



## Amido de milho utilizado como emulsificante em polimerização de poliacetato de vinila para adesivos

**Fabiana Soares Gossler<sup>1</sup>, Geovana D'Ávila Bockorny<sup>2</sup>, Ruth Marlene Campomanes Santana<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>UFRGS/ARTECOLA (fabiana.gossler@artecola.com.br)

<sup>2</sup>ARTECOLA (geovana.bockorny@artecola.com.br)

<sup>3</sup>UFRGS (ruth.santana@ufrgs.com)

### Resumo

Matérias primas de fonte renovável como o amido, vêm sendo amplamente estudadas devido a sua disponibilidade e biodegradabilidade servindo de alternativa aos materiais derivados de petróleo. Neste trabalho foi avaliado o desempenho do amido de milho como emulsificante na polimerização de poliacetato de vinila (PVAc), em substituição ao álcool polivinílico (PVOH oriundo de fonte petroquímica), sendo este polímero utilizado na formulação de adesivos. O experimento com amido de milho (EXP. 0002-C) e o produto padrão à base de PVOH (Emulsão 053) foram polimerizados via processo de polimerização em emulsão, simulando o processo da polimerização com álcool polivinílico. As amostras foram avaliadas por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR); análise de estabilidade e resistência à colagem. Na análise de FTIR foi identificado que a reação de polimerização ocorreu e se mostrou estável durante este período de 50 dias. O EXP. 0002-C apresentou resultado de colagem similar à Emulsão 053 no substrato de madeira do tipo MDF (Medium Density Fiberboard). Na madeira de Pinus os resultados foram inferiores à Emulsão 053. O desempenho em papel, devido à fragilidade desse substrato, não foi possível determinar valores quantitativos de resistência mecânica, sendo que o experimento atendeu desempenho satisfatório com o rompimento do substrato ao realizar esforço para abertura da área de colagem.

Palavras-chave: Poliacetato de vinila, amido de milho, adesivo, polimerização, emulsificante.

Área Temática 12: Tecnologias ambientais.

## Corn starch used as an emulsifier in polymerization of vinyl polyacetate for adhesives

### Abstract

*Renewable source materials such as starch have been widely studied because of their availability and biodegradability serving as an alternative to petroleum derived materials. This work evaluated the performance of corn starch as an emulsifier in the polymerization of polyvinyl acetate (PVAc), replacing polyvinyl alcohol (PVOH from petrochemical source), which is used in the formulation of adhesives. The corn starch experiment (EXP 0002-C) and standard product PVOH (Emulsion 053) were polymerized by the emulsion polymerization process, simulating the polymerization process with polyvinyl alcohol. The samples were evaluated by Infrared Spectroscopy (FTIR); stability analysis and bond strength. In the FTIR analysis it was identified that the polymerization reaction occurred and was stable during this period of 50 days. The EXP. 0002-C presented a similar bonding result to Emulsion 053 on*



*MDF (Medium Density Fiberboard) wood substrate. In the Pinus wood the results were inferior to the Emulsion 053. The paper performance, due to the fragility of this substrate, it was not possible to determine quantitative values of mechanical resistance, being that the experiment met satisfactory performance with the breakdown of the substrate when opening effort of the gluing area.*

**Key words:** polyvinyl acetate, corn starch, adhesive, polymerization, emulsifier.

**Thematic Area 12: Environmental Technologies**

## 1 Introdução

Impactos ambientais causados pelos processos de extração e refino utilizados para produção dos polímeros provenientes do petróleo, a escassez do petróleo e o aumento do seu preço são alguns fatores que estão relacionados ao crescente interesse pelos biopolímeros.

Biopolímeros são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como: amido, cana-de-açúcar, celulose, quitina, etc. O termo fontes renováveis é assim denominado por possuírem um ciclo de vida mais curto quando comparados a com fontes fósseis como o petróleo (BRITO, 2011).

O amido é um polissacarídeo composto por duas macromoléculas com diferentes massas molares e estrutura, uma linear (amilose) e outra ramificada (amilopectina). Devido a ramificação e a sua consequente alta massa molar a mobilidade das cadeias é reduzida possivelmente, pelo emaranhamento, o qual interfere na capacidade de realizar ligações de hidrogênio (MARTINS, 2015). Está disponível em abundância na natureza e pode ser obtido de diversas fontes vegetais, como cereais, raízes e tubérculos, no entanto a extração em nível comercial de amido se restringe aos cereais, como milho, trigo e arroz, e de tubérculos como mandioca e batata (ARENAS, 2012).

As modificações realizadas em amidos apresentam muitas vantagens à sua forma nativa, como: a diminuição da tendência a gelatinização, da velocidade de retrogradação e da sinerese e a melhora da textura, da adesão e da resistência contra a degradação mecânica (MARTINS, 2014). As características lipofílicas e hidrofílicas, típicas de um emulsificante também foram alcançadas com estas alterações (HANNA, 2011).

Polimerização por emulsão requer basicamente quatro componentes que são: iniciador, monômero/monômeros, emulsificador e uma fase contínua, neste caso a água. Estes quatro componentes formam o látex, que é uma dispersão coloidal de pequenas partículas poliméricas em água. Emulsificantes são responsáveis pela estabilização coloidal das partículas que pode ser estabilização estérica, eletrostática ou ambas. Os emulsificantes utilizados na polimerização em emulsão são: surfactantes não iônicos, surfactantes aniónicos e coloides protetores. Os coloides protetores estabilizam a emulsão de forma estérica evitando o contato polímero-polímero, sendo a cadeira polimérica dos mesmo se ancora ou é fortemente adsorvida na superfície das partículas e a parte principal da cadeia composta por uma macromolécula hidrofílica estendida em direção a fase aquosa (HANNA, 2011).

Adesivos obtidos a partir de amidos proporcionam boa aderência ao papel e madeira devido a sua origem celulósica. Os adesivos de amido possuem excelente resistência ao calor, baixo custo, qualidade estável, boa adesão à celulose e outros substratos porosos, além de serem atóxicos e biodegradáveis (FABRÍCIO, 2014).

O presente trabalho busca estudar e avaliar o potencial de um amido de milho modificado em substituição aos emulsificantes derivados de petróleo como o álcool polivinílico (PVOH) o qual é utilizado para reações de polimerização do acetato de polivinila



## 6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

(PVAc). O amido selecionado foi empregado na formulação de um homopolímero, cujas reações de polimerização ocorreram em escala laboratorial. Essa técnica de polimerização segue o método da polimerização radicalar.

## 2 Materiais e métodos

### 2.1 – Materiais e preparação do emulsificante e da polimerização

Os materiais usados foram água destilada da empresa Artecola Química, monômero de acetato de vinila do fornecedor Dow, iniciador persulfato de sódio do fornecedor Rudnick e o amido de milho modificado do fabricante Cargill, como emulsificante.

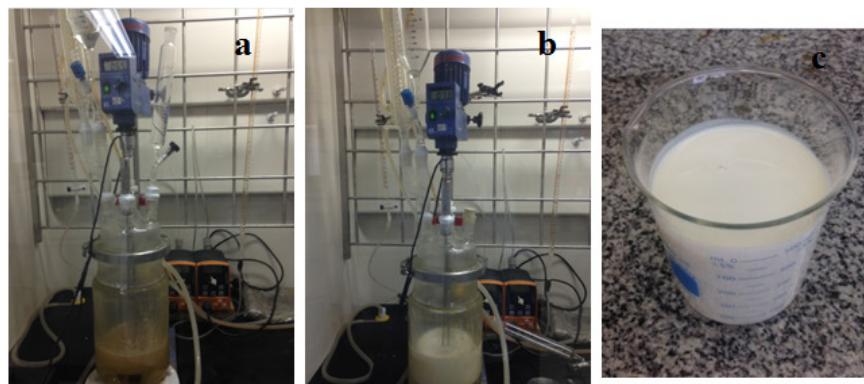
O processo iniciou com a preparação da solução emulsificante, onde o amido foi disperso em água a temperatura de processo entre 80-90°C por 1 hora, e após seguiu-se o processo padrão de polimerização de PVA conforme processo de uma Emulsão 053 padrão à base de PVOH da empresa Artecola Química. Na Tabela 1 são apresentadas as formulações resumidas utilizadas neste trabalho:

Tabela 1 – Formulação resumida da concentração de emulsificante.

| Experimento | Emulsificante             | Concentração de emulsificante na solução inicial [m/m-%] | Conteúdo de emulsificante [m/m-%] | Teor de sólidos [m/m-%] |
|-------------|---------------------------|--|-----------------------------------|-------------------------|
| 0002-C      | Amido de milho modificado | 33,2   | 13,4                              | 59,8                    |

A reação de polimerização ocorreu dentro dos padrões normais, de forma estável durante todo o processo, processo e conforme apresentados na Figura 1.

Figura 1: Processo de polimerização (a e b) e o produto final (c).



### 2.2 - Caracterizações do produto

#### 2.2.1 - Análises físico-químicas (viscosidade, pH e teor de sólidos)

A análise de viscosidade foi realizada em viscosímetro Brookfield, modelo RVDVII<sup>+</sup>, haste número 6, na velocidade de 20 rpm à temperatura de 25°C.



## 6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

O pH foi medido no equipamento pHmetro do fabricante Hanna e modelo pH 21 o teor de sólidos foi analisado pela diferença de peso antes e após secagem por 2 horas em estufa estabilizada a temperatura de 120°C.

### 2.2.2 - Análise de FTIR

Foi preparado um filme seco do produto, aplicando o produto sobre um papel siliconado e seco a temperatura ambiente. A análise foi realizada no espectrômetro do fabricante Shimatzu, modelo IR Prestige-21.

### 2.2.3 - Estabilidade

A estabilidade foi monitorada por análise da viscosidade periodicamente.

### 2.2.4 - Resistência mecânica

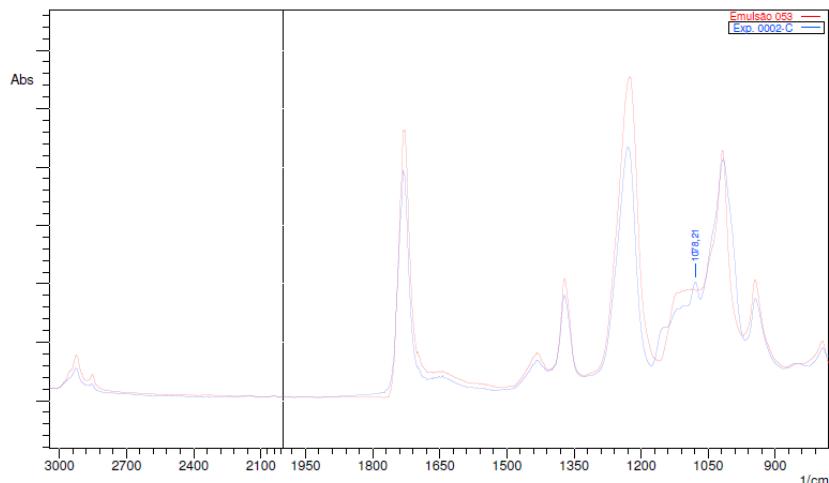
Para avaliação da resistência mecânica foram colados os substratos de madeira dos tipos MDF com MDF e Pinus com Pinus. A gramatura de produto aplicado foi de 180g/m<sup>2</sup> e após união dos substratos foram prensados em prensa plana com pressão de 25kgf/cm<sup>2</sup>. Os corpos de prova ficaram em repouso por 72 horas para posterior ensaio de descolagem plana a 90°C realizada no equipamento dinamômetro do fabricante Emic e modelo DL2000.

## 3 Resultados e Discussão

A emulsão obtida apresentou resultados físico-químicos das análises de 16.000 cP de viscosidade, o pH de 5,17 e teor de sólidos de 59,8%, considerado valores de resultados coerentes as especificações para uso nas formulações de adesivos.

Na figura 2 são apresentados os espectros sobrepostos de FTIR do produto a emulsão 053. Na análise de FTIR foi identificado os grupos funcionais característicos do polímero PVAc, o qual demonstra que ocorreu a reação de polimerização.

Figura 2 – Espectrômetro de FTIR comparativo entre EXP. 0002-C e a Emulsão 053



Como pode ser observado na Figura 2 a sobreposição com a Emulsão 053 apresenta similaridade com o EXP. 0002-C, diferenciando no pico obtido em 1078 cm<sup>-1</sup> o qual



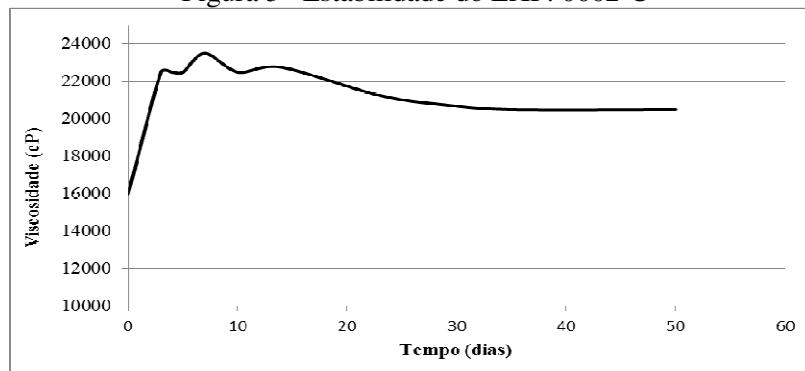
## 6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

corresponde ao estiramento COH representativo das moléculas de amido (PELISSARI, 2014).

Na Figura 3 é mostrado o perfil da viscosidade em função do tempo do produto EXP.0002-C. Observa-se um pequeno incremento de viscosidade nos primeiros dias e após manteve-se estável durante o período monitorado.

Figura 3– Estabilidade do EXP. 0002-C



Na Tabela 2 são apresentados os resultados de força de adesão máxima das amostras avaliadas. A amostra EXP. 0002-C mostrou resultados superiores a Emulsão 053 nos substratos de madeira do tipo MDF x MDF, já no tipo de madeira de Pinus apresentou resultados inferiores à Emulsão 053.

Tabela 2: Resultados do teste de adesão das amostras

| Produto     | Substrato | Força Máxima (N/mm) |
|-------------|-----------|---------------------|
| Emulsão 053 | MDF       | 2983 ± 513          |
| EXP. 0002-C | MDF       | 2362 ± 660          |
| Emulsão 053 | Pinus     | 5065 ± 502          |
| EXP. 0002-C | Pinus     | 2880 ± 490          |

Como observado os resultados na Tabela 2, o EXP. 0002-C apresentou similaridade no resultado de resistência mecânica de adesão, considerando o desvio padrão, ao resultado da Emulsão 053 no substrato de MDF. Para o substrato Pinus seu desempenho foi inferior a Emulsão 053. Nos testes realizados com substrato de papel do tipo Kraft, não foi possível medir a força de descolagem, pois devido à resistência do próprio substrato ser inferior a resistência da área de colagem o substrato acabou rompendo durante o teste. Como em ambos os produtos, EXP. 0002-C e Emulsão 053, ocorreu rompimento do substrato e não na área de colagem pode ser verificado que ambos os produtos atingiram resultados satisfatórios para este substrato.

## 4 Conclusão

A partir dos resultados apresentados pode-se dizer que foi possível a obtenção do polímero PVAc com uso do amido de milho modificado como emulsificante e com propriedades físico-químicas dentro dos padrões esperados para este tipo de adesivo. O



## 6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

experimento apresentou estabilidade durante o processo de polimerização e após pronto o produto, no ensaio de colagem ressalta-se os resultados para o substrato de MDF e verifica-se certa limitação para uso na colagem de substratos de Pinus.

Além disso, ressalta-se que o desenvolvimento de formulações com amido de milho desperta grande interesse, principalmente, pelo fato de ser um polímero natural e biodegradável.

### Referências

- ARENAS, M. Z. ANA. **Filme biodegradável à base de fécula de mandioca como potencial indicador de mudança de pH.** Tese de Mestrado em Engenharia, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.
- BRITO, G. F.; AGRAWAL, P; ARAUJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. **Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 6, 127-139, 2011.
- FABRÍCIO, F. ROSANE; MÄHLMANN, M. CLÁUDIA. **Desenvolvimento de adesivo à base de amido de milho e mandioca.** Revista Tecno-lógica, v.18, n.1, 1-12, 2014.
- HANNA, Lange. **Emulsion polymerization of vinyl acetate with renewable raw materials as protective colloids;** Degree Project in Coating Technology, Naka, Sweden, 2011.
- MARTINS, B. Andréa. **Efeito de ácidos carboxílicos em blendas de polipropileno e amido termoplástico;** Tese de Mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- MARTINS, B. Andréa; SANTANA. **Tecnologias de obtenção de polímeros biodegradáveis de fontes vegetais;** 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, Bento Gonçalves, 2014.
- PELISSARI, M. Franciele; MAHECHA, M. A. Margarida; SOBRAL, J. do A. Paulo; MENEGALLI, F. Cecilia. **Isolation and characterization of the flour and starch of plantain bananas (*Musa Paradisiaca*);** 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, Bento Gonçalves, 2014.