

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - UFRGS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA - DEQUI

**CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE COLA  
BASEADAS EM  
POLIÉSTER  
SINTETIZADAS A PARTIR DE  
GLICEROL E ÁC. ISOFTÁLICO.**

**Trabalho de Diplomação em Engenharia Química.**

Luciano Kircher Fraga

PORTO ALEGRE

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - UFRGS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA - DEQUI

**CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE COLA  
BASEADAS EMPOLIÉSTER  
SINTETIZADAS A PARTIR DE  
GLICEROL (TRIGLICEROL) E ÁC. ISOFTÁLICO.**

**Trabalho de Diplomação em Engenharia Química.**

Luciano Kircher Fraga

Trabalho de Diplomação em Engenharia Química para obtenção de grau de bacharel em Engenharia Química.

Área de concentração: Polímeros.

**Orientador: Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo – UFRGS.**

**Co-orientadores: Prof. Dr. Douglas Santos Monteiro – UFVJM e Prof. Me. Schana Andreia da Silva – UFRGS.**

PORTO ALEGRE

2016

## AGRADECIMENTO

Tendo este trabalho o fator simbólico de conclusão de minha jornada na Faculdade de Engenharia Química da UFRGS, coloco aqui meu sentimento de sincera e humilde gratidão principalmente a meus pais, Angela Maria Kircher Fraga e Erio Tedesco Fraga, os quais me proporcionaram os elementos fundamentais pelos quais busquei sempre guiar a construção de meu caráter e a busca por conhecimentos e sabedoria, quais sejam, aprender a buscar enxergar a essência das coisas e fundamentalmente das pessoas com as quais tive a oportunidade de maior ou menor convivência. Foi no exemplo de caráter e coração de meus pais, bem como através de todo o carinho, amor e plena confiança depositadas por eles em mim, que aprendi que mais importante que conhecimento é ter amor e sabedoria para bem utilizá-lo, resguardando sempre pleno respeito a tudo e a todos, pois, devemos saber que para além de qualquer formalismo, aparências, regramentos, normas, instituições, existe sempre a presença de seres humanos que resguardam em si um coração, um sentimento, uma história que merecem ser reconhecidas e consideradas.

É neste sentimento de gratidão e respeito que deixo aqui meu agradecimento especial também a meus avós, paternos e maternos e de demais antepassados, que sempre me inspiraram, pois é também através deles que tenho a oportunidade de estar aqui e cumprir mais esta etapa de minha vida.

Agradeço também aos professores, a própria instituição da UFRGS e todo seu corpo docente, acadêmico e de funcionários; e, como não, aos queridos colegas (principalmente aqueles com as quais compartilhei de modo mais próximo os desafios das inúmeras provas e trabalhos de tantas, e tantas e tantas cadeiras de nosso curso; a cada caderno, anotação, resolução de questões, dicas, conselhos, desabafos, inquietações e todos os elementos e vivências que pudemos trocar, compartilhar, permutar, fazer escambo e tudo o mais que hoje, já com olhar distanciado, deixa uma sensação gostosa de um bom e solidário convívio).

Por fim, agradeço aos amigos, familiares e colegas de trabalho que tive ao longo dos últimos 8 anos deste curso, os quais aprenderam a compreender-me e me apoiar quando me ouviam dizer tantas vezes: “bah gente, não vai dar, tenho prova da engenharia...”.

Amo muito a todos vocês. Muito Obrigado.

## ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AM 01 – Amostra de cola 01;

AM 10 – Amostra de cola 10;

AM 11 – Amostra de cola 11;

AM 12 – Amostra de cola 12;

AM 13 – Amostra de cola 13;

TGA – Análise Termogravimétrica (*Thermogravimetricanalysis*);

DSC – Análise por Calorímetro Diferencial de Varredura (*differential scanning calorimetry*);

UR – Umidade relativa do ar;

$\gamma$ - tensão superficial;

Tset - temperatura septada na estufa;

CL - Com lixação;

SL - Sem lixação;

$x$  - média dos valores de tensão máxima resistência a tensão de cisalhamento;

LC - Limite de Controle;

$S_Y$  - Fator S utilizado para cálculo dos limites de controle para os valores de máxima resistência a tensão de cisalhamento;

$\sigma$  - desvio padrão;

$n$  - número de amostras consideradas (número de corpos de prova);

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;

DRX – Difractometria de Raio-X;

$\bar{M}_w$  - Massa molar média em massa;

## RESUMO

O glicerol teve sua produção aumentada nos últimos anos devido ao fato de ser um subproduto gerado em grande quantidade na produção de biodiesel. Assim, o desenvolvimento de alternativas adequadas para a utilização do glicerol tem sido foco de vários estudos nos últimos anos. No presente trabalho, o objetivo foi fazer uma análise preliminar da possibilidade da utilização de poliésteres produzidos a partir do glicerol como adesivos *hot melt*. Cinco amostras de poliéster sintetizadas a partir da polimerização de glicerol com ácido isoftálico em diferentes condições foram analisadas. Foram avaliadas propriedades térmicas das amostras e seu desempenho em testes de colagem. As cinco amostras estudadas apresentaram boa adesão aos diferentes substratos usados (madeira, peças de plásticos, chapas de metal ferro-carbono e azulejos). Porém somente duas das amostras analisadas (AM11 e AM12), que apresentaram temperatura de plastificação entre 130°C e 140°C, geraram níveis adequados de coesão da camada de colagem. Observou-se ainda que as amostras AM11 e AM12 apresentaram diferença significativa de desempenho quando os corpos de prova colados foram armazenados em um ambiente com alta umidade relativa do ar (97,1 %). Enquanto para a amostra AM 11 as camadas de colagem apresentaram mudança de cor e perda de adesão e coesão, os corpos de prova com a amostra AM12 se mantiveram estáveis durante o período máximo de tempo de observação (7 dias). Estas diferenças foram devido a maior quantidade de ácido isoftálico residual na amostra AM11. Os resultados encontrados nos testes de colagem com a amostra AM12 indicam que é possível obter poliésteres a base de glicerol e ácido ftálico com potencial para aplicação em formulações para adesivos *hot melt*. Além disso, foram apontadas estratégias para a modificação do processo de síntese empregado na produção das amostras em estudo no sentido de aumentar o referido potencial.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	vi
1 INTRODUÇÃO. ....	1
2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA. ....	3
2.1 Glicerol.....	3
2.2 Polimerização do glicerol.....	4
2.3 Ácido isoftálico. ....	6
2.4 Adesivos <i>hot melt</i> .....	6
2.5 Fenômenos que governam a colagem. ....	7
2.5.1 Mecanismos de adesão e fatores que a afetam .....	7
2.5.3 Mecanismos de coesão e fatores que a afetam .....	11
2.6 Produção de poliésteres a partir do glicerol e utilização de adesivos baseados em poliésteres.....	12
4 MATERIAIS E MÉTODOS .....	15
4.1 Materiais.....	15
4.2 Análise térmica diferencial e análise termogravimétrica. ....	16
4.3 Avaliação qualitativa preliminar das condições de colagem, substratos, coesão e adesão. ....	16
4.4 Teste de resistência a tensão de cisalhamento. ....	17
4.5 Curvas de aquecimento em estufa.....	19
4.7 Avaliação da influência da umidade do ambiente sobre a adesão e coesão das colas. ....	20
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	21
5.1 Resultado da análise térmica diferencial e análise termogravimétrica. ....	21
5.2 Testes preliminares de colagem .....	21
5.3 Testes de resistência a tensão de cisalhamento. ....	23
5.3.1 Magnitudes das tensões máximas de resistência ao cisalhamento. ....	23
5.3.2 Aspectos morfológicos de descolagem (desprendimento) das peças dos corpos de prova. ....	25

5.4	Curvas de aquecimento em estufa.....	28
5.5	Resultado do teste de avaliação da influência da umidade do ambiente sobre a adesão e coesão das colas. ....	29
6	CONCLUSÕES. ....	31

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura Molecular do Glicerol .....	3
Figura 2 – Reação genérica de transesterificação de triglicerídeos com metanol para produção de biodiesel e glicerol como subproduto. [Fonte: Zahra <i>et al.</i> 2014] .....	3
Figura 3 – Reação genérica de transesterificação de triglicerídeos com moléculas de água, produzindo de ácidos graxos e glicerol. ....	4
Figura 4 – Possibilidades de formação de monômeros a partir do glicerol. (Fonte: Gandini, <i>et al.</i> , 2015).....	5
Figura 5 – Representação da molécula de glicerol. (Fonte: Vieira, 2016) .....	6
Figura 6 – Representações moleculares genéricas de plastificantes ftalatos. (Fonte: Vargas, 2016) .....	7
Figura 7 - Mecanismos de ganchos e presilhas para uso nos testes de resistência a tensão de cisalhamento. ...	18
Figura 8 - DSC/TGA: a) AM01, b) AM10, c) AM11, d) AM12, AM13. ....	22
Figura 9 – Curva de temperatura pelo tempo para a AM11 (curva contínua) e AM12 (curva tracejada).....	28
Figura 10 - Aspecto visual da camada de cola nos corpos de prova após 3 e 7 dias de armazenamento sob umidade relativa de 22,5 % : a) AM11, 3 dias; b) AM11, 7 dias; c) AM12, 3 dias; b) AM12, 7 dias...	29
Figura 11 - Aspecto visual da camada de cola nos corpos de prova após 3 e 7 dias de armazenamento sob umidade relativa de 22,5 % : a) AM11, 3 dias; b) AM11, 7 dias; c) AM12, 3 dias; b) AM12, 7 dias...	30



**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Principais ésteres utilizados como componentes de adesivos em uso comercial. (Fonte: Socer, 2016) .....	14
Tabela 2 - Valores de massa e parâmetros utilizados nas reações de polimerização. ** Proporção: Ácido Isoftálico; Glicerol. (Vieira, 2016). .....	15
Tabela 3 – Relação de fórmulas e seus respectivos termos utilizadas para cálculo de limites de controle para os valores de máxima tensão de cisalhamento aplicadas aos corpos de prova.....	19
Tabela 4- Disposição de amostras inseridas em cada recipiente com solução salina saturada. ....	20
Tabela 5 - Valores selecionados para avaliação de diferenças significativas entre AM11 SP e AM11 CP, e seus respectivos valores de cálculos. ....	25
Tabela 6 - Valores selecionados para avaliação de diferenças significativas entre AM11 CP e AM12 CP, e seus respectivos valores de cálculos. ....	25
Tabela 7 - Fotos dos desprendimentos e seus respectivos valores de máxima tensão de resistência ao cisalhamento para os três grupos de prova testados. ....	27

## 1 INTRODUÇÃO.

Devido à sua importância desde o ponto de vista ambiental, a utilização de matérias primas de fonte renovável ou provenientes do aproveitamento de resíduos de processos industriais é um tópico que vem recebendo cada vez mais atenção, tanto do ponto de vista científico como tecnológico.

Inserido neste contexto, o grupo do Prof. Dr. Douglas Santos Monteiro, da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM) vem trabalhando na obtenção de polímeros a partir do glicerol gerado como subproduto na produção de biodiesel. Desta forma, no trabalho de mestrado “Síntese e Caracterização de Polímeros Verdes: Poliésteres do Glicerol e do Ácido Isoftálico”, desenvolvido Gledsa Alves Vieira, foram sintetizados diferentes tipos de poliésteres. Em base as suas características físico-químicas, a aplicação em colas foi identificada como uma das aplicações potenciais para os referidos materiais.

Assim, iniciou-se uma parceria entre o grupo do Prof. Monteiro, o Laboratório de Tecnologia e Processamento de Polímeros do Departamento de Engenharia Química da UFRGS, na pessoa do Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardoso, e a Prof. Schana Andreia da Silva da Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha (Escola Técnica Liberato) visando analisar o potencial real de aplicação dos polímeros mencionados para utilização em colas.

Em função das características gerais dos polímeros em consideração, a aplicação considerada foi a utilização como adesivos do tipo *hot-melt*, ou seja, colas de caráter termoplástico cuja colagem é realizada com o aquecimento do adesivo.

Assim o presente trabalho esteve centrado na análise de cinco amostras de poliésteres produzidas na UFVJM, visando sua caracterização com relação a comportamento térmico, faixas de temperatura ideais para aplicação, possíveis substratos, resistência mecânica às tensões de cisalhamento e características quanto à absorção de umidade do ar e estabilidade.



## 2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

### 2.1 Glicerol

O glicerol é um composto com três grupos hidroxila com a estrutura química representada na Figura1.

A produção mundial de glicerol atingiu no ano de 2010 a marca de 1,2 Mt produzidas naquele ano. Sua produção crescente acaba por gerar um preço decrescente do mesmo, o qual em 2010 estava em torno de 0,1 dólar por quilograma (Gandini, 2015). Em torno de 65% desta produção anual está associada a sua geração com produto residual para a produção de biodiesel (Zahraet et al., 2014).

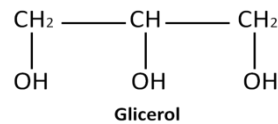


Figura 1 – Estrutura Molecular do Glicerol

Atualmente, a principal fonte de glicerol bruto provém de reações de transesterificação de triglicerídeos, provindos de qualquer fonte oleosa (gorduras, óleos saturados ou insaturados) da qual pode ser obtido biodiesel através de sua reação com metanol, conforme ilustrado na Figura2.

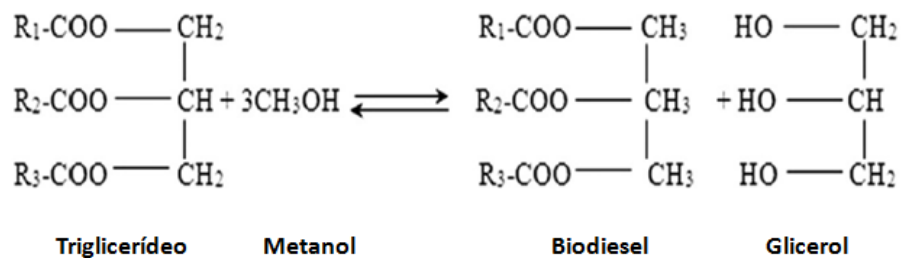


Figura 2 – Reação genérica de transesterificação de triglicerídeos com metanol para produção de biodiesel e glicerol como subproduto. [Fonte: Zahra et al. 2014]

Outra fonte comum de glicerol são as reações ocorridas na transesterificação de triglicerídeos com moléculas de água (Figura 3), ou seja, reações de hidratação de triglicerídeos normalmente ocorridas no cozimento de alimentos que contenham óleos ou gorduras.

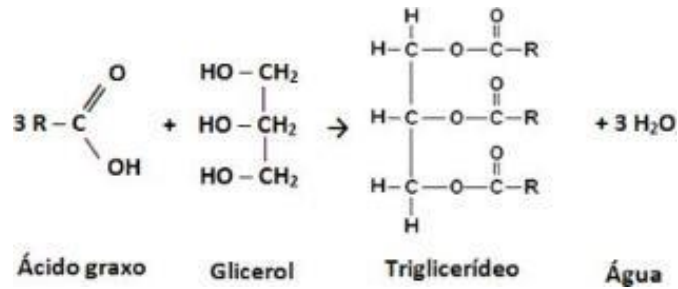


Figura 3 – Reação genérica de transesterificação de triglicerídeos com moléculas de água, produzindo de ácidos graxos e glicerol.

## 2.2 Polimerização do glicerol

O glicerol pode ser polimerizado por dois mecanismos básicos de crescimento por etapas que conduzem respectivamente a oligômeros lineares e altamente ramificados, a partir de monômeros cujo número tipicamente é de 2 a 6 carbonos, o que depende principalmente da natureza dos catalisadores, que podem ser ácidos ou básicos, homogêneos ou heterogêneos. Se a esterificação tiver lugar apenas entre grupos hidroxila primários os oligômeros subsequentes terão uma estrutura linear, enquanto que a participação da unidade secundária origina estruturas altamente ramificadas. As aplicações destes oligômeros incluem cosméticos, aditivos alimentares e lubrificantes (Gandini, *et al.*, 2015).

A Figura 4 apresenta as diferentes possibilidades de formação de monômeros a partir do glicerol, dos quais se destacam aqui os formados a partir de transesterificação.

Conforme pode ser observado na descrição das reações de esterificação do glicerol constantes na Figura 4, devido a seus três grupos de hidroxila, o glicerol possui três graus de funcionalidade. Em consequência disso e de sua estrutura de três carbonos na cadeia principal, os polímeros oriundos do glicerol podem ser divididos em três categorias (Gandini *et al.*, 2015):

1°- Refere-se à formação de polímeros lineares com ligação-1,2, onde as unidades repetitivas do polímero formado ligam-se entre si através ligações envolvendo os oxigênios ligados aos carbonos C1 e C2 do glicerol, deixando livre para demais reações os grupos (-CH<sub>2</sub>OR) do mesmo.

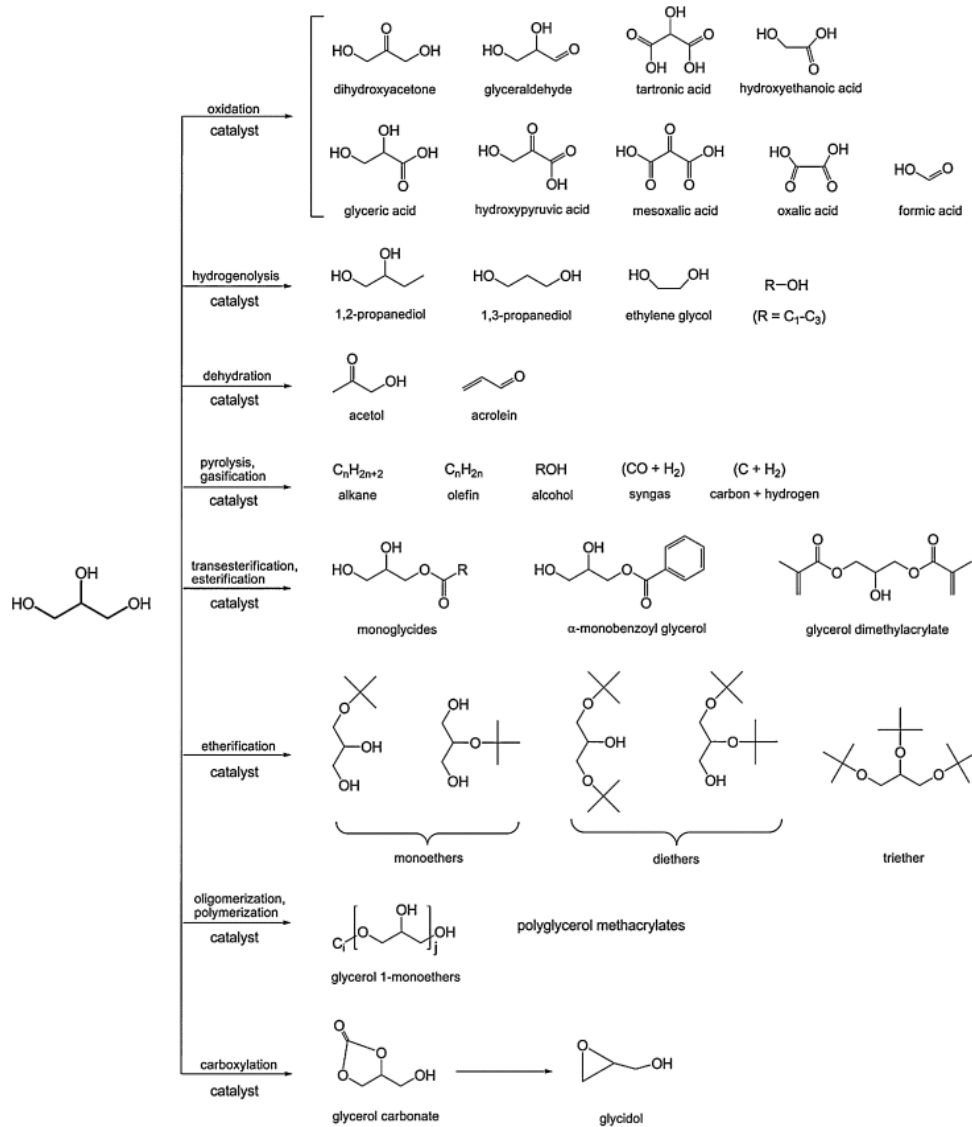


Figura 4 – Possibilidades de formação de monômeros a partir do glicerol. (Fonte: Gandini, *et al.*, 2015)

2°- Consiste em polímeros lineares de glicerol 1,3-ligadas, na qual os as unidades repetitivas do polímero formado ligam-se entre si através ligações envolvendo os oxigênios ligados aos carbonos C1 e C3 do glicerol, deixando livre para demais reações os grupos (-CH<sub>2</sub>OR) do mesmo.

3°- A terceira categoria é a dos polímeros de glicerol hiper-ramificados, onde os três carbonos do glicerol sofrem reação de polimerização através de ligações envolvendo os oxigênios de seus três carbonos. Esta categoria exhibe características úteis como alta relação entre área de superfície e volume, numerosos grupos terminais para posterior funcionalização, e capacidade para encapsulamento de moléculas pequenas, características que podem influenciar as propriedades dos materiais constituídos a partir deste tipo de polimerização.

### 2.3 Ácido isoftálico.

O ácido isoftálico é um ácido dicarboxílico aromático, conforme representação presente na Figura 5, o qual por suas duas carboxilas é utilizado para a formação de poliésteres ao reagir com polióis.

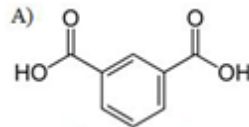


Figura 5 – Representação da molécula de glicerol. (Fonte: Vieira, 2016)

Segundo Silva (2012) e Sheeman (2005) o ácido isoftálico pode ser obtido por oxidação de meta-xileno com ácido crômico, ou por fusão de metassulfobenzeno de potássio, ou metabromobenzoato de metila.

### 2.4 Adesivos *hot melt*.

Adesivos *hot melt* são adesivos termoplásticos que devem ser aplicados na forma fundida (65-180 °C) e se solidificam por resfriamento, para formar ligações fortes entre diversos tipos de materiais. A pistola de cola quente é um método de aplicação de adesivos quentes em nível industrial e residencial.

Adesivos aplicados a quente fornecem várias vantagens sobre os adesivos baseados em solventes. Os compostos orgânicos voláteis são reduzidos ou eliminados, e a secagem ou a etapa de cura é eliminada; além disso, adesivos *hot melt* têm vida útil longa. Algumas das desvantagens envolvem carga térmica do substrato, o que limita o uso de substratos que seja sensível a temperaturas mais elevadas, ou perda da resistência de ligação a temperaturas mais elevadas, até completar a fusão do adesivo (Awaja *et al.*, 2009).

Os principais componentes de adesivos *hot melt* são o polímero base e os plastificantes.

O polímero base é o principal responsável pelas propriedades mecânicas do adesivo, que são diretamente relacionadas com a coesão e ao mecanismo de adesão por micro ancoragem do adesivo à superfície do substrato.

Os plastificantes são substâncias que quando incorporadas aos polímeros alteram as suas propriedades originais, ampliando a sua faixa de aplicações. A principal razão da utilização de plastificantes está relacionada à capacidade de reduzir a temperatura de transição vítrea (Tg) do polímero e assim aumentar a sua flexibilidade, pois o plastificante interage com a cadeia molecular do polímero aumentando a sua mobilidade (de Vargas, 2016).

Ressaltam-se dentre os diversos plastificantes poliméricos (adípicos, maleatos, sulfonoamidas) os ftalatos (Figura 6), pois se deve considerar a possibilidade de ésteres poliméricos de menor cadeia formados pela reação do glicerol com o ácido isoftálico empregados na reação de polimerização passem a atuar como plastificantes, modificando suas características de interação com a superfície do substrato.

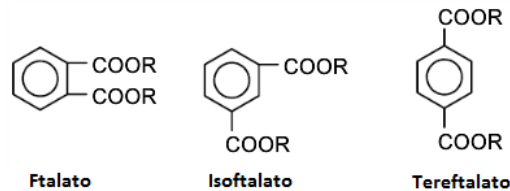


Figura 6 – Representações moleculares genéricas de plastificantes ftalatos. (Fonte: Vargas, 2016)

## 2.5 Fenômenos que governam a colagem.

A colagem é governada por dois fenômenos básicos: adesão e coesão. A adesão corresponde à capacidade do adesivo de interagir com a superfície, ou com a camada superficial do substrato, de modo a garantir ligação eficaz entre adesivo e substrato. A coesão é a resistência interna do filme adesivo frente à ação de tensões que possam gerar rompimento ou alterações na forma de sua macro-estrutura, a qual indica a capacidade do filme de adesivo de resistir a uma força de descolagem.

### 2.5.1 Mecanismos de adesão e fatores que a afetam.

#### Conceito de magnitude da adesão (trabalho de adesão):

A Magnitude de Adesão, ou Trabalho de Adesão, consiste na magnitude do trabalho necessário para separar duas interfaces de substratos aderidos através de um adesivo.



### **Mecanismos de adesão:**

#### A) Mecanismo de Ligação Química:

Adesão realizada através de ligações covalentes de moléculas do adesivo e do substrato. Sua magnitude de adesão é da casa de  $600 \text{ kJ.gmol}^{-1}$  de adesivo.

#### B) Mecanismo Elétrico:

É um tipo de adesão química específico de metais, pois se baseia na diferença de eletronegatividade entre adesivo e substrato, que gera a adesão. Possui magnitude de adesão na casa dos  $200 \text{ kJ.gmol}^{-1}$ .

#### C) Mecanismo de Adsorção:

A adesão ocorre por interações moleculares de Van der Waals entre adesivo e substrato. Para este tipo de mecanismo de adesão o que interessa é a região de fronteira da adesão, ocorrendo em dois estágios: 1º movimento *macrobrawniano*, com aproximação dos grupos polares do substrato e do adesivo; 2º estabelecimento do equilíbrio de adsorção, no qual se estabelecem as interações de Van der Waals. É o mecanismo de menor magnitude de adesão.

#### D) Teoria da Difusão e Ancoragem Mecânica:

Mecanismo no qual a adesão é gerada pela difusão de cadeias poliméricas individuais através dos espaços formados por irregularidades na superfície do substrato, ou seja, está relacionado a rugosidade macroscópica do substrato.

### **Fatores que afetam a adesão:**

#### A) Condições de formação da junta adesiva:

- tempo de contato: “pela teoria da difusão, com o passar do tempo, o polímero permanece difundindo-se lentamente pelo substrato, sendo assim capaz de ocupar as imperfeições superficiais de menor escala do substrato” (da Silva, 2008). Além disso, adesivos de *tack* permanente ou PSA demoram a atingir o equilíbrio, tendo assim um aumento contínuo de adesão com o tempo de contato com o substrato;

- temperatura de fusão do adesivo: “quanto maior a temperatura de fusão, mais rapidamente se alcança o equilíbrio de adsorção em adesivos cristalinos” (da Silva, 2008), ou seja, se a temperatura de fusão do adesivo é alta, ele sofrerá maior influência da temperatura da superfície do substrato, já que substratos em temperaturas menores do que a temperatura de fusão do adesivo proporcionam menor tempo disponível para o adesivo se difundir pelos poros e rugas da superfície do substrato, gerando menor tempo para a realização de movimentos difusivos de componentes do adesivo através da película depositada sobre o substrato;

B) Efeito da pressão:

Processos de colagem podem ser realizados antes ou depois da formação de filme (filme de adesivo), podendo-se nominar como “colagem úmida” aquelas realizadas antes da formação do filme. A influência da pressão ao executar-se a aplicação da adesão, assim, diferencia-se como:

- Processo de colagem antes da formação do filme (colagem úmida) consiste na aplicação do adesivo e união dos materiais antes que o solvente evapore ou o adesivo se solidifique (da Silva, 2008), para estes casos o aumento da pressão não afeta a colagem, a não ser que este represente fator diferencial à difusão do adesivo para melhor funcionamento do mecanismo de adesão por ancoragem mecânica.

- “Colagem após a formação do filme consiste na união dos materiais que serão colados após a evaporação do solvente, desta forma, uma maior pressão possibilita um maior contato entre adesivo e o substrato e uma maior difusão. PSAs e colas de poliuretano e policloropreno são os principais adesivos utilizados neste tipo de processo” (da Silva, 2008). Para estes casos uma maior pressão aplicada possibilita maior contato entre adesivo e substrato, melhorando a colagem.

C) Efeito da temperatura:

Para a ação de colagem uma maior temperatura auxilia a difusão do adesivo no substrato, auxiliando a colagem. Já em relação à descolagem, temperaturas altas diminuem as interações por Forças de Van der Waals, o que diminui a adesão, podendo assim, temperaturas altas serem prejudiciais à colagem.

D) Rugosidade do substrato:

Quanto maior for a rugosidade do substrato maior a possibilidade de adesão através de ancoragem mecânica, por haverem mais caminhos de difusão. Ademais, a maior rugosidade pode influenciar na resistência ao cisalhamento em duas superfícies rugosas coladas, não pela própria resistência do adesivo, mas pelo encaixe mecânico entre as formas das duras superfícies conjugadas.

E) Composição/estrutura química do adesivo:

Todas as características que afetem a difusividade do adesivo na superfície (ou camada superficial) do substrato são relevantes, como, por exemplo, a presença de plastificantes, ou a formação de cristais que se mostrem diferenciais para uma boa ancoragem.

F) Forças intermoleculares atrativas:

Considera-se ainda como adesivos de alto desempenho, em sua maioria, adesivos contituídos por moléculas polares, os quais apresentam boa adesão a substratos também polares (Silva, 2008).

### 2.5.3 Mecanismos de coesão e fatores que a afetam.

A coesão é a resistência interna do filme adesivo frente à ação de tensões que possam gerar rompimento ou alterações na forma de sua macro-estrutura. A coesão também pode ser definida como a capacidade do filme de adesivo de resistir a uma força de descolagem. Desta feita, seguem a seguir os fatores que influenciam na coesão dos adesivos.

#### Fatores que afetam a coesão:

##### A) Estado físico do adesivo:

Coesão aumenta com a evaporação do solvente, ou com o resfriamento dos adesivos *hot melt*, pois as forças intermoleculares dos sólidos são mais fortes que a dos líquidos. Ademais, adesivos formados por polímeros semicristalinos apresentam maior coesão ao formarem cristais, os quais lhes conferem maior resistência mecânica.

##### B) Tipo de forças intermoleculares:

Forças dipolo-dipolo (forças intermoleculares de dispersão) apresentam menor coesão. (da Silva, 2008)

##### C) Estrutura da cadeia:

- Lineares: adesivos formados por polímeros de cadeia linear não apresentam coesão satisfatória, pois tem ampla possibilidade de deslizamento entre cadeias dos polímeros quando submetidos a tensões cisalhantes.
- Ramificados: adesivos formados por polímeros de cadeias ramificadas apresentam forte resistência a tensões cisalhantes; porém, tais cadeias têm a capacidade incorporarem outras matérias primas com facilidade, as quais podem atuar positivamente ou não para a coesão da camada de adesivo aplicada, conforme suas características físico-químicas.
- Reticulados: adesivos formados por polímeros de cadeias reticuladas fornecem alta resistência mecânica a camada de adesivo aplicada (normalmente utilizadas com o emprego de substâncias adesivas pré-reticuladas que sofrem processo de reticulação após o emprego das mesmas sobre o substrato).

D) Espessura do filme: quanto maior a espessura do filme, menor a resistência mecânica do adesivo.

“(…) a hipótese que melhor explica este fenômeno foi proposta por De Bruyne, em 1957. Segundo este autor, durante a formação do filme sólido, ocorre um encolhimento devido à evaporação do solvente ou ao resfriamento, no caso de adesivos *hot melt*. O encolhimento volumétrico é mais significativo quanto maior a espessura de adesivo aplicado, resultando em maior tensão do filme e propiciando o surgimento de falhas.” (da Silva, 2008).

## **2.6 Produção de poliésteres a partir do glicerol e utilização de adesivos baseados em poliésteres**

Na literatura podem ser encontrados vários trabalhos relacionados à síntese de poliésteres a partir do glicerol normalmente reagindo-o com ácidos dicarboxílicos (Bueno, 2015; Fang, 2013; Valério, 2015; Zia, 2015; de Noura, 2012; Zhang, 2015; Zhang, 2014; Guimarães, 2007; Gandini, 2015). Uma característica diferencial dos poliésteres sintetizados a partir do glicerol é seu caráter hiper-ramificado, o qual é obtido usualmente em reações de polimerização não lineares bimoleculares (Zhang *et al.*, 2014). Suas diferentes combinações com seus respectivos reagentes dicarboxílicos geram diferentes propriedades e possíveis utilizações.

Glicerol reagido com o ácido adípico pode ser polimerizado com diferentes razões entre os reagentes, bem como com diferentes tempos em reação aplicados, gerando vários níveis de polimerização e valores de massa molar, com característica de produzir poliésteres que não formam géis e apresentam grande disponibilidade de terminais de carboxila e hidroxila (Zhang *et al.*, 2014). Em particular, encontra-se o uso de poliéster formados por glicéris monosubstituídos com uso de ácido adípico, os quais atuam como capturadores de cátions, utilizados como aditivos para biodiesel (Bueno *et al.*, 2015). Poliésteres formados com glicerol e ácido adípico, podem também compor misturas com ureia ou formol e formaldeído, formando resinas adesivas utilizadas em compostos de fibras naturais (como compensados de madeira), tendo tais poliésteres papel de fornecer maior resistência à umidade e maior aderência às respectivas resinas (de Moura *et al.*, 2012).

Misturas de resinas adesivas com poliésteres sintetizados a partir do glicerol, como a citada acima, também podem ser obtidas por sua polimerização com ácido isoftálico (de Moura *et al.*, 2012).

A polimerização de glicerol com uso de ácido isoftálico pode também produzir poliésteres em pó através de polimerizações com uso de catalisadores organo-metálicos e temperaturas de processo de 160°C, polímeros esses que podem ser utilizados como matéria prima para produtos plásticos (Guimarães *et al.*, 2007). Em relação às características térmicas dos poliésteres formados com o glicerol e diácidos, as informações disponíveis permitem dizer que todos apresentam temperaturas de degradação térmica em torno dos 400°C. Já quanto a suas massas molares, são citados valores obtidos de massa molar média em massa ( $\bar{M}_w$ ) de aproximadamente 5.000 g·gmo<sup>-1</sup> (de Moura *et al.*, 2012) até 14.000 g·gmo<sup>-1</sup> (conforme condições de síntese) (Zhang *et al.*, 2014) para polimerização do glicerol com ácido adípico, e valor de aproximadamente 4.000 g·gmo<sup>-1</sup> (de Moura *et al.*, 2012) para a polimerização do glicerol com ácido isoftálico.

Com relação ao uso de poliésteres em produtos com características adesivas, sabe-se que existem várias aplicações comerciais desta classe de polímeros. Algumas destas aplicações são apresentadas na Tabela 1. No entanto, poliésteres comerciais como os apresentados na Tabela 1 não são obtidos a partir da polimerização do glicerol, mas sim de outros tipos de monômeros ou, como no caso dos ésteres de breu com glicerol, através do uso do glicerol como agente de esterificação de resinas naturais, tecnologia esta que vem sendo utilizada já há várias décadas. Neste caso, é possível tanto o uso do breu esterificado puro como em misturas com outras resinas, como poliamidas (Berry *et al.*, 1974).

Por outro lado, na literatura recente se encontram alguns trabalhos relacionados ao desenvolvimento de novos poliésteres com características de adesivos para aplicações específicas ou que se encaixem na categoria de produtos “verdes”. Assim, como exemplo do primeiro caso, pode-se citar o trabalho de Wang *et al.* (2016), que estudaram a preparação e caracterização de filme adesivo baseado em resina de éster cianato modificadas com resinas epóxi, utilizados como adesivos estruturais na constituição de estruturas de radomes (cúpulas em formato de “favos de mel”), utilizadas como estruturas protetoras de radares para aeronaves de uso aeroespacial. Como exemplo de desenvolvimento de adesivos “verdes” de poliéster, pode-se mencionar o trabalho de Abbas *et al.* (2016), que desenvolveram colas a partir da mistura de tanino com lignina *kraft* esterificada para aplicação na produção de chapas de madeira compensada.

<b>Éster componente do adesivo:</b>	<b>Aplicações:</b>
-------------------------------------	--------------------

Éster de breu (colofônia)	Tintas <i>hotmelt</i> para sinalização viária; Adesivos e borrachas, como substitutas resinas hidrocarbônicas aromáticas e alifáticas.
Éster de pentaeritritol estabilizado	fitas e papel adesivos, colas e adesivos em geral como substituto de resinas hidrocarbônicas aromáticas e alifáticas.
Éster de pentaeritritol não-estabilizado	Colas e adesivos, fitas e papel adesivo, vernizes de alta resistência, tintas de sinalização viária.
Éster de breu com glicerol de baixo ponto de amolecimento	Base para goma de mascar e também usado para emulsões de aromas cítricos, adesivos desodorizados, etc.
Éster de breu com glicerol de alto ponto de amolecimento	Colas e adesivos, vernizes, ceras depilatórias, tintas de sinalização viária e em compostos de borracha

Tabela 1 – Principais ésteres utilizados como componentes de adesivos em uso comercial. (Fonte: Socer, 2016)

No tocante à produção e aplicação de poliésteres sintetizados diretamente a partir da polimerização do glicerol para seu uso como adesivos, com exceção do trabalho de Vieira (2016), não foram encontrados artigos científicos ou patentes relacionados ao tema.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Foram utilizadas cinco amostras de poliésteres sintetizadas na dissertação “Síntese e caracterização de polímeros verdes: poliésteres do glicerol e do ácido isoftálico” (Vieira, 2016), nominadas aqui com as siglas AM01, AM10, AM11, AM12 e AM13. Estas amostras foram sintetizadas a partir de glicerol (obtido comercialmente, com grau de pureza de 99%), com diferentes combinações de proporções glicerol/ácido isoftálico, temperatura e pressão para a reação de esterificação. A disposição das condições de síntese e proporções de reagentes estão dispostas na Tabela 2.

<i>Amostra</i>	<i>Proporção</i>	<i>Temperatura média (°C)</i>	<i>Pressão (atm)</i>	<i>Tempo (h:min)</i>	<i>Forma de aquecimento</i>
<i>AM1</i>	1:2,3	195	1,0	1:40	Chapa aquecedora com agitação.
<i>AM10</i>	1:1,5	210	0,29	0:30	Chapa aquecedora com agitação.
<i>AM11</i>	1:1,5	203	1,0	1:00	Chapa aquecedora com agitação.
<i>AM12</i>	1:1,5	197	1,0	1:50	Chapa aquecedora com agitação.
<i>AM13</i>	1:2,3	-----	1,0	0:03	Micro-ondas

Tabela 2 - Valores de massa e parâmetros utilizados nas reações de polimerização. \*\* Proporção: Ácido Isoftálico; Glicerol. (Vieira, 2016).

A amostra AM10 foi sintetizada utilizando a remoção de água (por pressão reduzida) como forma de deslocar o equilíbrio da reação de esterificação para a formação dos produtos. Para as demais amostras, o deslocamento do equilíbrio foi realizado pelo uso de glicerol em excesso (Vieira, 2016).

Alguns dados de caracterização das amostras em estudo apresentadas na dissertação “Síntese e caracterização de polímeros verdes: poliésteres do glicerol e do ácido isoftálico” (Vieira, 2016) são mostrados no Anexo I deste trabalho, juntamente com um pequeno resumo das principais informações fornecidas pelos dados apresentados. Estas informações serão usadas para fins de comparação e/ou utilização na interpretação de alguns dos resultados



obtidos no presente trabalho. Os dados apresentados no Anexo Isãos seguintes: análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura (TGA/DSC), Espectro de Infravermelho, Análise por difratometria de raios-x (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), ângulo de contato e energia superficial (tensão superficial), bem como resumos das principais informações de cada conjunto de gráficos ou imagens.

#### **4.2 Análise térmica diferencial e análise termogravimétrica.**

As análises de calorimetria diferencial por varredura (*DSC*) e termogravimetria (*TGA*) foram realizadas em um equipamento *SDT Q600 V8.3 Build 101*, com taxa de aquecimento de 10°C por minuto, para temperaturas entre 0°C e 500°C.

#### **4.3 Avaliação qualitativa preliminar das condições de colagem, substratos, coesão e adesão.**

Para uma primeira avaliação qualitativa das cinco amostras de cola visando estimar suas temperaturas de plastificação, foram realizados testes de acordo aos seguintes passos:

1° - Aqueceu-se pequenos volumes (menos de 100 mL) de amostra em uma estufa com limite superior de temperatura de 100°C por período superior a 1 h, avaliando-se qualitativamente se a amostra apresentava comportamento plástico suficiente para ser manipulada no processo de aplicação e colagem sobre os diferentes substratos;

2° - As amostras que não apresentaram comportamento plástico suficiente para aplicação e colagem sobre os diferentes substratos, foram submetidas a uma segunda etapa de aquecimento, sendo para isto transferidas para recipientes feitos com papel alumínio e colocadas sobre chapa de aquecimento em temperaturas superiores a 130°C;

3° - Ao se identificar nível de plasticidade suficiente para serem manipuladas no processo de aplicação e colagem (seja para as amostras com aquecimento apenas na estufa a 100°C bem como às amostras aquecidas a mais de 130°C na chapa de aquecimento), procedeu-se a aplicação da colagem de duas superfícies dos seguintes substratos: pedaços de azulejo, chapas de metal ferro-carbono (brandamente lixadas), peças de superfícies lisas de poliuretano, peças de madeira (brandamente lixadas). Todas as superfícies dos substratos em que foram aplicadas

as colas (a exceção das superfícies de madeira) foram limpas com álcool 70% e não foram submetidas a processos de aquecimento prévio a colagem.

4º - Os substratos colados ficaram dispostos em ambiente fechado, mas sem controle de temperatura e umidade do ar, por 72 horas e, posteriormente foi realizado teste de torção manual, realizada na direção paralela a área de superfície de aplicação das colas. Este teste visou uma avaliação preliminar da coesão da camada de cola aplicada, bem como sua respectiva adesão a superfície das colas.

#### **4.4 Teste de resistência a tensão de cisalhamento.**

Para as amostras AM11 e AM12, com substratos de metal ferro-carbono foram realizados também testes de resistência à tensão de cisalhamento segundo orientações da norma técnica NBR – 9908. Estes testes foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaio INSTRON 3382 pertencente ao Laboratório de Materiais Poliméricos – LAPOL do Departamento de Ciência dos Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS.

Com o objetivo de avaliar a influência das características da superfície de colagem sobre a adesão das colas aos substratos, foram produzidos dois conjuntos de corpos de prova (cada conjunto formado por duas peças com espessura de 2,5 mm, comprimento de 75 mm, largura de 25 mm, contendo cada uma um furo de 12 mm de diâmetro, com centro localizado a 22 mm da sua borda superior):

- um conjunto de 7 corpos de prova da AM11 com apenas uma lixação branda, sobre a superfície de colagem, com lixa de grau 180, sem a retirada da camada superficial oxidada das superfícies de metal ferro-carbono;
- para cada uma das amostras, AM11 e AM12, um conjunto de corpos de prova lixados com lixas de grau 180, 220 e 280 utilizadas consecutivamente, sobre a superfície de colagem, assim se retirando completamente a camada de ferrugem superficial das superfícies de colagem; neste caso foram produzidos 7 corpos de prova para a amostras AM11 (nominadas como AM11-p) e 6 corpos de prova (nominados como AM12-p).

Em todos os casos, as peças também foram limpas com uso de álcool 70%.

A aplicação das colas sobre as peças do corpo de prova se deu em uma área de 25 mm por 25 mm ( $625 \text{ mm}^2$ ), localizada junto às margens inferiores de cada corpo de prova.

Para conveniente adequação do mecanismo de tracionamento dos corpos de prova, de modo que os mesmos ficassem alinhados verticalmente aos pontos de tração da Máquina Universal de Ensaio, evitando que forças em direções não paralelas a direção das superfícies de colagem fossem aplicadas, foi confeccionado mecanismos de ganchos e presilhas, os quais estão descritos na Figura 7 (explicações detalhadas desta adaptação encontram-se no Anexo II deste trabalho).

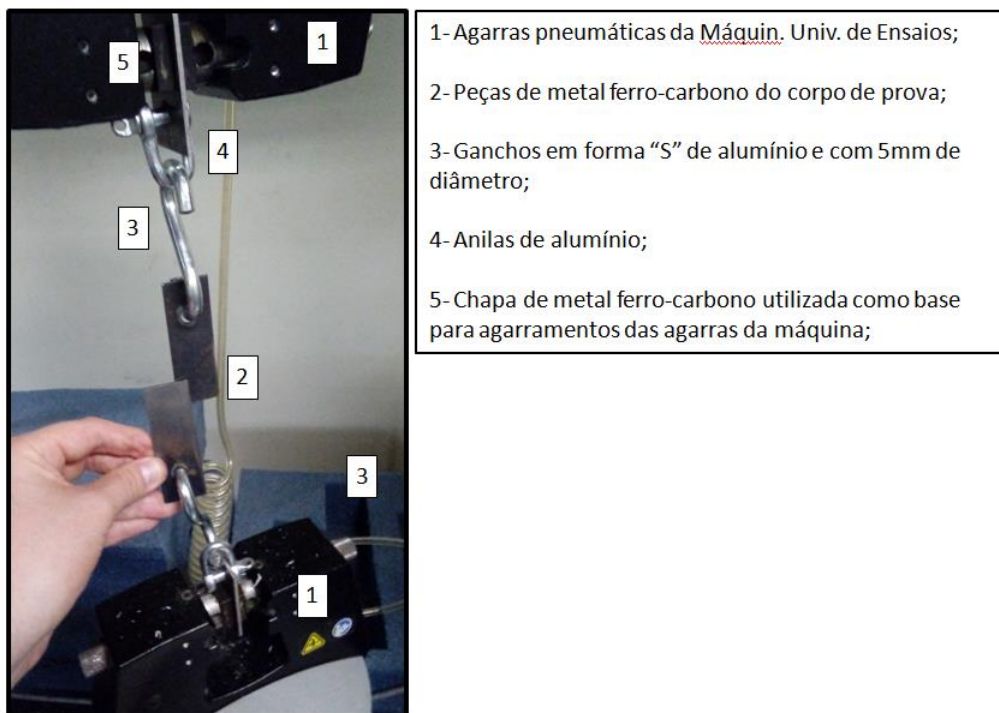


Figura 7 - Mecanismos de ganchos e presilhas para uso nos testes de resistência a tensão de cisalhamento.

Para a realização dos testes, cada um dos corpos de prova foi preso a estrutura da Máquina Universal de Ensaio e submetido por esta a tração crescente até que a capacidade de manutenção da colagem (devido a rompimento ou estiramento) fosse comprometida, o qual corresponde ao ponto em que a tração registrada pelo equipamento apresentou queda brusca nos valores de tração registrados. A velocidade de afastamento aplicada foi de  $25 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Devido ao elevado desvio padrão observado nos testes, os valores brutos de máximas tensões de resistência ao cisalhamento (presentes no Apêndice I) obtidas para cada grupo de corpos de prova foram feitas cartas de controle para verificar se os valores obtidos se

encontravam dentro de limites de controle. O cálculo dos limites de controle obedeceu às seguintes fórmulas dispostas na Tabela 3.

Nº	Fórmula:	Significado:
(1)	$\bar{x} = \frac{\bar{x}_1 + \bar{x}_2 + \dots + \bar{x}_k}{n}$	Média dos valores considerados; onde $n$ é o nº de ensaios considerados (nº de corpos de prova considerados)
(2)	$LC = \bar{x} \pm 3 \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$	Limites de Controle superior e inferior; onde $\sigma$ é o Desvio Padrão Amostral
(3)	$S_{\bar{y}_j} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$	Fator S.
(4)	$L_d = 3 \times S_{\bar{y}_j}$	Limite de Decisão.

Tabela 3 – Relação de fórmulas e seus respectivos termos utilizadas para cálculo de limites de controle para os valores de máxima tensão de cisalhamento aplicadas aos corpos de prova.

#### 4.5 Curvas de aquecimento em estufa

A fim de determinar a sua faixa precisa de temperatura de plastificação, as amostras AM11 e AM12 foram submetidas a aquecimento em uma estufa com limite maior de temperatura de aquecimento (250°C) do que a utilizada na avaliação qualitativa preliminar (que possui limite máximo de 100°C). As amostras foram colocadas em uma estufa e estabilizadas na temperatura de 70°C. Após, setou-se elevações de temperatura de 5 em 5°C sucessivamente até a temperatura de 180°C, e a cada um desses intervalos mediu-se o tempo que a amostra levou para atingir a nova temperatura e observou-se o estado da amostra.

Para tanto, foi utilizada uma estufa com *setagem* eletrônica de temperatura, na qual se inseriu um pequeno volume amostra de cola de base circular de 25mm de diâmetro e altura de 5 mm, em um recipiente feito de papel alumínio, a uma distância de 10mm do termopar de medição de temperatura da estufa, de modo a conseguir um valor, medido pelo termopar, aproximado da temperatura da amostra de cola em cada instante.

#### 4.7 Avaliação da influência da umidade do ambiente sobre a adesão e coesão das colas.

Objetivando a avaliação dos efeitos da umidade do ambiente sobre a adesão e coesão das colas para períodos superiores a 72 horas da realização das colagens foi realizado o experimento descrito nos passos a seguir:

1º - Colagem de dois corpos de prova para a amostra AM11 e para a amostra AM12:

Realizou-se a confecção de dois corpos de prova para a amostra AM11 e para a amostra AM12, ambas com colagens realizadas em peças de metal ferro-carbono, sobre área de superfície de colagem de 625mm<sup>2</sup>, com estas superfícies lixadas, com lixas de nº 220, até não apresentarem resquícios de ferrugem. As colagens foram realizadas com as colas a temperaturas próximas de 140°C e as peças de metal a temperaturas próximas de 80°C.

2º - Corpos de prova inseridos em recipientes de umidade do ar controlada:

Utilizando-se de recipientes com umidade do ar controlada através do uso de soluções saturadas com sais, produziu-se com o uso de sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>) dois recipientes com umidade relativa do ar, a 25°C, em valores próximos a 97,1%, e com o uso de acetato de potássio (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>K) dois recipientes com umidade relativa do ar, a 25°C, de 22,5% (Cassini, (2004); Greenspan, (1977)).

Então, os corpos de prova foram inseridos nestes recipientes, conforme disposição representada na Tabela 4. Os recipientes com os corpos de prova em seu interior foram mantidos em uma geladeira a 25°C.

	<b>Sal em solução:</b>	<b>UR aproximada:</b>	<b>Amostra de Cola Inserida:</b>
<b>Recipiente CuSO<sub>4</sub> - A</b>	CuSO <sub>4</sub>	97,1%	AM 11-A
<b>Recipiente CuSO<sub>4</sub> - B</b>	CuSO <sub>4</sub>	97,1%	AM 12-A
<b>Recipiente CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>K - A</b>	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> K	22,5%	AM 11- B
<b>Recipiente CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>K - B</b>	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> K	22,5%	AM 12- B

Tabela 4- Disposição de amostras inseridas em cada recipiente com solução salina saturada.

Duas verificações quanto ao comportamento das colagens foram realizadas após períodos de descanso dos corpos de prova nos recipientes, a primeira após 3 dias e a segunda após 7 dias. Em cada uma dessas verificações foi observado se as colas apresentavam modificações quanto ao seu aspecto visual, sua plasticidade e resistência a torção manual realizada em direção paralela a direção horizontal da superfície de colagem.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Resultado da análise térmica diferencial e análise termogravimétrica.

Os resultados de TGA/DSC são apresentados na Figura 8. Na comparação com os resultados apresentados no Anexo I, observa-se que as curvas de TGA e DSC da Figura 8 apresentam curvas com picos menos bem definidos, o que pode ser devido a diferença de taxa de aquecimento utilizadas nas análises (10°C por minuto no presente trabalho *versus* 5°C por minuto no trabalho de Vieira (2016)); tal procedimento deveu-se a limitação de tempo disponível para a utilização dos equipamentos de análise TGA/DSC. Além disso, para a amostra AM12 a degradação térmica na zona associada com a degradação do glicerol (em torno de 200°C) foi muito mais acentuada na curva de TGA deste trabalho do que aquela reportada no Anexo I. Supõe-se que isto ocorra devido a coleta de amostra para a realização da TGA/DSC ter possivelmente pego uma zona de maior concentração de glicerol residual do conjunto de cola da AM12, ressaltando-se que tal coleta foi realizada a frio, o que corrobora esta suposição, pois pode ter ocorrido decantação de uma das espécies durante a secagem da AM12.

### 5.2 Testes preliminares de colagem

As amostras AM01, AM10 e AM13 apresentaram nível suficiente de plasticidade para sua manipulação e aplicação já na temperatura de 100°C. No entanto, para as amostras AM11 e AM12 esta condição foi alcançada somente ao serem colocadas sobre a chapa de aquecimento em temperaturas acima de 130°C.

Com relação ao comportamento das amostras nos testes de preliminares de adesão, não houve perceptível diferença no comportamento das cinco amostras em relação à adesão para os diferentes substratos, tendo sido observadas perdas de adesão apenas em alguns pontos das superfícies de metal ferro-carbono. No entanto, foi possível atribuir esta ocorrência a não utilização de aquecimento prévio das chapas, o que no caso das chapas de metal ferro-carbono, devido à sua maior condutividade, pode ter acelerado a perda de plasticidade das amostras e, conseqüente, perda de capacidade de difusão sobre a camada superficial dos substratos por parte das colas.

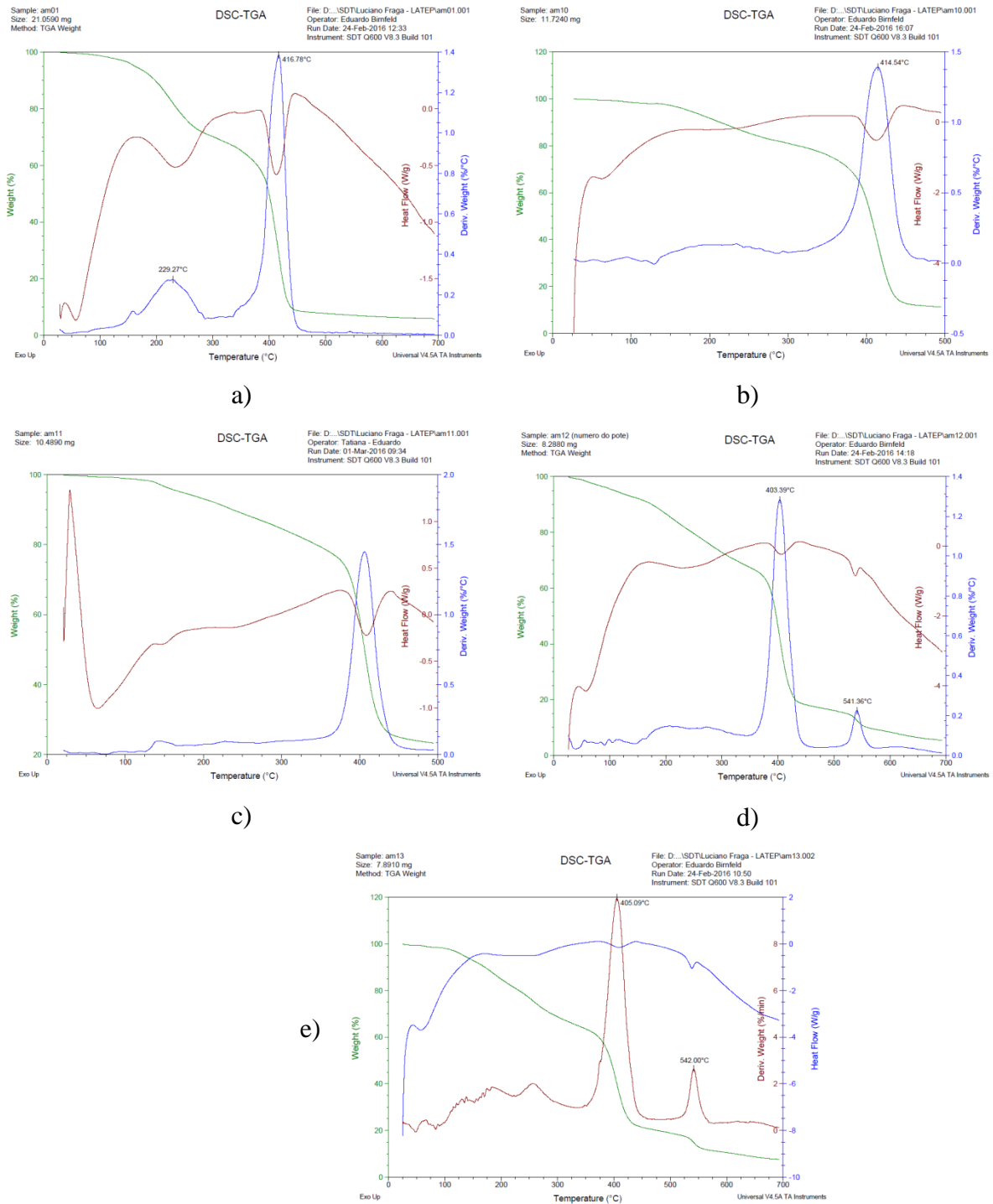


Figura 8 - DSC/TGA: a) AM01, b) AM10, c) AM11, d) AM12, AM13.

Por outro lado foi verificada diferença entre as amostras em termos de coesão. As amostras AM01, AM10 e AM13 não apresentaram coesão na camada de cola aplicada, pois, ao ser aplicada a torção manual na direção paralela às superfícies onde foram aplicadas as colas, as mesmas não mantiveram seu formato original. As amostras AM11 e AM12 apresentaram

manutenção de seu formato original ao sofrerem a torção manual na direção paralela as superfícies onde foram aplicadas as colas. Especula-se que tal comportamento deva-se principalmente a diferenças de massa molar entre as amostras em consequência das diferenças nas condições de síntese usadas em cada caso. Esta afirmação baseia-se no fato de que para atingir massas molares elevadas em polimerizações por etapas se requer razões estequiométricas de grupos funcionais próximas à unidade e conversões elevadas. Assim, por exemplo, as amostras AM01 e AM13, produzidas com maior excesso de glicerol (Tabela 2), apresentaram os piores desempenhos. Por outro lado, na comparação das amostras AM11 e AM12 com a amostra AM13, esta última foi aquela para qual foi utilizado o menor tempo de reação (Tabela 2), apesar do uso de uma pressão mais baixa, o que deslocaria o equilíbrio para a produção de polímero.

Com base nestes resultados as amostras AM11 e AM12 foram as identificadas como de maior potencial para aplicação como adesivos *hot-melt*. Sendo assim, estas foram as amostras utilizadas nas etapas subsequentes do trabalho. Com relação aos substratos, como não se observou diferença significativa de adesão nos testes preliminares, as peças de metal ferro-carbono foram escolhidas para utilização nas etapas seguintes, levando em consideração fatores como segurança de manuseio e facilidade de limpeza.

### **5.3 Testes de resistência a tensão de cisalhamento.**

#### **5.3.1 Magnitudes das tensões máximas de resistência ao cisalhamento.**

Os dados obtidos apresentaram elevado desvio padrão, tendo-se aplicado cartas de controle para definir os valores que podem ser considerados para o cálculo da média. Foram realizadas duas avaliações consecutivas de limites de controle, e retirados os valores que estavam fora dos mesmos. Como *causas especiais* para a ocorrência dos valores fora dos limites de controle, apresento as seguintes hipóteses:

- variações de temperatura da cola no momento de aplicação das mesmas sobre o substrato, devido à falta de equipamentos especializados que garantissem a plena manutenção da temperatura da cola ao longo do processo de colagem;

- diferenças de composição química nas porções de cola aplicadas sobre o substrato, já que as amostras de cola sintetizadas apresentam diferentes componentes químicos em sua



mistura os quais podem ter sofrido pequenos processos de separação após serem plastificados por aquecimento para sua aplicação, o que gerou diferenças na adesão ao substrato e na coesão da camada de cola aplicada;

- os corpos de prova do grupo “AM12 com lixação” sofreram queda após seu processo de colagem, o que pode ter influenciado nas suas características de adesão ao substrato e na coesão da camada de cola aplicada;

- para os corpos de prova do grupo “AM11 sem lixação”, diferenças de nível de oxidação da camada superficial dos substratos metálicos podem ter influenciado na adesão das colas sobre a superfície das chapas metálicas;

Com os valores selecionados (dentro dos limites de controle) realizou-se cálculo de suas médias e desvios padrões e avaliação da existência ou não de diferenças significativas entre os valores de tensão máxima de resistência ao cisalhamento de cada corpo de prova, comparando os seguintes grupos de pares de corpos de prova: “AM11 sem lixação” com “AM11 com lixação”; e “AM11 com lixação” com “AM12 com lixação”.

Os pontos selecionados para cada amostra e a análise estatística das diferenças entre pares de amostra são apresentados nas Tabelas 5 e 6.

A comparação dos pares de grupos de prova indicou diferença significativa (para os valores de tensão máxima resistência ao cisalhamento de cada corpo de prova) entre os grupos “AM11 sem lixação” e “AM11 com lixação”, mas não entre os grupos “AM 11 com lixação”; e “AM11 com lixação” com “AM12 com lixação”.

Na comparação dos valores das médias entre os valores de máxima resistência ao cisalhamento de cada corpo de prova, para cada grupo de corpos de prova as médias tiveram valores decrescentes segundo a seguinte ordem: “AM11 com lixação”, “AM12 com lixação” e “AM11 sem lixação”.

Amostras					
AM11 SL		AM11CL			
Nº do Corpo de Prova	Tensão Máxima Aplicada [Kgf.cm <sup>-2</sup> ]	Nº do Corpo de Prova	Tensão Máxima Aplicada [Kgf.cm <sup>-2</sup> ]	Sendo (Y1-Y2)-Ld maior do que zero: Diferença é Significativa.	
4	15,68163	5	25,54504	DP.A	10,93515
6	16,76232	3	31,16118	Fator S	5,467573
2	16,78858	7	41,05786	Ld	16,40272
3	17,33333	6	41,24559	(Y1-Y2)	18,11095
Médias (y)	16,64147	Médias (y)	34,75242	(Y1-Y2)-Ld	1,708231
Máximos	17,33333	Máximos	41,24559		
Mínimos	15,68163	Mínimos	25,54504		

Tabela 5 - Valores selecionados para avaliação de diferenças significativas entre AM11 SP e AM11 CP, e seus respectivos valores de cálculos.

Amostras					
AM 11 CL		AM12 CL			
Nº do Corpo de Prova	Tensão Máxima Aplicada [Kgf.cm <sup>-2</sup> ]	Nº do Corpo de Prova	Tensão Máxima Aplicada [Kgf.cm <sup>-2</sup> ]	Sendo (Y1-Y2)-Ld maior do que zero: Diferença NÃO é Significativa.	
5	25,54504	5	22,66569	DP.A	7,16906
3	31,16118	3	24,52387	Fator S	5,28011
7	41,05786	2	27,33309	Ld	15,8403
6	41,24559	4	31,41366	(Y1-Y2)	8,26834
Médias (y)	34,75242	Médias (y)	26,48408	(Y1-Y2)-Ld	-7,572
Máximos	41,24559	Máximos	31,41366		
Mínimos	25,54504	Mínimos	22,66569		

Tabela 6 - Valores selecionados para avaliação de diferenças significativas entre AM11 CP e AM12 CP, e seus respectivos valores de cálculos.

### 5.3.2 Aspectos morfológicos de descolagem (desprendimento) das peças dos corpos de prova.

Três formas características de desprendimento (descolagem) das peças dos corpos de prova, devido à aplicação da tensão de cisalhamento, foram observadas:

A) Desprendimento por estiramento da camada de cola aplicada:

Nestes casos não foi observada preponderante perda de adesão entre cola e superfície do substrato, sendo o desprendimento entre as peças metálicas dos corpos de prova ocorrido

por estiramento da camada de cola aplicada. Ou seja, o desprendimento se deu preponderantemente por perda de coesão da camada de cola aplicada e não por perda de adesão entre cola e substrato; comportamento observado principalmente para corpos de prova da a “AM11 com lixação” com valores de tensão máxima de resistência ao cisalhamento menores que  $40 \text{ kgf.cm}^{-2}$ .

B) Desprendimento por descolamento (perda de adesão) da camada de cola aplicada sobre a superfície do substrato:

Nestes casos, antes que ocorresse a perda de coesão da camada de cola aplicada, ocorreu preponderante perda de adesão - descolamento - da camada de cola aplicada sobre a superfície do substrato. Este comportamento foi observado principalmente para os corpos de prova da “AM 11 sem lixação”.

C) Desprendimento por ruptura não estirada da camada de cola aplicada sobre o substrato, sem haver descolamento (perda de adesão):

Para estes casos a adesão e a coesão da cola aplicada foi tão forte que o desprendimento deu-se por ruptura não estirada (ou praticamente não estirada) da camada de cola aplicada, com, após o desprendimento, sendo observada a permanência de uma fina camada de cola fortemente aderida à superfície dos substratos; comportamento observado principalmente para corpos de prova da a “AM 11 com lixação” com valores de tensão máxima de resistência ao cisalhamento maiores que  $40 \text{ kgf.cm}^{-2}$ , e para os corpos da “AM 12 com lixação”.

As imagens dos desprendimentos dos corpos de prova com seus respectivos valores de máxima tensão de resistência ao cisalhamento são apresentados na Tabela 7.

Em relação aos testes de resistência a tensão de cisalhamento realizadas com as AM11 e AM12, sendo a AM11 testada com processo de lixação prévio a colagem e sem o mesmo (“AM11 com lixação” e “AM11 sem lixação”, respectivamente), apresento as seguintes suposições para os comportamentos observados:

- A existência de diferença significativa entre as tensões máximas de cisalhamento aplicadas a “AM11 com lixação” e “AM11 sem lixação” baseia-se no fato de o principal mecanismo de adesão das colas sintetizadas serem a ancoragem mecânica provinda da difusão da cola pelos espaços das irregularidades da superfície do substrato. Ao não ser realizada lixação prévia a colagem, a rugosidade da superfície do substrato foi menor, gerando menor

ancoragem mecânica e conseqüente menor adesão das colas ao substrato, tornando a colagem menor resistente as tensões de cisalhamento. Conclui-se assim, que a resistência das colagens testadas é diretamente dependente da rugosidade da superfície do substrato a que for empregada.




<b>AM 11 - SEM Lixação</b>							
Corpo de prova	7	5	4	6	2	3	1
Tensão máxima (Kgf.cm <sup>2</sup> )	12,41	14,39	15,68	16,76	16,79	17,33	23,65
Comport. ao desprender							
<b>AM 11 - COM Lixação</b>							
Corpo de prova	1	2	5	3	7	6	4
Tensão máxima (Kgf.cm <sup>2</sup> )	21,95	22,17	25,55	31,16	41,06	41,25	42,62
Comport. ao desprender							
<b>AM 12 - COM Lixação</b>							
Corpo de prova	6	7	5	3	2	4	
Tensão máxima (Kgf.cm <sup>2</sup> )	2,18	9,17	22,67	24,52	27,33	31,41	
Comport. ao desprender							

Tabela 7 - Fotos dos desprendimentos e seus respectivos valores de máxima tensão de resistência ao cisalhamento para os três grupos de prova testados.

- A inexistência de diferença significativa entre as tensões máximas de cisalhamento aplicadas a AM11 CL e AM12 CL demonstra que tais amostras são equivalentes em relação a este parâmetro. No entanto, a AM11 apresentou valores de máximo, mínimo e de média das tensões máximas de cisalhamento aplicadas maiores que os respectivos valores observados para a AM12. Este último comportamento citado é explicado pela possível maior presença de plastificantes ftalatos presentes na AM11 (o que é indicado pela maior presença ácidos isoftálicos residuais não reagidos na esterificação na AM11). Os plastificantes atuam tanto como auxiliares da difusão da cola através das imperfeições da superfície do substrato, possivelmente melhorando a capacidade de adesão da cola; como também atuam no aumento da flexibilidade da camada de cola aplicada, o que possivelmente diminui sua fragilidade mecânica, aumentando sua capacidade de coesão (no grupo “AM11 com lixamento” é observado maior quantidade de corpos de prova que tiveram seu desprendimento com estiramento na camada de cola aplicada). Isso indica que o uso de plastificantes adequados na mistura da cola pode aumentar sua resistência a tensões de cisalhamento.

#### 5.4 Curvas de aquecimento em estufa

A Figura 9 apresenta as curvas de aquecimento para as amostras AM11 e AM12. Observa-se que as curvas de aquecimento em estufa para as duas amostras são similares, indicando que suas propriedades térmicas são também similares. Estes resultados estão de acordo com os dados de DSC apresentados no Anexo I.

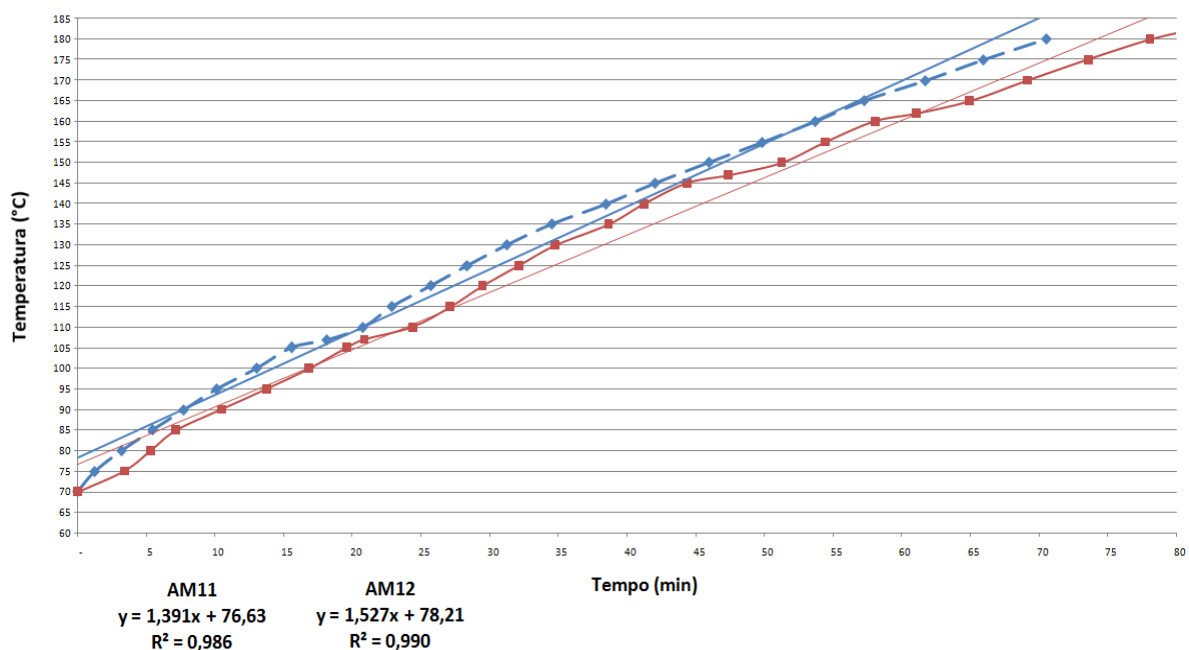


Figura 9 – Curva de temperatura pelo tempo para a AM11 (curva contínua) e AM12 (curva tracejada).

Com relação à temperatura de plastificação, verificou-se que as duas amostras plastificaram completamente na faixa de temperatura entre 130°C e 140°C. A amostra AM12 apresentou fase levemente translúcida após suas retiradas da estufa e solidificação.

### 5.5 Resultado do teste de avaliação da influência da umidade do ambiente sobre a adesão e coesão das colas.

A Figura 10 mostra as fotos de corpos de prova das amostras AM11 e AM12 imediatamente depois de submetidas ao teste de torção realizado após 3 dias ou 7 dias de exposição a ambiente com umidade relativa do ar controlada em 22,5 %. As amostras mantiveram o mesmo nível de resistência apresentado quando da colagem, também não apresentando modificações de aspecto visual com relação ao seu estado original.

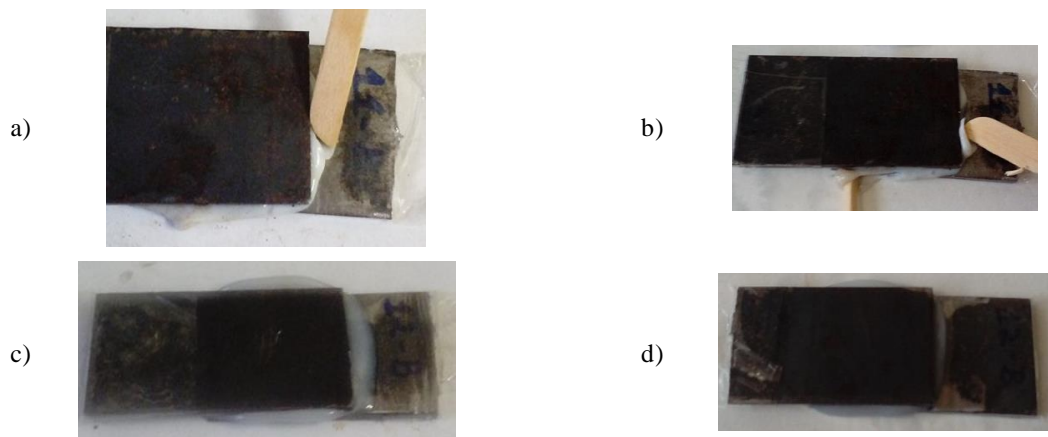


Figura 10 - Aspecto visual da camada de cola nos corpos de prova após 3 e 7 dias de armazenamento sob umidade relativa de 22,5 %: a) AM11, 3 dias; b) AM11, 7 dias; c) AM12, 3 dias; b) AM12, 7 dias.

A Figura 11 mostra as fotos de corpos de prova das amostras AM11 e AM12 imediatamente depois de submetidas ao teste de torção realizado após 3 dias ou 7 dias de exposição a ambiente com umidade relativa do ar controlada em 97,1%. Para este caso a amostra AM11, já após 3 dias, apresentou grande perda de adesão e coesão (sem resistência a tensão por torção manual), bem como alterações de cor, inclusive com poros formados em sua camada aplicada na colagem. Tais características foram agravadas após os 7 dias nesse ambiente, gerando perda total da capacidade de colagem. Diferentemente, a colagem realizada com a amostra AM12 não sofreu alterações nem de adesão nem de coesão na sua camada entre

as duas superfícies do substrato, apenas apresentando brando amolecimento nas partes da camada de cola que não ficaram recobertas pelas superfícies dos substratos.

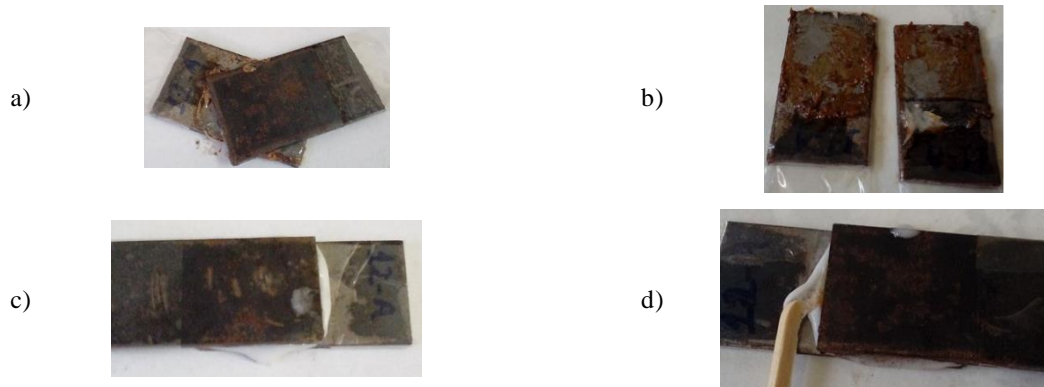


Figura 11 - Aspecto visual da camada de cola nos corpos de prova após 3 e 7 dias de armazenamento sob umidade relativa de 22,5 %: a) AM11, 3 dias; b) AM11, 7 dias; c) AM12, 3 dias; b) AM12, 7 dias.

A hipótese considerada para a diferença no comportamento entre as amostras AM11 e AM12 no ambiente de alta umidade relativa deve-se a maior quantidade de ácido isoftálico residual (não convertido) na AM11. Esta diferença nas quantidades de ácido isoftálico residual das duas amostras pode ser claramente observada nos dados DRX e espectroscopia de infravermelho fornecidos por Vieira (2016), apresentados no Anexo I.

## 6 CONCLUSÕES.

Um conjunto de cinco amostras de poliésteres sintetizadas a base de glicerol e ácido isoftálico foram analisadas em relação a seu comportamento térmico e desempenho mecânico na colagem de diferentes substratos.

O sistema desenvolvido para a realização dos testes de resistência à tensão de cisalhamento, composto por anilhas de alumínio e ganchos de alumínio em forma de “S”, mostrou-se adequado, permitindo a obtenção de dados com a variabilidade típica encontrada em medidas em máquinas de ensaio universal.

As amostras AM11 e AM12, que apresentaram temperatura de plastificação entre 130°C e 140°C, proporcionaram maior coesão na camada de colagem, porém somente a amostra AM12 foi capaz de manter as propriedades adesivas após a exposição prolongada a atmosfera com umidade relativa elevada.

Os resultados encontrados nos testes de colagem com a amostra AM12 indicam que é possível obter poliésteres a base de glicerol e ácido ftálico com potencial para aplicação em formulações para adesivos *hot melt*. Desta maneira, justificam-se estudos futuros no sentido de avaliar de maneira mais definitiva tal potencial.

Neste sentido, a comparação dos resultados dos testes de colagem realizados para as cinco amostras com os dados de caracterização e condições de síntese fornecidos por Vieira (2016) indica que valeria a pena a síntese de outras amostras de poliésteres a base de glicerol e ácido isoftálico usando tempos maiores de reação e pressão reduzida. Isto poderia permitir a obtenção de amostras de maior massa molar e com menor quantidade de ácido isoftálico residual.





## BLIBLIOGRAFIA

Abbas, H. F.; Ibrahim, M. N. M.; Rahim, A. A. R., *Preparation and characterization of green adhesives using modified tannin and hyperbranched poly (amine-ester)*. International Journal of Adhesion and Adhesives, V. 71, Dezembro de 2016, Páginas 39-47.

Bueno, L., Toro, C., Matín, M., *Techno-economic evaluation of the production of polyesters from glycerol and adipic acid*; Chemical Engineering Research and Design, V 93, 2015, páginas 432-440.

Cassini, A. S., Análise das Caracterizações de Secagem da Proteína Texturizada de Soja. (Dissertação de Mestrado), UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2004.

Berry, D, Bunk, A., Halbrook, N., Lawrence, R., Schuller, W., *Hot Melt adhesive composition containing glycerol ester of fumaric-modified rosin*. Patente vinculada a Us Agriculte, nº 3787342 A, Janeiro de 1974.

Fang, S. W., De Caro, P., Pennarun, P., Vaca-Garcia, C., *Synthesis and characterization of new polyesters based on renewable resources*. Industrial Crops and Products, V. 43, Abril de 2013, páginas 398-404.

Faris, A. H., Ibrahim, M. N. M., Rahim, A. A., *Preparation and characterization of green adhesives using modified tannin and hyperbranched poly (amine-ester)*. International Journal of Adhesion and Adhesives, V. 71, Dezembro de 2016, Páginas 39-47

Gandini, A.; Lacerda, T. M.; Varvalho, A. J. F.; Trovatti, E., *Progress of Polymers from Renewable Resources: Furans, Vegetable Oils, and Polysaccharides*. Artigo de Revisão American Chemical Society, 2015.

Gandini, A., Lacerda, T. M., *From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances*. Progress in Polymer Science, V. 48, Setembro de 2015, Pages 1-39.

Guimarães, D. H.; Brioude, M. M.; Fiúza, E. P.; de Almeida Prado, L. A. S.; Boaventura, J. S.; José, N. M., *Synthesis and Characterization of Polyesters derived from Glycerol and Phthalic Acid*. Matherial Research, V. 10, No. 3, Agosto de 2007, páginas 257-260.

Greenspan, L., *Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions. Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry*, V. 81 A, No. 1, Janeiro-Fevereiro de 1997.

Li, H., Li, C., Gao, Q., Zhang, S., Li, J., *Properties of soybean-flour-based adhesives enhanced by attapulgit and glycerol polyglycidyl ether. Industrial Crops and Products*, V. 59, Janeiro de 2014, páginas 35-40.

de Moura, C. V. R.; Nunes, A. S. L., Neto, J. M. M., Neres, H. L. S.; de Carvalho, L. M. G.; de Moura, E. M., *Synthesis and Characterization of Polyesters from Glycerol by-Product of Biodiesel Production. Journal Brazil Chemical Soc.*, V. 23, No 7, 2012, páginas 1226-1231.

RODOLFO, A.; NUNES, L.; ORMANJI, W. *Tecnologia do PVC*. Pro Editores, 2006.

Sheehan, R. J. *Terephthalic Acid, Dimethyl Terephthalate, and Isophthalic Acid*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.

da Silva, S. A. Estudo do comportamento reológico dos adesivos hot melt PSA e sua relação com a composição e as propriedades adesivas. 2016. 123f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre - RS, 2016.

Silva, C. T. Avaliação de metodologia de obtenção do ácido tereftálico via reciclagem química do pet. Programa De Pós-Graduação Em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 15 p., 24p., 2012.

Silva, F. P. Síntese e caracterização de hidrogéis de poli [(N-isopropilacrilamida)-co-(ácido metacrílico)] e sua aplicação como sistemas de liberação controlada de medicamentos. 2006. 174f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

Socer, B., catálogo de produtos constante no site [www.socer.com.br](http://www.socer.com.br), última consulta em 17 de novembro de 2016.

Sun, D., Yamada, Y., Sato, S., Ueda, W., *Glycerol hydrogenolysis into useful C3 chemicals. Applied Catalysis B: Environmental*, V. 193, Setembro de 2016, Páginas 75-92.

de Vargas, D. S. Estudo comparativo das propriedades do policloropreno de vinila utilizando plastificantes alternativos ao dioctil ftalato. 2016. 96f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M, UFRGS, Porto Alegre-RS, 2016.

Vieira, G. A. Síntese e caracterização de polímeros verdes: poliésteres do glicerol e do ácido isoftálico. 2016. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia, Ambiente e Sociedade, UFVJM, Teófilo Otoni - MG, 2016.

Zahra, G.; Abdullah, A. Z.; Lee, K., *Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, V. 39, Julho de 2014, páginas 327–341.

Zhang, T.; Howell, B. A.; Dumitrascu, A.; Martin, S. J.; Smith, P. B., *Synthesis and characterization of glycerol-adipic acid hyperbranched polyesters*. Polymer, V. 55, Julho de 2014, Páginas 5065-5072.

RODOLFO, A.; NUNES, L.; ORMANJI, W. Tecnologia do PVC. Pro Editores, 2006.

Wang, G., Fu, G., Gao, T., Kuang, H., Wang, R., Yang, F., Jiao, W., Hao, L., Liu, W. *Preparation and characterization of novel film adhesives based on cyanate ester resin for bonding advanced radomes*. International Journal of Adhesion and Adhesives, V. 68, Julho de 2016, Páginas 80-86.

## APÊNDICES

### APENDICE I – Dados dos testes de resistência à tensão de cisalhamento

<b>AM11 - SEM Lixação</b>				
<b>Nº dos corpos de prova</b>	<b>Carga máxima [N]</b>	<b>Carga máxima [kgf]</b>	<b>Tensão máxima [MPa]</b>	<b>Tensão máxima [kgf.cm<sup>-2</sup>]</b>
7	761,04	77,58	1,22	12,41
5	882,49	89,96	1,41	14,39
4	961,48	98,01	1,54	15,68
6	1.027,74	104,76	1,64	16,76
2	1.029,35	104,93	1,65	16,79
3	1.062,75	108,33	1,70	17,33
1	1.449,83	147,79	2,32	23,65

Tabela 1 - Tabelas com valores obtidos a partir de 7 ensaios de máximo valor de resistência a tensão de cisalhamento para a AM11 – SEM Lixação.

<b>AM11 - COM Lixação</b>				
<b>Nº dos corpos de prova</b>	<b>Carga máxima [N]</b>	<b>Carga máxima [kgf]</b>	<b>Tensão máxima [MPa]</b>	<b>Tensão máxima [kgf.cm<sup>-2</sup>]</b>
1	1.345,69	137,18	2,15	21,95
2	1.359,38	138,57	2,18	22,17
5	1.566,23	159,66	2,51	25,55
3	1.910,57	194,76	3,06	31,16
7	2.517,36	256,61	4,03	41,06
6	2.528,87	257,78	4,05	41,25
4	2.612,85	266,35	4,18	42,62

Tabela 2 - Tabelas com valores obtidos a partir de 7 ensaios de máximo valor de resistência a tensão de cisalhamento para a AM11 – COM Lixação

<b>AM12 - COM Lixação</b>				
<b>Nº dos corpos de prova</b>	<b>Carga máxima [N]</b>	<b>Carga máxima [kgf]</b>	<b>Tensão máxima [MPa]</b>	<b>Tensão máxima [kgf.cm<sup>-2</sup>]</b>
1	133,36	13,59	0,21	2,18
7	562,53	57,34	0,90	9,17
5	1.389,69	141,66	2,22	22,67
3	1.503,62	153,27	2,41	24,52
2	1.675,86	170,83	2,68	27,33
4	1.926,05	196,34	3,08	31,41

Tabela 3 - Tabelas com valores obtidos a partir de 6 ensaios de máximo valor de resistência a tensão de cisalhamento para a AM12 – COM Lixação.

APENDICE II - Detalhamento do mecanismo de adaptação do sistema de agarras mecânicas do equipamento INSTRON 3382 para os testes de resistência a tensão de cisalhamento realizados neste trabalho:

O equipamento INSTRON 3382 possui sistema de agarras constituído de tal forma que as agarras superior e inferior posicionem-se sobre um mesmo eixo vertical (Figura AII.1), assim, a tensão aplicada por cada uma das agarras é realizada sobre o mesmo eixo.

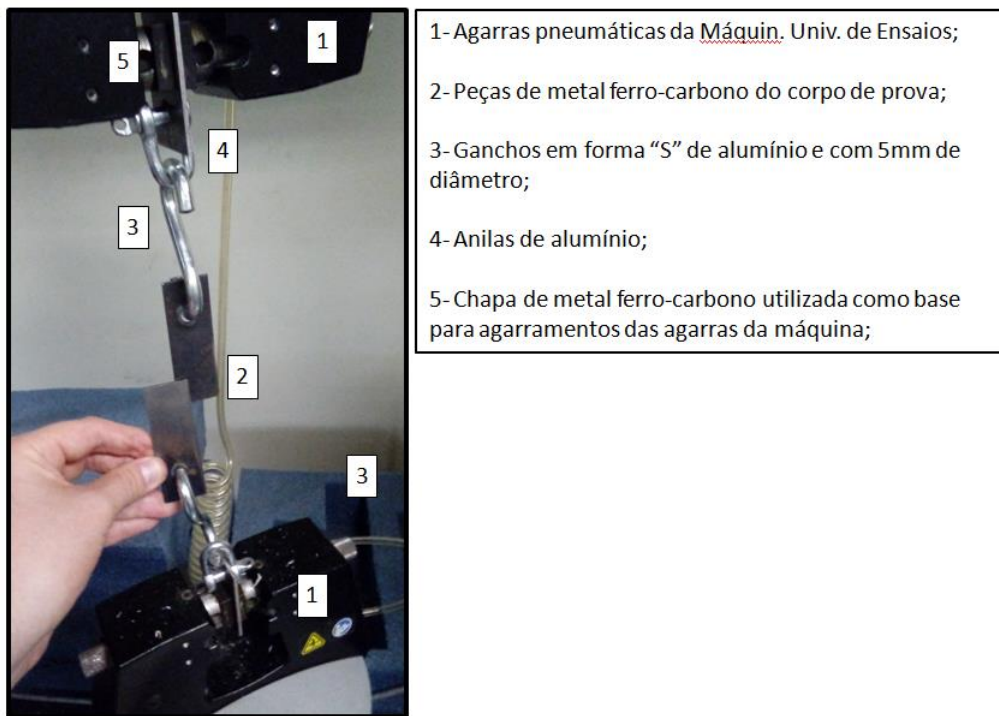


Figura AII.1 - Mecanismos de ganchos e presilhas para uso nos testes de resistência a tensão de cisalhamento.

Para o caso dos corpos de prova deste trabalho, devido aos mesmos serem constituídos por duas peças de metal coladas umas as outras por uma camada de adesivo aplicada entre suas superfícies com seus eixos normais ortogonais ao eixo vertical de aplicação da tensão cisalhante pelo equipamento, o mecanismo de agarras original do equipamento não poderia ser aplicado, pois, as peças dos corpos de prova coladas entre si, não poderiam estar posicionadas sobre o mesmo eixo vertical.

Desta forma, o mecanismo de adaptação para o aparelho INSTRON 3382, descrito na Figura AII.2, visou conseguir-se posicionar cada uma das peças de metal coladas entre si dos corpos de prova sobre seus próprios eixos verticais, visando posicionar a camada de cola aplicada entre as peças de metal, majoritariamente, sobre o eixo vertical das agarras do equipamento. Tal adaptação, como colocado no Item 4.4 Teste de resistência a tensão de

cisalhamento. deste trabalho, objetivou que a tensão de cisalhamento, aplicada através das peças de metal dos corpos de prova, fosse majoritariamente exercida na direção paralela a das superfícies das peças de metal nas quais fora aplicada a camada de cola.

## ANEXOS

## ANEXO I – Análises previamente realizadas no trabalho

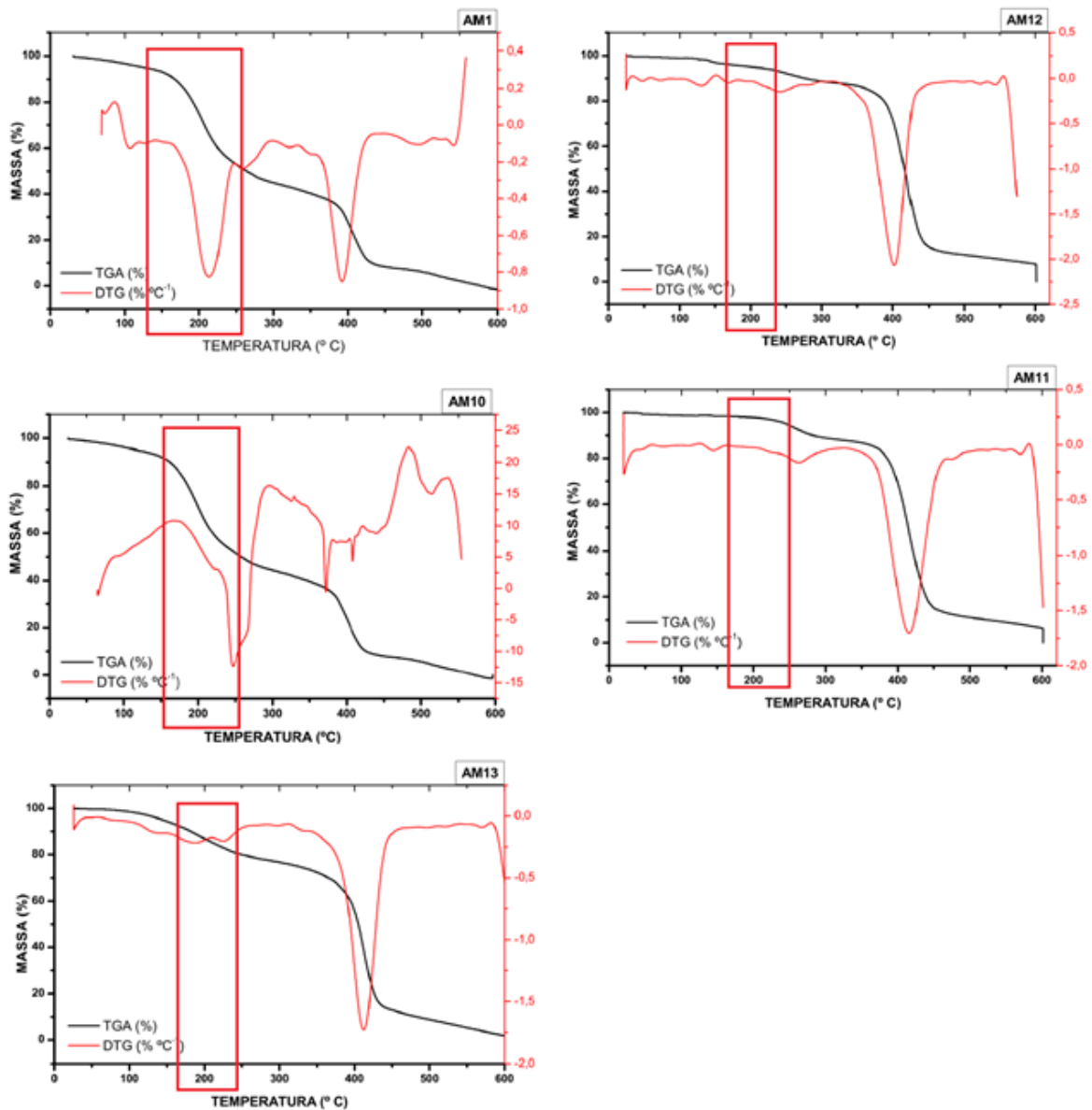


Figura1 – Gráficos de TGA e DSC realizadas com taxa de aquecimento de 5°C por minuto, constantes na dissertação: A. Vieira, Gledsa – “Síntese e Caracterização de Polímeros Verdes: Poliésteres do Glicerol e do Ácido Isoftálico”. [Fonte: Vieira, 2016]

**Resumo das principais informações obtidas na TGA/DSC:** ressalta-se a presença de zonas de perda de massa em torno de 200°C, as quais são associadas a degradação do glicerol remanescente não polimerizado (a qual é de menor intensidade para AM11 e AM12). As degradações mássicas observadas nas 5 amostras em zonas de temperatura próximas a 400°C correspondem a degradação dos poliésteres sintetizados. (Vieira, 2016)



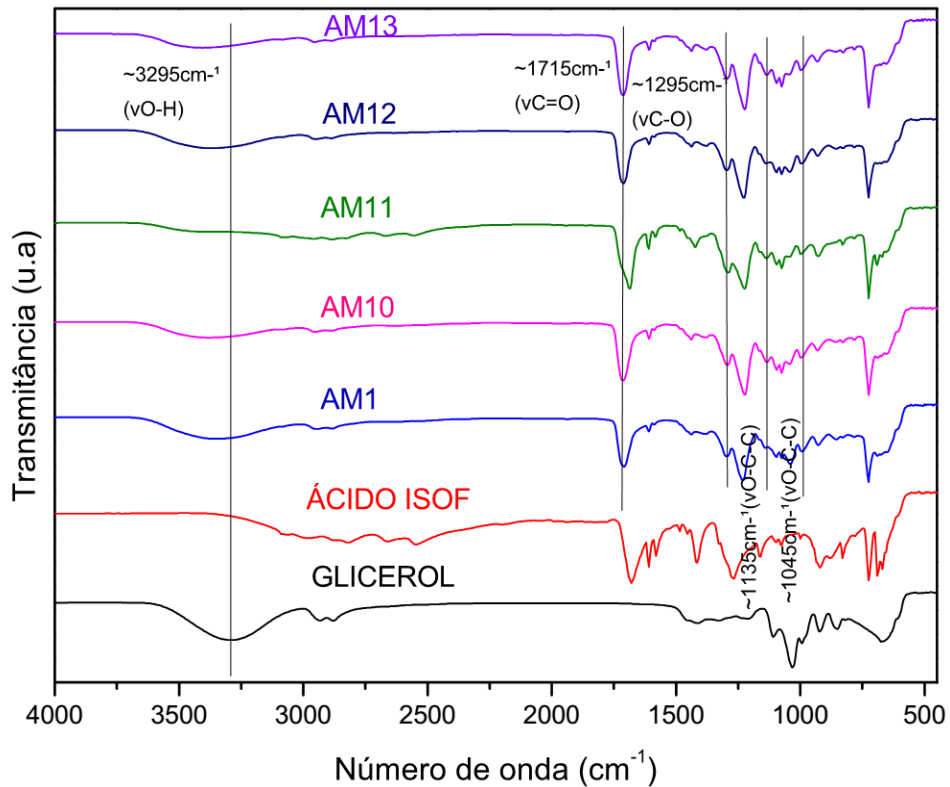


Figura2 – Gráfico comparativo dos espectros de infravermelho das amostras de cola sintetizadas, do glicerol e do ácido isoftálico. [Fonte: Vieira, 2016]

**Resumo das principais informações obtidas na espectroscopia de:** resalta-se a presença de pico duplo de deformação axial de sinal de transmitância na região de número de onda de  $1680\text{ cm}^{-1}$  presente na AM11, o qual é característico de ligações duplas entre carbono e oxigênio de ácidos carboxílicos relacionadas aos ácidos isoftálicos. Também para a AM11 são percebidas deformações axiais de sinal de transmitância na região de número de onda entre  $2500\text{ cm}^{-1}$  e  $3250\text{ cm}^{-1}$ , os quais também são característicos do ácido isoftálico. Tais deformações não se apresentam, ou se apresentam em menor intensidade, nas demais amostras de cola, o que indica maior quantidade de resquícios de ácido isoftálico não reagido na AM11.

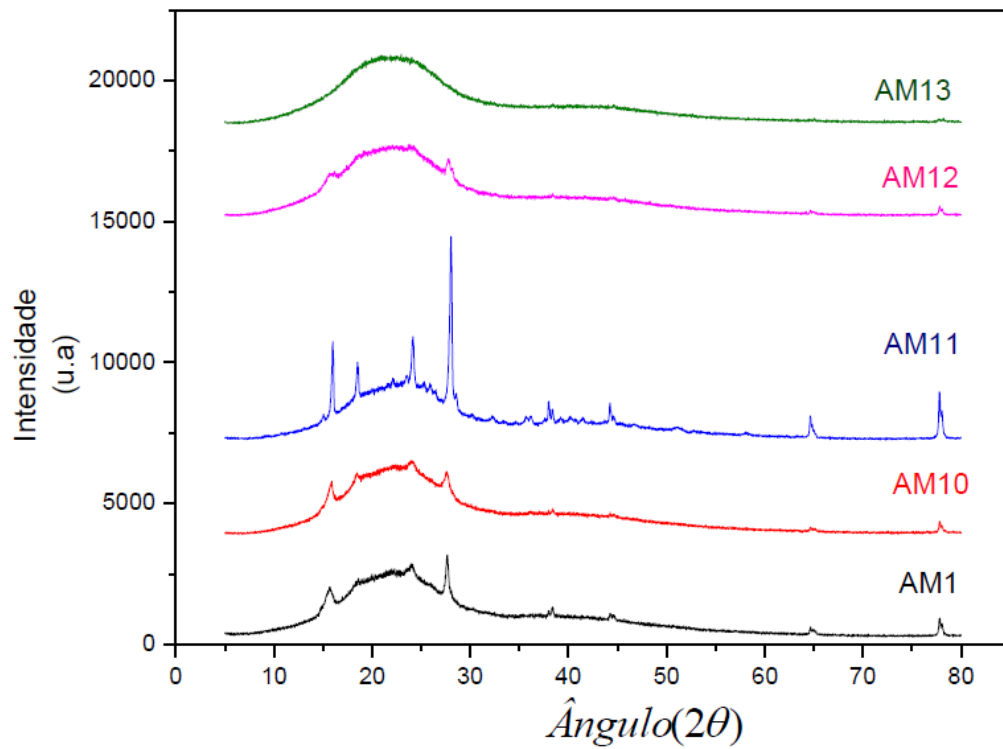


Figura3 - Difrátômetros de raios-x dos poliésteres sintetizados. [Fonte: Vieira, 2016]

**Resumo das principais informações obtidas na análise por difratometria de raios-x (DRX):** ressalta-se a presença de picos de intensidade em ângulos  $2\theta$  entre  $15^\circ$  e  $30^\circ$  que são característicos do ácido isoftálico (o qual possui estrutura cristalina). Esses picos são menos intensos para a AM12, indicando sua maior polimerização, e de elevada intensidade para a AM11, indicando maior quantidade de ácido isoftálico não reagido nesta amostra de cola.

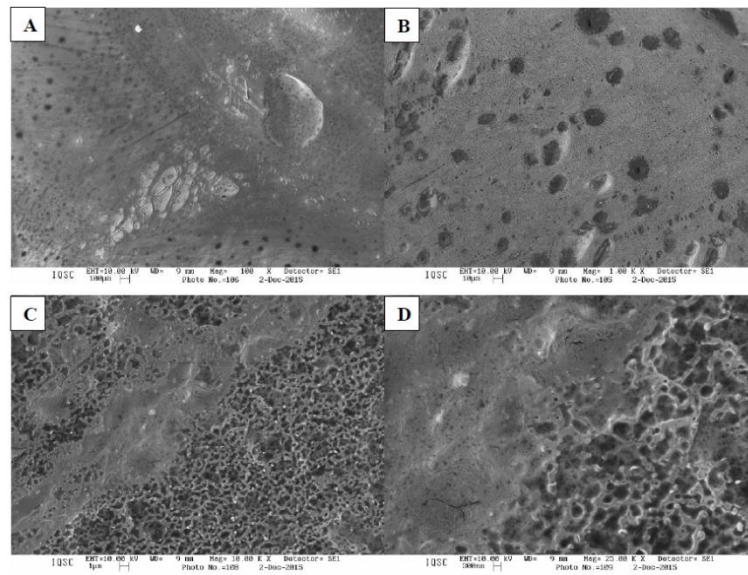


Figura4 - Micrografias das superfícies do filme do poliéster AM10 com aumento de: A) 100x. B) 1.000x. C) 10.000x. D) 25.000x. [Fonte: Vieira, 2016]

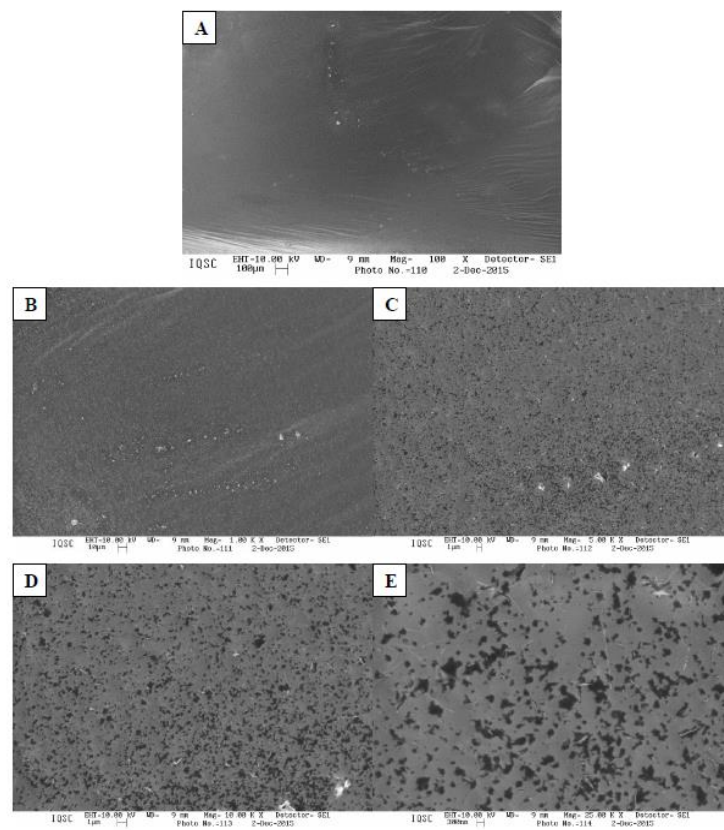


Figura5 - Micrografias das superfícies da membrana do poliéster AM11 com aumento de: A) 100x. B) 1.000x. C) 5.000x. D) 10.000x. E) 25.000x. [Fonte: Vieira, 2016]

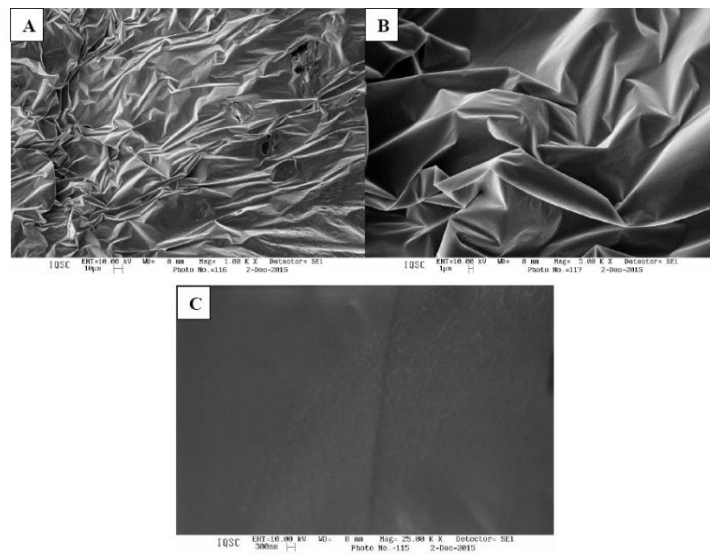


Figura6 - Micrografias das superfícies da membrana do poliéster AM12 com aumento de: A) 1.000x. B) 5.000x. C) 25.000x. [Fonte: Vieira, 2016]

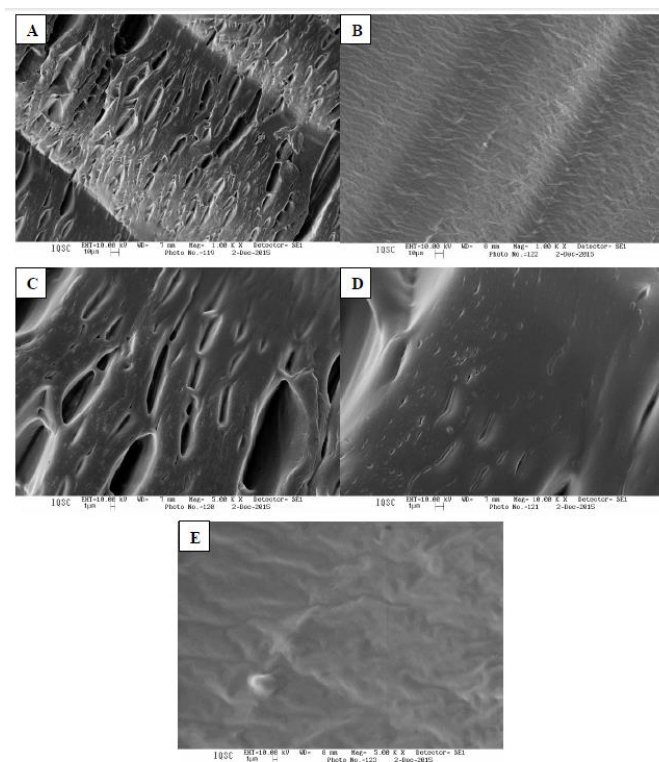


Figura7 - Micrografias das superfícies da membrana do poliéster AM13 com aumento de: A) 1.000x. B) 1.000x. C) 5.000x. D) 10.000x. E) 5.000x. [Fonte: Vieira, G. A.]

**Resumo das principais informações obtidas na microscopia de varredura eletrônica (MEV):** ressalta-se presença de manchas escuras que indicam zonas de acúmulo de ácido isoftálico não reagidos, as quais para a AM 2 são inexistentes (ou encontram-se encapsuladas em sua estrutura polimérica), indicando sua mais completa polimerização em relação as demais amostras de cola.

Propriedades (mN.m <sup>-1</sup> )	AM1	AM10	AM11	AM12	AM13
$\theta_{\text{Água}}$	-	41,8	56,4	52,0	40,2
$\theta_{\text{Diodometano}}$	-	27,0	21,0	23,9	26,2
$\gamma_S^D$	-	45,4	47,5	46,6	45,8
$\gamma_S^P$	-	20,2	11,6	14,2	20,9
$\gamma_{S-V}$	-	65,6	59,1	60,8	66,7

Figura8 – Tabela com as propriedades da energia superficial e de molhabilidade dos poliésteres. [Fonte: Vieira, 2016]