

EFEITO DO ENVELHECIMENTO DO EVA NA GRAFTIZAÇÃO COM ÁCIDO MÁLICO

Camila Kurkowski¹, Isabela R. Mattos², Ruth M. C. Santana¹

¹Departamento de Engenharia de Materiais, PPGE3M, Universidade Federal de Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, Brasil (camilakurkows@outlook.com)

²Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, Brasil

Resumo: O efeito do envelhecimento da resina de EVA na graftização com ácido málico foi investigado. Amostras de EVA novo e envelhecido foram graftizados por reação radicalar e caracterizadas por FTIR, MFI e ângulo de contato. O envelhecimento reduziu o MFI em 98%, indicando reticulação. A graftização foi mais eficiente no EVA novo, evidenciada pelas bandas no FTIR e maior redução do ângulo de contato, enquanto o EVA envelhecido teve seu comportamento influenciado pela menor mobilidade das cadeias.

Palavras-chave: EVA; ácido málico; envelhecimento; graftização; reticulação

INTRODUÇÃO

O copolímero etileno-acetato de vinila é um material amplamente utilizado em diversas aplicações devido às suas excelentes propriedades, como flexibilidade, baixa densidade e alta resistência à tração. As propriedades do EVA são influenciadas pelo teor de acetato de vinila, que pode variar na faixa de 5 a 50%. Dessa forma, o EVA é um polímero versátil, empregado em setores como embalagens, calçados, adesivos e filmes (Luna et al., 2022; Selke et al., 2021).

Embora suas características sejam favoráveis, o EVA pode apresentar limitações em relação à adesão e outras propriedades, visto que há uma quantidade limitada de grupos funcionais reativos, dificultando a formação de interações químicas fortes, como ligações covalentes (Krivoguz; Guliyev; Pesetskii, 2013). Assim, estratégias de modificação química têm sido amplamente exploradas para introduzir grupos funcionais a fim de ampliar ainda mais suas aplicações (Long et al., 2017; Yin; Zhang; Yao, 2006).

Entre os métodos de modificação química, a graftização via fusão tem se destacado por permitir a introdução de grupos funcionais na cadeia polimérica através de reações radiculares iniciadas por peróxido (Mathias, 2010; Soares e Colombaretti, 1999). Nesse tipo de reação, o polímero fundido é misturado com o agente funcionalizante e o peróxido iniciador, seja em extrusoras ou em misturadores internos a temperaturas elevadas. O peróxido atua como iniciador de radicais livres, gerando sítios ativos nas cadeias poliméricas que permitem a ligação química com o agente funcionalizante (Rzayev, 2011).

A modificação química do EVA é comumente realizada com anidrido maleico, visando ampliar sua interação com polímeros reativos e compósitos (Luna et al., 2022). Contudo, a seleção do agente funcionalizante deve considerar aspectos como toxicidade e as interações intermoleculares envolvidas.

O estado prévio do material também influencia o comportamento de polímeros modificados. Processos de envelhecimento térmico ou oxidativo podem alterar a estrutura molecular, promovendo cisão de cadeias, formação de grupos oxigenados e reticulação (Celina, 2013). Essas alterações podem impactar a mobilidade das cadeias e a eficiência de reações subsequentes, como a graftização.

O índice de fluidez do polímero fornece uma indicação da mobilidade das cadeias poliméricas no estado fundido, refletindo variações na estrutura que podem ocorrer durante o envelhecimento. Amostras com MFI mais baixo, frequentemente associadas a material envelhecido, apresentam maior viscosidade e menor capacidade de escoamento, o que pode influenciar a difusão e a reação com agentes funcionalizantes, como o ácido málico (Souhila et al., 2024).

Diante desse cenário, o presente trabalho tem como objetivo investigar o efeito do envelhecimento do EVA na graftização com ácido málico, um ácido dicarboxílico de origem natural, utilizando amostras de EVA novo e envelhecido. A eficiência de graftização e o impacto sobre as propriedades do polímero foram investigadas por meio de espectroscopia no infravermelho (FTIR), índice de



fluidez (MFI) e medidas ângulo de contato, contribuindo para a compreensão das relações entre estado prévio do material, eficiência de graftização e propriedades finais do polímero modificado.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

Foram utilizadas duas amostras granulares de EVA contendo 28% de acetato de vinila: uma adquirida recentemente (EVA novo) e outra armazenada por período prolongado (EVA envelhecido). O ácido málico, ACM (PA, Êxodo Química), em pó, foi empregado como agente funcionalizante. Como iniciador radicalar, utilizou-se o Trigonox 101 [2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperóxi) hexano].

Procedimento experimental

As reações de graftização foram realizadas em uma câmara de mistura (Thermo Scientific HAAKE™ Rheomix OS) durante 8 min, sob temperatura de 150 °C e velocidade de 30 rpm. As amostras modificadas foram preparadas utilizando 3% em massa de ácido málico (ACM) como agente funcionalizante e 0,5% em massa de peróxido como iniciador radicalar, utilizando os diferentes estados prévios do EVA. Para fins de comparação, as amostras de EVA puro foram utilizadas como referência, como detalhado na Tabela 1.

Tabela 1. Identificação das amostras analisadas.

Amostra	Estado do EVA	Tipo
EVA-N	Novo	Puro
EVA-E	Envelhecido	Puro
EVA-N-ACM	Novo	Modificado
EVA-E-ACM	Envelhecido	Modificado

Purificação

Após a obtenção das amostras modificadas, estas foram submetidas a um processo de purificação para remoção de resíduos de ácido málico não reagido e subprodutos da reação. Para isso, as amostras foram submetidas à extração contínua em Soxhlet utilizando acetona como solvente extrator, durante 10 h. Após a extração, as amostras foram secas em estufa por 2h (Possenti, 2018; Wang et al., 2007).

Caracterização

A caracterização das amostras foi realizada por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), por medidas de ângulo de contato e por determinação do índice de fluidez (MFI). As análises de FTIR e ângulo de contato foram realizadas com as amostras na forma de filme, preparadas por prensagem a 120 °C e posteriormente resfriadas à

temperatura ambiente. O índice de fluidez foi determinado apenas para as amostras de EVA puro.

O índice de fluidez (MFI) das amostras de EVA puro foi determinado a 190 °C, sob carga de 2,16 kg, utilizando 4 g de amostra e tempo de corte de 120 s, com base na norma ASTM D1238. As análises foram realizadas com o objetivo de avaliar possíveis alterações no comportamento reológico associadas ao envelhecimento do material. O índice de fluidez corresponde à massa de polímero que escoou através de um capilar de comprimento e diâmetro especificados durante um determinado intervalo de tempo, sob condições controladas de temperatura e carga, sendo usualmente expresso em gramas por 10 minutos (g/10 min).

Os espectros de FTIR foram obtidos em espectrômetro Anton Paar Lyza 7000, no modo Refletância Total Atenuada (ATR), no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹. Cada espectro foi registrado com resolução de 4 cm⁻¹ e 24 varreduras.

Para obtenção das medidas de ângulo de contato, utilizou-se o goniômetro SEO, modelo Phoenix Mini, utilizando água deionizada como líquido. Para cada amostra, foram depositadas dez gotas de água sobre a superfície dos filmes, e o ângulo de contato foi registrado após 3 s e 180 s do gotejamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Índice de Fluidez

A análise de índice de fluidez (MFI) das amostras de EVA puro evidenciou diferenças significativas entre os materiais analisados. Os resultados obtidos para EVA novo (EVA-N) e EVA envelhecido (EVA-E) estão apresentados na Tabela 2. Observa-se uma redução expressiva de 98% no valor de MFI da amostra envelhecida, indicando alterações na estrutura molecular do material associadas ao processo de envelhecimento.

Tabela 2. Valores de MFI (190 °C/2,16 kg) obtidos nas amostras de EVA puro.

Amostra	Índice de Fluidez (g/10min)
EVA-N	6
EVA-E	0,12

De modo geral, o índice de fluidez é inversamente relacionado à massa molar do polímero e à sua viscosidade no estado fundido. Assim, valores mais baixos de MFI indicam maior resistência ao escoamento através do capilar nas condições de ensaio, que pode estar associada a mudanças estruturais como reticulação (Brydson, 1999; Canevarolo, 2006).

Dessa forma, a redução na fluidez observada sugere maior restrição à mobilidade das cadeias poliméricas,

possivelmente decorrente de reticulações e reorganizações estruturais ocorridas ao longo do tempo.

EVA-N: 6 g/10 min (190 °C/2,16 kg)



EVA-E: 0,12 g/10 min (190 °C/2,16 kg)



Figura 1. Amostras de EVA extrudadas no ensaio de índice de fluidez (MFI).

Na Figura 1 é possível visualizar a diferença no volume de material extrudado durante o tempo de corte do ensaio de MFI, evidenciando a maior capacidade de fluxo do EVA novo em comparação ao EVA envelhecido. Essa análise visual está em concordância com os valores obtidos experimentalmente para o índice de fluidez.

Espectroscopia FTIR

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é amplamente utilizada para investigar modificações químicas em polímeros, assim como avaliar a eficiência de processos de graftização. Por meio da análise das bandas características de absorção no infravermelho, é

possível identificar os grupos funcionais presentes na estrutura do polímero e verificar alterações químicas decorrentes do processo de modificação (Luna et al., 2022; Rzayev, 2011).

Nesse sentido, as amostras modificadas foram comparadas com as de EVA puro, como mostrado na Figura 2. De maneira geral, todas as amostras apresentam as bandas características do EVA: 2920 e 2850 cm^{-1} (estiramentos C-H), 1735 cm^{-1} (C=O do grupo acetato), 1466 cm^{-1} (deformação CH_2), 1371 cm^{-1} (deformação CH_3), 1238 e 1022 cm^{-1} (estiramentos C-O-C), além de 720 e 610 cm^{-1} , associadas às vibrações de CH_2 e C=O, respectivamente. Isso indica que a estrutura básica do EVA se mantém estável mesmo após envelhecimento ou modificação química.

Após a graftização com ácido málico, espera-se observar uma banda mais larga na região atribuída ao estiramento C=O, bem como uma nova banda em torno de 3500 cm^{-1} , relacionada à presença de grupos hidroxila (O-H), correspondentes aos grupos funcionais característicos do ácido málico. Nas figuras 3 e 4, são apresentados os espectros ampliados nas regiões das bandas referentes aos grupos hidroxila e carbonila, respectivamente, evidenciando o aumento na intensidade dessas bandas apenas para a amostra de EVA novo modificado (EVA-N-ACM).

Isso sugere uma maior incorporação de grupos funcionais provenientes do ácido málico na amostra de EVA novo modificado, indicando que a reação de graftização ocorreu de forma mais eficiente nessa amostra.

Por outro lado, a amostra de EVA envelhecido modificado apresenta um espectro muito similar ao dos espectros das amostras de EVA puro, indicando baixa eficiência da graftização nesse material. Esse comportamento pode ser atribuído à maior mobilidade das cadeias poliméricas no EVA novo, refletido em um maior índice de fluidez, o que favorece a difusão

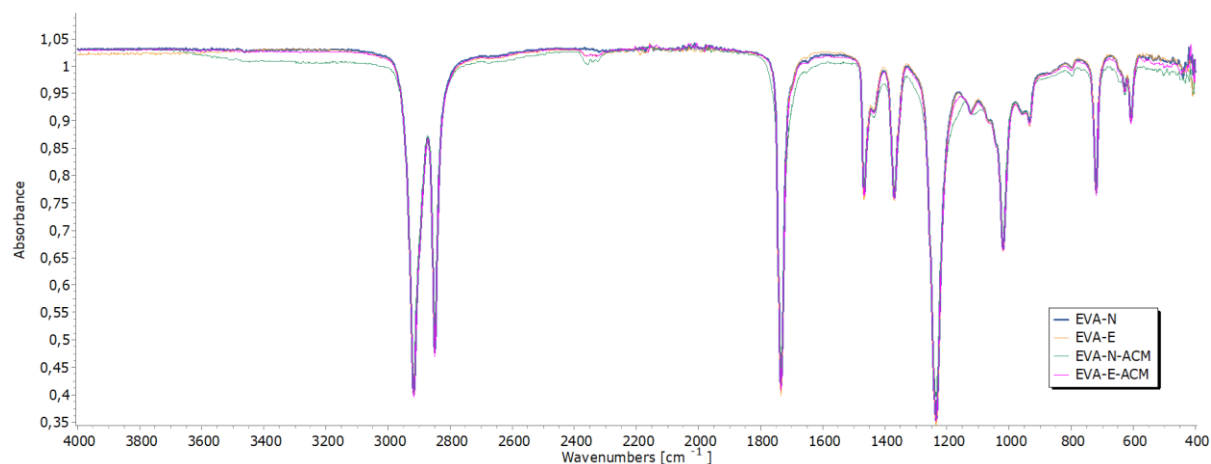


Figura 2. Espectros FTIR das amostras.

do agente funcionalizante e a eficiência da reação de graftização.

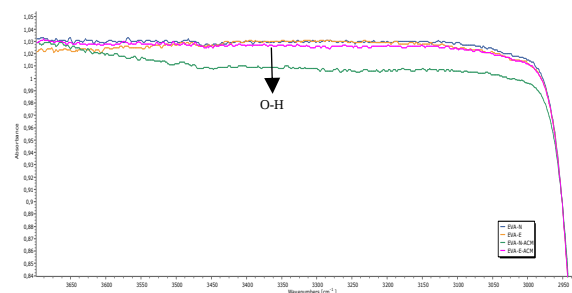


Figura 3. Espectros FTIR das amostras ampliados na região dos grupos hidroxila.

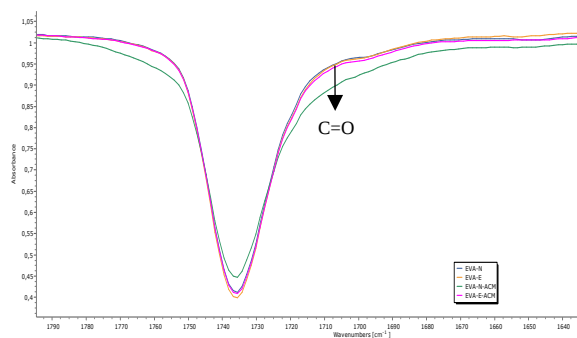


Figura 4. Espectros FTIR das amostras ampliados na região da carbonila.

Ângulo de contato

O ângulo de contato está relacionado com a molhabilidade e o seu valor depende da energia de superfície da amostra. Dessa forma, a presença e a exposição de grupos polares são refletidas nos resultados, indicando a eficiência de graftização das amostras.

Na figura 5, são exibidos os valores de ângulo de contato após 180 s das amostras. Observa-se que a amostra de EVA envelhecido apresenta maior ângulo de contato ($93,5^\circ$) em comparação ao EVA novo ($85,7^\circ$), indicando uma superfície mais hidrofóbica. Esse comportamento pode estar associado às alterações estruturais promovidas pelo envelhecimento do material, visto que processos de reticulação ou reorganização molecular na superfície podem reduzir a disponibilidade de grupos hidrofílicos e favorecer a exposição de segmentos mais apolares, resultando em maior hidrofobicidade da superfície (Zhang et al., 2015).

Após a modificação com ácido málico, observa-se uma redução no ângulo de contato para ambas as amostras, sendo esse efeito mais pronunciado para o EVA novo, cujo valor diminuiu para $76,5^\circ$, correspondendo a uma redução de aproximadamente 10,7%. Esse comportamento indica aumento da

polaridade superficial do material, relacionado à introdução de grupos funcionais provenientes da graftização com ácido málico. Esse resultado é consistente com a análise de FTIR, na qual a amostra de EVA novo modificado (EVA-N-ACM) apresentou aumento na intensidade das bandas atribuídas aos grupos carbonila e hidroxila, indicando maior incorporação do agente funcionalizante.

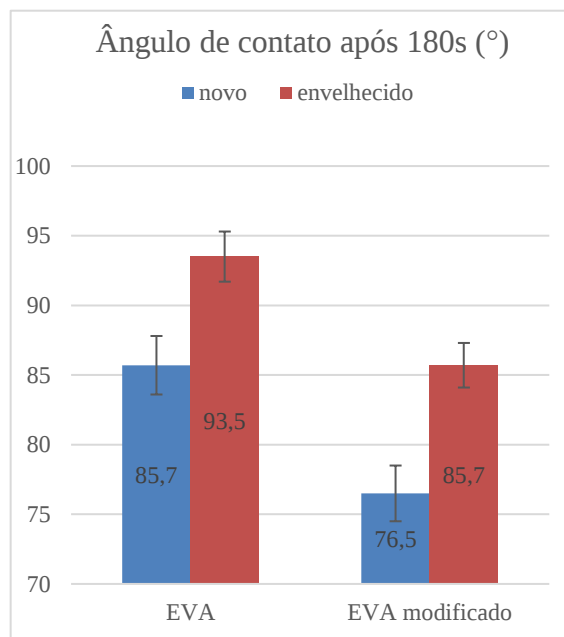


Figura 5. Ângulo de contato da água com a superfície das amostras, medido em 180 s.

Para o EVA envelhecido, o ângulo de contato reduziu de $93,5^\circ$ para $85,7^\circ$, o que representa uma diminuição de cerca de 8,3%. Embora essa redução seja significativa, o ângulo obtido ainda é superior ao da amostra de EVA novo modificado, reforçando a menor eficiência de graftização nesse material. Ademais, observa-se que o ângulo de contato da amostra de EVA novo é semelhante ao da amostra de EVA envelhecido modificado, sugerindo que a modificação química do material envelhecido não foi suficiente para promover alterações significativas na energia superficial comparada à do polímero em condições normais.

As Figuras 6 e 7 apresentam imagens representativas das gotas de água sobre as superfícies das amostras de EVA, nos tempos de 3 s e 180 s, permitindo avaliar a estabilidade do ângulo de contato ao longo do tempo. Com exceção da amostra EVA-E, todas as amostras exibiram variações consideráveis entre os tempos analisados, evidenciando a influência de processos dinâmicos, como o espalhamento da gota e o rearranjo das cadeias poliméricas na interface (Kang et al., 1996). A menor variação observada para o EVA envelhecido sugere um comportamento mais estável da gota, possivelmente associado à presença de uma

estrutura com menor mobilidade devido à reticulação, o que pode restringir rearranjos superficiais e limitar a interação com a água.

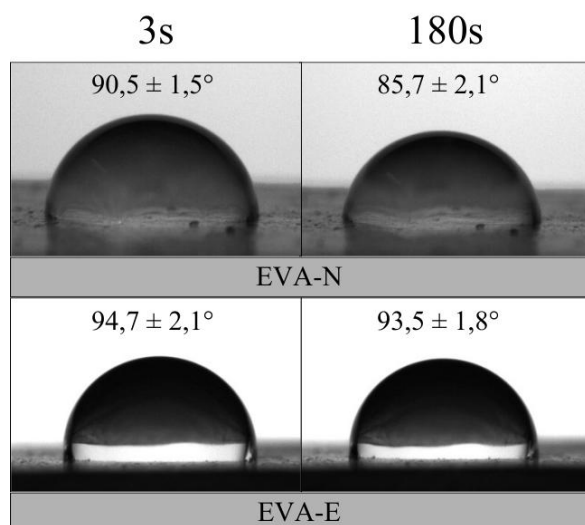


Figura 6. Imagens representativas das gotas de água sobre a superfície das amostras de EVA puro (novo e envelhecido) em 3s e 180s.

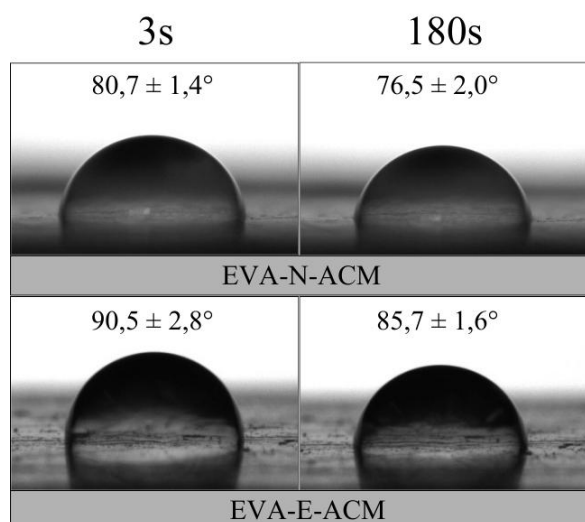


Figura 7. Imagens representativas das gotas de água sobre a superfície das amostras de EVA modificado (novo e envelhecido) em 3s e 180s.

CONCLUSÃO

O envelhecimento do EVA promove alterações estruturais significativas, evidenciadas pela redução expressiva do índice de fluidez, associada a maior reticulação e restrição da mobilidade das cadeias poliméricas (maior viscosidade). Essas mudanças impactam diretamente a eficiência da graftização com ácido málico.

A modificação química foi mais efetiva no EVA novo, conforme indicado pelo aumento das bandas de grupos funcionais no FTIR, especialmente carbonila e hidroxila, e pela maior redução do ângulo de contato, refletindo aumento da polaridade superficial. Em contrapartida, o EVA envelhecido apresentou baixa eficiência de graftização, atribuída à menor mobilidade das cadeias, que limita a difusão e reação do agente funcionalizante.

Dessa forma, o estado prévio do material é um fator determinante na eficiência da modificação química, influenciando diretamente as propriedades finais do polímero.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Materiais Poliméricos e ao Núcleo de Sustentabilidade da UFRGS pelo suporte, bem como à CAPES, CAPES-PROEX e ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Brydson, J. A. Properties and Structure of Polystyrene. In: *Plastics Materials* (7th ed., pp. 433–434). Elsevier, Oxford, 1999.
- Canevarolo Jr., S. V. *Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. Artliber Editora, São Paulo, 2006.
- Celina, M. C. Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction. *Polymer Degradation and Stability*, 98(12), 2419–2429, 2013.
- Kang, E. T.; Tan, K. L.; Kato, K.; Uyama, Y.; Ikada, Y. Surface Modification and Functionalization of Polytetrafluoroethylene Films. *Macromolecules*, 29(21), 6872–6879, 1996.
- Krivoguz, Y. M.; Guliyev, A. M.; Pesetskii, S. S. Free-radical grafting of trans-ethylene-1,2-dicarboxylic acid onto molten ethylene-vinyl acetate copolymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 127(4), 3104–3113, 2013.
- Long, J.; Binru, Z.; Na, L.; Guoliang, M.; Wei, W.; Kun, C. Recent advances in the synthesis, characterization and application of ethylene-vinyl acetate graft polymer. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 36, 3757–3764, 2017.
- Luna, C. B. B.; da Silva Barbosa Ferreira, E.; Siqueira, D. D.; dos Santos Filho, E. A.; Araújo, E. M. Additivation of the ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) with maleic anhydride (MA) and dicumyl peroxide (DCP): the impact of styrene monomer on cross-linking and functionalization. *Polymer Bulletin*, 79(9), 7323–7346, 2022.
- Mathias, I. Funcionalização do PEUAMM com anidrido málico via moagem de alta energia.



Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2010.

Possenti Boaventura Vefago, G. Aplicação de uma rota de purificação e recuperação de resíduos oriundos da síntese de um polifenilfosfonato. Dissertação/Tese, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

Rzayev, Z. M. O. Graft Copolymers of Maleic Anhydride and Its Isostructural Analogues: High Performance Engineering Materials. *International Review of Chemical Engineering*, 3(2), 153–215, 2011.

Selke, S.; Cutler, J.; Auras, R.; Rabnawaz, M. Ethylene Vinyl Acetate (EVA). In: *Plastics Packaging: Properties, Processing, Applications, and Regulations* (4th ed.). Hanser Publishers, Munich, 2021.

Soares, B. C.; Colombaretti, R. S. C. Melt functionalization of EVA copolymers with maleic anhydride. *Journal of Applied Polymer Science*, 72(14), 1799–1806, 1999.

Souhila, K.; Achouak, C. T.; Fayçal, B.; Zohra, B. F.; Said, B. Study of mechanical and rheological properties of HDPE/iPP cross-linking polymer blends. *Studies in Engineering and Exact Sciences*, 5(2), 2024.

Wang, T.; Liu, D.; Xiong, C. Synthesis of EVA-g-MAH and its compatibilization effect to PA11/PVC blends. *Journal of Materials Science*, 42(10), 3398–3407, 2007.

Yin, J.; Zhang, J.; Yao, Y. Melt grafting of poly(ethylene-vinyl acetate) copolymer with maleic anhydride. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(1), 841–846, 2006.

Zhang, R.; He, X.; Chen, Q.; Meng, L. Non-Isothermal Crystallization Behaviors of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer and Ethylene Vinyl Acetate Copolymer-Graft-Maleic Anhydride. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 54(12), 1515–1531, 2015.