;sequence=1>. Acesso em: 01 Fev. 2023.

TOUT, R. A review of adhesives for furniture. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 20, n. 4, p. 269-272, 2000. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143749600000026>. Acesso em: 16 Nov. 2022.

TRANSPARENCY MARKET RESEARCH. Hot Melt Adhesives Forecast, 2022-2031. Disponível em: <https://www.transparencymarketresearch.com/hot-melt-adhesives-market.html>. Acesso em: 30 Jan. 2023.

VAKHSHOURI, A. R. *et. al.* Preparation and Study of Thermal Properties of Phase Change Materials Based on Paraffin-Alumina-Filled Polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 120, p. 1907-1915, 2011. Disponível em:<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.33268>. Acesso em: 04 Abr. 2023.

## ANEXOS

A — Tabela de propriedades fornecidas pelos respectivos fabricantes de cada taquificante.

	PA (°C)*
<b>Éster não hidrogenado com glicerol</b>	75-85
<b>Éster hidrogenado com glicerol</b>	79
<b>Éster de hidrogenado com glicerol (alimentícia)</b>	85-95
<b>C5 hidrogenada</b>	124

*\*PA - Ponto de amolecimento*