

DESENVOLVIMENTO DE ADESIVO À BASE DE AMIDO DE MILHO E DE MANDIOCA

Rosane Furtado Fabrício, Cláudia Mendes Mählmann

Química Industrial, Universidade de Santa Cruz do Sul, 051-37177300, Santa Cruz do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil.

Departamento de Química e Física, Universidade de Santa Cruz do Sul.

E-mail: rosane.fabricio@hotmail.com

Recebido em: 29/07/2013

Aceito em: 27/05/2014

RESUMO

Amidos de milho e de mandioca nativos foram modificados por oxidação e hidrólise ácida, visando desenvolvimento de adesivos para papel e papelão. A oxidação foi realizada com hipoclorito de sódio (NaOCl) em duas concentrações distintas de cloro ativo presente na solução de agente oxidante. Os produtos obtidos foram utilizados para a preparação de adesivos, comparados com adesivos produzidos com amidos de milho e mandioca sem modificação, e com adesivos comerciais à base de acetato de polivinila (PVA). Para a hidrólise ácida, foram utilizadas duas diferentes metodologias para modificação do amido de milho e de mandioca, ambas utilizando ácido fosfórico (H_3PO_4), para obtenção de dextrinas e posteriormente utilização na produção de adesivos comparando também aos adesivos comerciais de base petroquímica. Com as diferentes modificações (via oxidação e hidrólise ácida) dos amidos, obtiveram-se adesivos baseados em matérias-primas renováveis que aliam biodegradabilidade, baixo custo e disponibilidade.

Palavras-chave: Amido de milho. Amido de mandioca. Adesivo.

1 Introdução

Nas últimas décadas o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis vem crescendo impulsionado, principalmente, pela necessidade crescente do desenvolvimento sustentável, o desejo de reduzir a dependência de recursos não renováveis e a mudança nas políticas e atitudes na gestão de resíduos. A maioria dos polímeros biodegradáveis no mercado ou em desenvolvimento é baseada em matérias-primas renováveis, de origem agrícola ou florestal [1].

As inovações envolvendo esses polímeros, a preservação de matérias-primas à base de combustíveis fósseis, a biodegradabilidade, a redução no volume de lixo gerado e a sua compostagem no ciclo natural, a proteção do clima através da redução das emissões de dióxido de carbono, bem como as possibilidades de aplicação de recursos agrícolas para a produção desses materiais, são algumas das razões pelas quais esses materiais têm atraído inúmeras pesquisas no decorrer dos últimos anos, impulsionando o desenvolvimento econômico sustentável e de tecnologia ecologicamente correta [2,3].

A preocupação ambiental, a necessidade em reduzir a dependência do petróleo e o grande impacto causado pela geração de resíduos tem feito com que empresas busquem por matérias-primas menos nocivas ao meio ambiente e ao ser humano [4].

Os polímeros biodegradáveis são constituídos de materiais degradáveis através da ação de enzimas e /ou sofrem deterioração química associada com organismos vivos. Este fato se dá em dois passos: primeiramente ocorre a fragmentação dos polímeros em frações menores através da reação de oxidação, fotodegradação ou hidrólise, ou reações de degradações por microrganismos. Em seguida, ocorre a bioassimilação dos fragmentos de polímero por microrganismos e sua mineralização [2,4]. Essa biodegradação ocorre em condições definidas e dentro de um determinado tempo, gerando gás carbônico (CO_2), metano (CH_4), água, biomassa, matérias húmicas e outras substâncias naturais, fazendo com que os biopolímeros sejam reciclados naturalmente por processos biológicos [5]. A biodegradabilidade não depende somente da origem do polímero, mas também da sua estrutura química e as condições ambientais [4].

Atualmente vários polímeros biodegradáveis são combinados para melhorar o desempenho técnico dos produtos finais, seja para novas aplicações ou redução de custos [1]. Há diferentes famílias de polímeros de fontes renováveis, tais como polissacarídeos, proteínas e lignina. Os mais abundantes são os polissacarídeos, com estruturas e produtos diferentes, tais como celulose, quitina e amido [6]. A utilização de amidos, no desenvolvimento de termoplásticos, como fonte de matéria-prima renovável, tais como milho, batata, trigo, mandioca entre outros, tem despertado grande interesse devido à grande redução do

impacto ambiental que se pode alcançar devido à substituição de termoplásticos tradicionais e não biodegradáveis [1].

O amido é um dos mais estudados e promissores recursos agrícolas disponíveis, com ampla aplicação na área alimentícia, e recentemente, na elaboração de filmes plásticos e adesivos. Para melhorar as propriedades mecânicas ou para modificar a sua taxa de degradação, polímeros naturais são frequentemente modificados quimicamente [4].

Classificado como polímero semicristalino, o amido é composto por duas estruturas: amilose e amilopectina. A amilose, Figura 1, consiste em uma cadeia linear, composta tipicamente de até 3000 moléculas de glicose ligadas entre si principalmente por ligações α -1,4. A amilopectina, Figura 2, é um polímero ramificado com ligações α -1,4 que servem como a espinha dorsal e α -1,6 como pontes nos pontos de ramificação, é o principal componente macromolecular em grânulos de amido, compondo 65 a 80% do polímero [7,8].

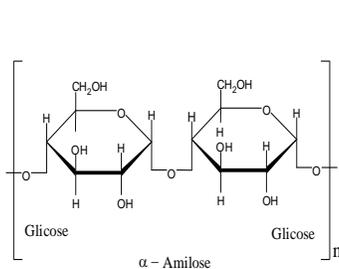


Figura 1 – Estrutura química da amilose.

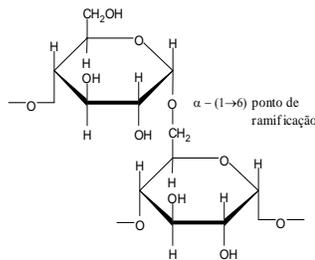


Figura 2 – Estrutura química da amilopectina.

Devido ao grande número de grupos hidroxilas presentes ao longo da cadeia molecular do amido, essas moléculas reagem facilmente com outras espécies proporcionando a formação de novos polímeros. Estas propriedades combinadas com a grande disponibilidade tornam o amido mais suscetível às modificações. Várias modificações químicas e físicas podem ser combinadas com uma variedade de tipos de amido para produzir adesivos de amido modificados com propriedades especiais [9].

Há um enorme mercado para esses amidos devido suas propriedades funcionais e valor agregado resultante destas modificações. Ao longo das últimas décadas, o amido tem sido modificado por vários métodos para conseguir funcionalidades adequadas às necessidades indústrias conforme sua aplicação. Basicamente, existem quatro grandes tipos de modificações: química (catiônica, ácida, por esterificação, oxidação e enxertia), enzimática, genética e física (tratamento por pressão-osmótica, congelamento e descongelamento múltiplo, tratamento térmico - dextrinas) [10].

As dextrinas são fabricadas por meio da torrefação do amido na presença de um catalisador ácido. Através de

tratamento com calor e ácido, as moléculas de amido são hidrolisadas em pequenos fragmentos e, em seguida esses fragmentos podem se agrupar formando estruturas ramificadas. A severidade do tratamento térmico e ácido determina o grau de solubilidade, que é a base para a classificação de dextrinas. Existem três tipos de dextrinas: dextrina branca, dextrina amarela e goma britânica. As diferenças são determinadas pelo tempo de torrefação, da temperatura e quantidade de catalisador. As dextrinas encontram grande aplicação na produção de adesivos para embalagens de papel e papelão [11].

A oxidação química como forma de modificação do amido, é bastante utilizada na obtenção de amidos modificados com baixa viscosidade, alta concentração de sólidos, boa transparência, e resistência à retrogradação [12]. São obtidos por tratamento do grânulo de amido em suspensões com agentes oxidantes como hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, ácido periódico [13], hipoclorito de cálcio, permanganato, persulfato e mais recentemente com ozônio.

Atualmente, a oxidação com hipoclorito é o método mais comum para a produção de amidos oxidados em escala industrial. A reação de oxidação é geralmente realizada com soluções alcalinas leves a moderadas, de modo a favorecer a produção de grupos carboxila na molécula, resultando na presença de cargas negativas e aumentando a repulsão entre as cadeias, reduzindo assim a retrogradação. Grupos hidroxila, principalmente em C-2, C-3 e C-6 são facilmente oxidados a grupos carboxila e carbonila [7,12].

O amido oxidado apresenta excelentes propriedades de formação de película, podendo melhorar a capacidade de impressão de papel, e processos de acabamento (engomagem) nas indústrias têxteis [7].

Adesivos obtidos a partir do amido proporcionam boa aderência ao papel e madeira devido à sua origem celulósica. Os adesivos de amido têm excelente resistência ao calor, baixo custo, qualidade estável, boa adesão à celulose e demais substratos porosos, além de serem atóxicos e biodegradáveis. Estes adesivos são bastante utilizados na produção de caixas de papelão, sacos de papel, pastas suspensas, papel de parede, cigarros, rotulagem em garrafas, envelopes, encadernação e demais embalagens de papel que requeiram algum tipo de colagem [9].

Grande parte dos adesivos disponíveis no mercado é proveniente de matérias-primas não renováveis, possui compostos orgânicos voláteis em sua composição, apresenta certo grau de toxicidade, custo elevado e não é biodegradável.

Neste contexto este trabalho teve como objetivo desenvolver adesivos à base de amido de milho e de mandioca, matérias-primas provenientes de fontes renováveis que aliam

biodegradabilidade, baixo custo e grande disponibilidade, para aplicação em papel e papelão.

2 Metodologia

2.1 Materiais e Reagentes

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os reagentes e matérias primas: amido de milho nativo e de mandioca, ácido fosfórico (Nuclear), fosfato de cálcio tribásico (Synth), Brometo de Potássio Espectroscópico (Vetec), hipoclorito de sódio 13% e conservante Benzoisotiazolinona (cedido pela empresa Ipel).

2.2 Instrumentação

Foram utilizados os equipamentos que seguem: balança analítica (Quimis), chapa de aquecimento (Quimis), agitador mecânico de bancada (modelo TE-039, Tecnal), espectrofotômetro no infravermelho (PerkinElmer Spectrum 400), espectrofotômetro UV-Vis (Genesys 10s da Thermo Scientific), máquina Universal de Ensaio Mecânicos (EMIC DL 10000), pHmetro (Quimis), balança para determinação de umidade modelo OHAUS MB200 (Tecnal) e bomba a vácuo (marca Tecnal).

2.3 Métodos

Para o desenvolvimento dos adesivos foram realizados dois métodos distintos de modificação do amido, oxidação, realizada com 5 e 7% de cloro ativo e produção de dextrina, subdividida em duas metodologias, e também a produção de adesivo com amido sem modificação.

2.3.1 Obtenção dos adesivos

2.3.1.1 Adesivo com amido milho/mandioca sem modificação

Em um balão (250 mL) foram adicionados 10g de amido milho/mandioca e 90 mL de água deionizada. Essa suspensão foi misturada por agitação mecânica a 90°C por 15 min. Ao atingir a temperatura ambiente foi adicionado 0,4g de conservante.

2.3.1.2 Obtenção da dextrina e produção do adesivo

Para a obtenção de uma dextrina na metodologia 1 procedeu-se da seguinte forma: foram pesados 40g de amido milho/mandioca em um pirex, sobre o amido foi adicionado com conta gotas 11 mL de uma solução 0,055 mol L⁻¹ de ácido

fosfórico. Essa mistura foi aquecida à 115°C durante 1 hora para a total secagem e quebra das moléculas do amido, com a formação da dextrina. Após esse procedimento determinou-se o teor de umidade.

Para a obtenção do adesivo foi adicionado a um balão (250 mL) 150 mL de solução 0,5% Ca₅(OH)(PO₄)₃, 10g de dextrina de amido milho/mandioca com teor de umidade de 7,2% e 5,9%, respectivamente. Essa suspensão foi agitada em agitador mecânico a 120°C durante uma hora. Após esse período o adesivo foi resfriado até temperatura ambiente e acrescentado 0,75g de conservante [14].

Na metodologia 2, realizou-se inicialmente o preparo de uma suspensão composta por 50g de amido, 50 mL de água deionizada e ácido fosfórico. Foi realizada a secagem dessa suspensão e a torrefação do amido por 2 h. Após mediu-se o teor de umidade.

O adesivo foi obtido através da dispersão mecânica a 110°C por 15 minutos, de 12g de dextrina em 26 mL de água deionizada. Ao atingir a temperatura ambiente, foi adicionado 0,2g de conservante [11].

2.3.1.3 Oxidação do amido de milho e mandioca e obtenção do adesivo

Em um balão de fundo chato (500mL) foram adicionados 35g de amido milho/mandioca e 65mL de uma solução de NaOCl 5% ou 7% de cloro ativo. Em seguida o pH da suspensão foi verificado, 11,3 e 10,7 (amido de mandioca) e 11,1 e 10,9 (amido milho), respectivamente ao teor de cloro ativo. Essa suspensão foi misturada em agitador magnético à temperatura ambiente, até alcançar o de pH, 4,6 e 3,2 (amido de mandioca) e de 5,6 e 4,2 (amido milho), respectivamente. Foi realizada filtração a vácuo e, para o caso do NaOCl 5% lavagem do produto com água deionizada para remover as impurezas, até neutralização. Após o amido foi seco à temperatura ambiente [14].

Os adesivos foram obtidos por meio de uma suspensão de 15g de amido milho/mandioca oxidado com NaOCl 5% e 7% em 35 mL de água deionizada adicionados em um balão (250 mL) e disperso por agitação mecânica, em banho de silicone a 110°C durante 15 min. Em seguida o adesivo foi resfriado até atingir 25°C, e então foi adicionado 0,2g de conservante.

2.3.2 Caracterização dos amidos nativos e modificados

2.3.2.1 Claridade de pasta

Para a determinação da claridade de pasta foram produzidas suspensões de amido milho/mandioca (1% p/v) em 10

mL de água. A suspensão foi aquecida a 100 °C, em banho Maria, durante 30 min, com agitação das amostras a cada 5 min. Após o resfriamento das soluções, à temperatura ambiente, foi determinada a claridade de pasta por transmitância (%T) a 650 nm em espectrofotômetro UV-Vis (Genesys 10s da Thermo Scientific) [15].

2.3.2.2 Espectroscopia FT-IR

As análises espectroscópicas dos amidos de milho e mandioca, nativos e modificados foram realizadas em um espectrofotômetro no infravermelho PerkinElmer Spectrum 400 com Transformada de Fourier (FT-IR) por Refletância Difusa (DRIFTS) em KBr, segundo norma ASTM E 1252, com faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} e processados como o software OMNIC E.S.P. versão 4.1. Foram realizados um espectro por amostra, sendo estes adquiridos com 32 varreduras com resolução 4 cm^{-1} .

2.3.2.3 Análise multivariada

A análise multivariada dos dados foi desenvolvida através do programa computacional Pirouette® versão 3.11 (Infometrix, EUA), visando discriminar os amidos nativos e modificados através do emprego da análise de componentes principais (PCA) e análise de agrupamento hierárquico (HCA). A PCA é um método que projeta dados n-dimensionais em um espaço de baixa dimensão, entre cada linha da matriz (amostra), empregando o conceito de ordenação e definindo a estrutura dos dados através de gráficos de escores e loadings, sendo que, seus eixos são componentes principais (PCs) nos quais são projetados os dados. Os *scores* fornecem a composição das PCs em relação às amostras, enquanto os *loadings* fornecem essa mesma composição em relação às variáveis. Com uma análise conjunta dos escores e dos loadings é possível estimar a influência das variáveis nas amostras. Já a análise de agrupamento hierárquico tem por finalidade verificar a semelhança entre as linhas (amostras) de uma matriz de dados (espectros), calculando-se a distância no espaço n-dimensional, onde a distância entre os pontos (amostras ou variáveis) reflete a similaridade de suas propriedades, seus resultados são apresentados na forma de dendrogramas [16, 20].

As análises dos amidos realizadas por espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) foram associadas à quimiometria para a caracterização das diferenças estruturais nos amidos de milho e mandioca nativos e modificados. A análise de componentes principais (PCA) foi realizada com os dados autoescalados, considerando-se a transformação de primeira derivada dos espectros. O dendrograma da análise por agrupamento hierárquico (HCA) foi

construído com pré-processamento centrado na média com transformação da primeira derivada e SNV, distância euclidiana e conexão incremental.

Para a realização deste tratamento de dados foram utilizadas as regiões que apresentaram melhores resultados. As análises de PCA e HCA foram realizadas sobre as regiões espectrais compreendidas entre: 1001 a 2946 cm^{-1} .

2.3.3 Caracterização dos adesivos obtidos

Foram analisados os adesivos desenvolvidos e adesivos comerciais denominados de Cola comercial madeira e Cola comercial papel, no intuito de comparação de resultados.

2.3.3.1 Viscosidade

A viscosidade de cada adesivo foi verificada em um viscosímetro Brookfield, modelo LV-DV-E, em triplicata à temperatura ambiente.

2.3.3.2 Teor de sólidos

O teor de sólidos é definido como a quantidade de sólidos contida no adesivo. O adesivo é composto por sólidos e água e ao realizar a colagem a água evapora, ocorrendo a “cura” do adesivo, formando uma linha de cola que é responsável pela ligação entre os substratos papel – linha de cola – papel. Este parâmetro quantifica efetivamente quanto do adesivo fica para formar a linha de cola [17]. Então, quanto menor o teor de sólidos, menor será o poder de colagem do adesivo.

Para a determinação do teor de sólidos contido em cada amostra foi pesado um grama do adesivo, em triplicata, e levado à estufa (Quimis) modelo Q – 314M222, à 150°C durante 20 min.

2.3.3.3 Ensaio de tração

Os ensaios de resistência ao cisalhamento dos adesivos em substrato de madeira foram analisados em uma máquina Universal de Ensaios Mecânicos EMIC DL 10000, baseando-se na norma ASTM C794-10 com célula de carga de 500 Kgf e velocidade do ensaio de 5 mm/min. Uma camada de adesivo, de cerca de 60 mg, foi aplicada em um corpo de prova em uma área de contato de 200 mm^2 , em seguida foi unido a outro corpo de prova sem adesivo. Os ensaios foram realizados 24 h e 72h após a confecção dos corpos de prova. Para a realização dos ensaios dos adesivos em papel tipo cartona o procedimento adotado foi baseado na norma ASTM C794-10, onde foi aplicada uma

camada do adesivo de cerca de 40 mg em uma área de contato de 200 mm². Os ensaios foram realizados 72 horas após a confecção dos corpos de prova. As imagens do ensaio de resistência são mostradas na Figura 3 e Figura 4.



Figura 3 - Ensaio de tração em corpos de prova de madeira.



Figura 4 - Ensaio de tração em corpos de prova de papel.

3 Resultados e discussões

As diferentes amostras obtidas de amido e seus respectivos adesivos foram identificados pelas siglas apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Relação dos amidos nativos e modificados e suas siglas.

Amidos	Siglas utilizadas
Amido milho nativo sem modificação	PADRÃO MI.
Amido milho oxidado NaOCl 5%	OXI. MI. 5%
Amido milho oxidado NaOCl 7%	OXI. MI. 7%
Dextrina milho – metodologia 1	MI. MET 1
Dextrina milho – metodologia 2	MI. MET 2
Amido mandioca nativo sem modificação	PADRÃO MA.
Amido mandioca oxidado NaOCl 5%	OXI. MA. 5%
Amido mandioca oxidado NaOCl 7%	OXI. MA. 7%
Dextrina mandioca – metodologia 1	MA. MET 1
Dextrina mandioca – metodologia 2	MA. MET 2

3.1 Claridade de pasta

A Tabela 2 apresenta os resultados de claridade de pasta dos amidos nativos e modificados, sendo que quanto maior a transmitância medida maior a transparência.

Tabela 2 – Claridade de pasta dos amidos nativos e modificados.

Amostras	Claridade de pasta (%T)
PADRÃO MI.	1,20
OXI. MI. 5%	80,73 ± 0,40
OXI. MI. 7%	87,93 ± 0,32
MI. MET 1	13,9 ± 0,26
MI. MET 2	4,46 ± 0,17
PADRÃO MA.	26,26 ± 0,12
OXI. MA. 5%	97,96 ± 0,57
OXI. MA. 7%	98,06 ± 0,61
MA. MET 1	15,43 ± 0,15
MI. MET 2	63,9 ± 0,26

* cada valor representa a média e desvio entre três determinações

Os valores obtidos para a transmitância de amidos nativos foi de 1,20% para amido de milho, e 26,26% para o amido de mandioca. Estes valores podem ser explicados de acordo com o teor de amilose contido no amido milho (24,5%), resultando uma pasta mais opaca em relação ao de mandioca, que contém apenas 18,6% de amilose [18].

Processos de quebra das ligações de hidrogênio nos grânulos de amido, hidrólise, assim como a oxidação com hipoclorito de sódio proporcionam pastas mais claras, e consequentemente maior valor de transmitância [19].

As dextrinas MI. MET 1 e MA. MET 1 apresentaram transmitância de 13,9% e 15,43%, respectivamente. A amostra MA. MET 1, apresentou menor índice de transmitância em relação ao amido de mandioca sem modificação (26,26%). Já as dextrinas produzidas com a metodologia 2, resultaram em 63,9% para o MA. MET 2 e 4,46% para o MI. MET 2, demonstrando que houve quebra de ligações entre as moléculas de amido, pois apresentaram maiores índices de claridade de pasta em relação a seus respectivos amidos nativos.

As amostras OXI. MI. 5%, OXI. MI. 7%, OXI. MA. 5% e OXI. MA. 7% apresentaram pastas com altos valores de transmitâncias podendo ser consideradas transparentes, isto aconteceu devido à conversão de grupos hidroxilas em grupos carboxila nas moléculas de amilose [16]. Pode-se observar ainda, a confirmação de que a oxidação com 7% de cloro ativo proporcionou maior conversão dos grupos hidroxila em carboxila.

3.2 Espectroscopia FT-IR

Na Figura 5 são apresentados os espectros do amido de milho sem modificação em comparação às amostras oxidadas OXI. MI. 5% e OXI. MI. 7%.

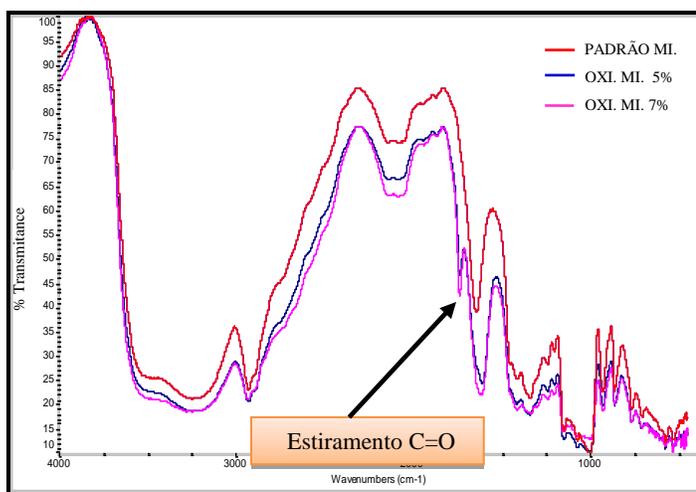


Figura 5 – Espectros FTIR do amido de milho sem modificação e os testes que sofreram oxidação.

Conforme pode ser observado na região próxima a 1.730 cm^{-1} há a presença de um pico que pode ser atribuído à presença de grupamentos carbonila/carboxila (C=O) em ambas as amostras, que não existem no amido nativo. Esse pico é característico da oxidação com hipoclorito de sódio, que introduz no amido, preferencialmente, radicais carboxila e uma pequena quantidade de radicais carbonila [14].

O pico característico de carbonila/carboxila apresentado na Figura 5 também pode ser observado na Figura 6, espectro das amostras de amido de mandioca sem modificação e modificado por oxidação, OXI. MA. 5% e OXI. MA. 7%.

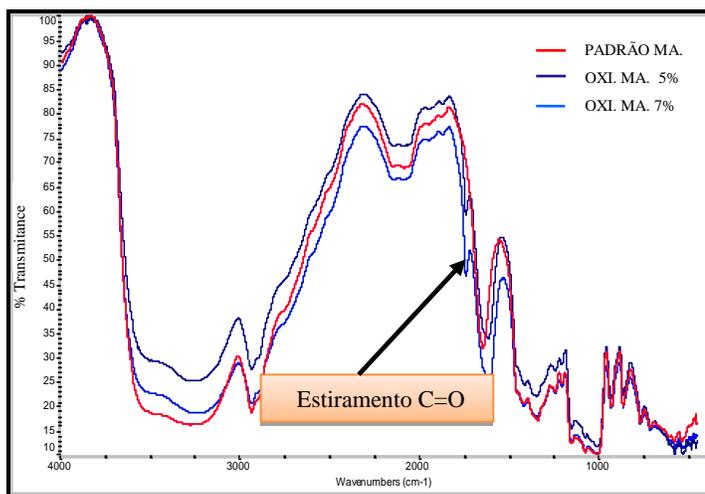


Figura 6 – Espectros FTIR do amido de mandioca sem modificação e os testes que sofreram oxidação.

Na Figura 7 estão apresentados os espectros referentes ao amido de milho sem modificação e as dextrinas de milho.

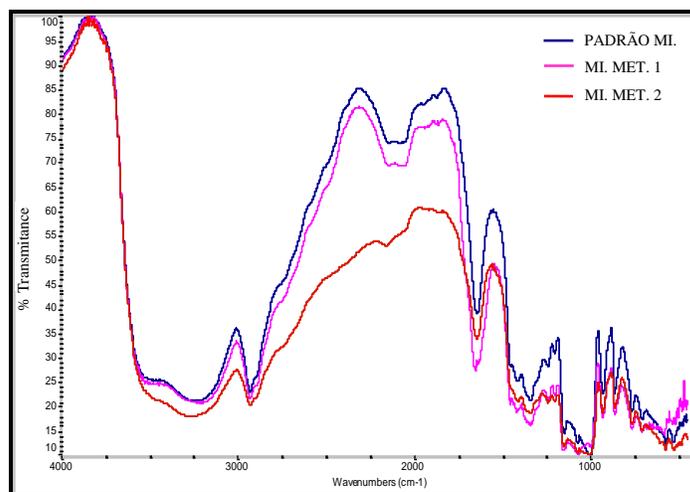


Figura 7 – Espectros FTIR do amido de milho sem modificação e os testes de dextrinas.

Verificou-se que a amostra MI. MET. 1 não apresentou diferença em relação ao espectro do amido de milho sem modificação. Já a amostra MI. MET. 2 apresentou modificação do espectro na região de $2700\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$, evidenciando a possível presença de íons fosfato, proveniente do catalisador, pois o mesmo não foi removido do produto final.

Na Figura 8 são apresentados os espectros do amido de mandioca sem modificação e das dextrinas.

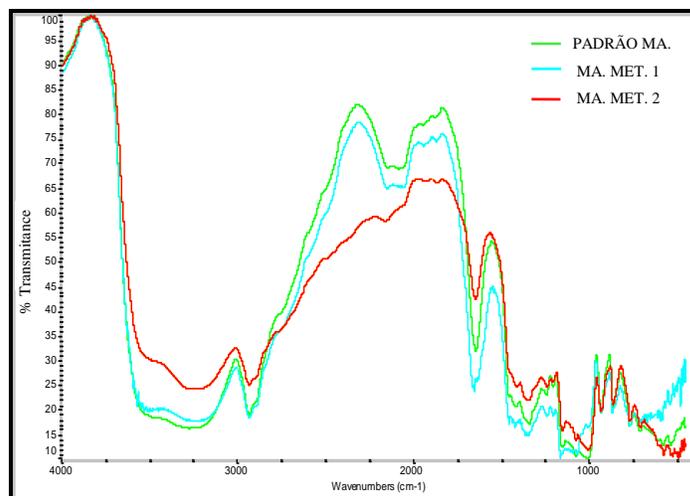


Figura 8 – Espectros FTIR do amido de mandioca sem modificação e os testes de dextrinas.

Semelhante ao ocorrido com a dextrina de amido de milho obtida da metodologia 1, a amostra MA. MET.1 também não apresentou variação significativa em seu espectro, apenas na amostra MA. MET. 2 pode ser observada modificação do espectro na região de $2700\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$, evidenciando a possibilidade de ser a presença do catalisador.

3.3 Análise multivariada

Na Figura 9 é apresentada a região que foi considerada para este tratamento de dados, destacada em fundo branco.

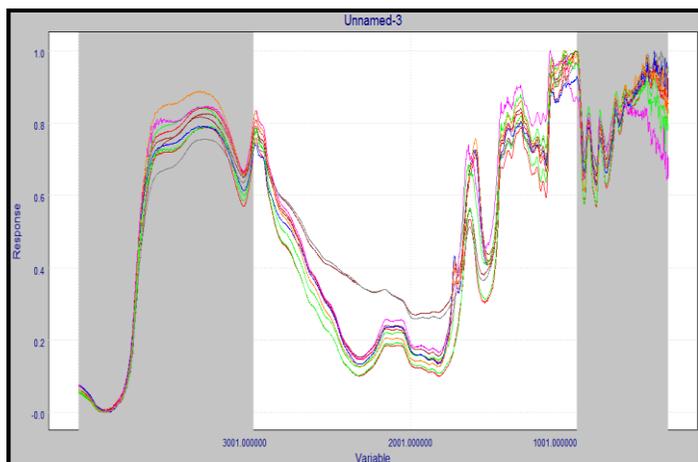


Figura 9 – Regiões espectrais empregadas na análise multivariada dos dados FTIR.

Conforme pode ser observado na Figura 10, houve boa separação das amostras de amidos de milho e mandioca nativa em relação às respectivas amostras de dextrina e amidos oxidados.

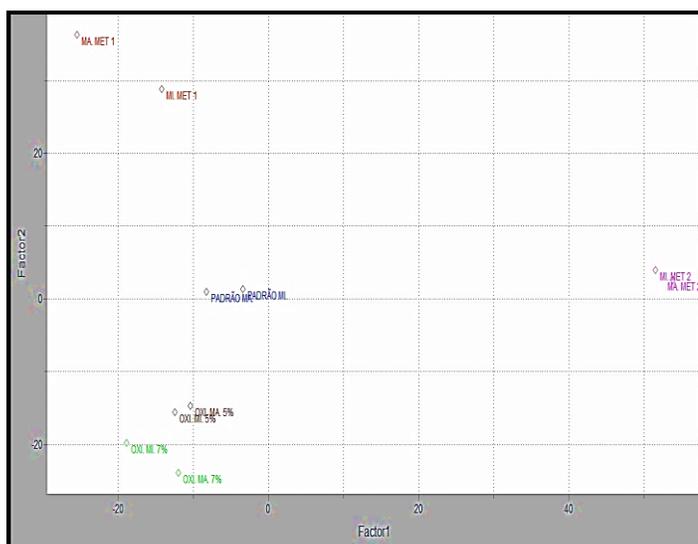


Figura 10 – PCA obtido a partir dos espectros de amido de milho e mandioca nativos e modificados.

A análise de componentes principais mostrou que 61,9% da informação apresentada nos dados obtidos por espectroscopia pode ser representado em duas componentes principais, conforme Figura 10, que apresenta o gráfico dos escores da componente principal 1 (CP1) versus componente principal 2 (CP2). A CP1 separa as amostras PADRÃO MA. e PADRÃO MI., as amostras oxidadas e as dextrinas MI. MET. 1e MA. MET. 1 das dextrinas obtidas através da metodologia 2, MI. MET. 2 e MA. MET. 2. A CP1 também teve influência na separação das amostras OXI. MI. 7% e OXI. MA. 7%, essa diferença pode ter ocorrido devido há alguma variação no momento da modificação, já que se fosse devido ao tipo de amido, essa diferença deveria ter sido observada na separação das amostras OXI. MI. 5% e OXI. MA. 5%. Já a CP2 separa as amostras oxidadas dos padrões e das amostras MI. MET. 1 e MA. MET. 1. Dentro do grupo das amostras oxidadas houve maior separação devido a concentração do oxidante, 5 e 7% , com pouca influência do tipo de amido. De acordo com a análise por componentes principais pode-se observar que as dextrinas obtidas da metodologia 1 ficaram bem distantes dos seus respectivos padrões, evidenciando que esta metodologia realizou alguma modificação na estrutura dos amidos de milho e mandioca, apesar dos espectros dessas amostras não terem demonstrado isso. Também ficaram bem distantes das amostras MI. MET. 2 e MA. MET. 2, demonstrando que as duas metodologias para obtenção de dextrina realizaram modificações de maneira bem distintas.

O dendrograma obtido pelo HCA, apresentado na Figura 11, demonstra boa discriminação para todas as amostras, agrupando-as de acordo com a similaridade e características químicas de cada grupo.

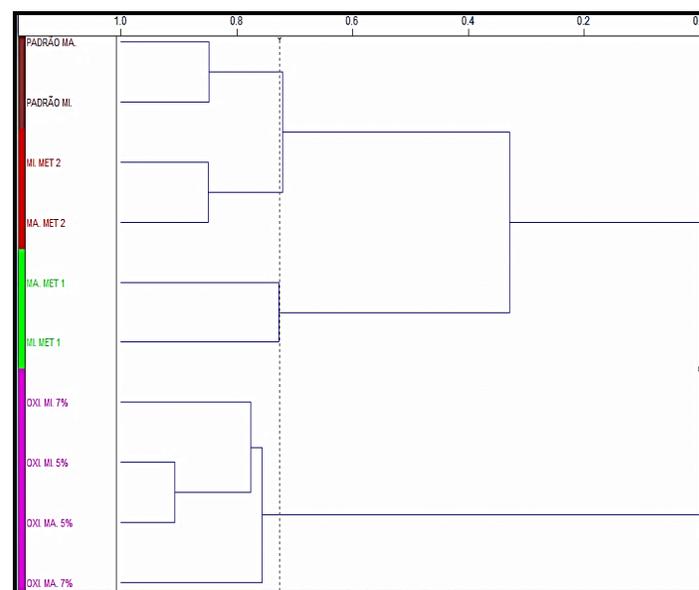


Figura 11 – Dendrograma obtido a partir dos espectros FTIR de amido de milho e mandioca nativos e modificados.

Através do dendograma pode-se visualizar a formação de dois grupos distintos, um formado pelas amostras oxidadas de milho e mandioca, OXI. MI. 5%, OXI. MI. 7%, OXI. MA. 5% e OXI. MA. 7%, com similaridade em torno de 90% para as amostras oxidadas a 5% de cloro ativo e aproximadamente 75% para as amostras oxidadas com 7% de cloro ativo. Da mesma forma que na análise por componentes principais, a similaridade ficou agrupada devido à concentração do oxidante e não ao tipo do amido. O outro grupo formado mostra a semelhança entre os padrões de amido, PADRÃO MA. e PADRÃO MI., com aproximadamente 85%. A similaridade das amostras MA. MET. 2 e MI. MET. 2 também ficou em torno de 85%, e as amostras MA. MET. 1 e MI. MET. 1 apresentaram 75%.

3.4 Viscosidade dos adesivos obtidos

A Tabela 3 apresenta os valores de viscosidade obtidos para os adesivos de amidos nativos e modificados, e duas amostras de adesivos comerciais, um indicado para madeira e outro para papel.

Tabela 3 – Relação das viscosidades das amostras de adesivos.

Amostras	Viscosidade (cP)
PADRÃO MI.	3360
OXI. MI. 5%	69928
OXI. MI. 7%	42450
MI. MET. 1	850
MI. MET. 2	9470
PADRÃO MA.	65200
OXI. MA. 5%	4390
OXI. MA. 7%	206
MA. MET. 1	718
MA. MET. 2	10200
Cola comercial madeira	5568
Cola comercial papel	44000

O adesivo produzido com o amido de mandioca nativo, apresentou alta viscosidade (65200cP) comparado com as respectivas amostras produzidas com amido oxidado OXI. MA. 7%, com viscosidade de 4390 cP e OXI. MA. 5% com apenas 206 cP, isto se deve ao maior o grau de oxidação do amido, proporcionando pastas mais fluídas devido ao maior teor de carboxila [16]. Já o adesivo de amido de milho nativo apresentou viscosidade inferior às amostras de adesivo com amido de milho oxidado, apenas 3360 cP. A amostra OXI. MI. 5% atingiu 69928 cP e o OXI. MI. 7% 42450 cP. Da mesma forma que as amostras com amido de mandioca oxidada, as de milho também apresentaram menor viscosidade com o aumento do teor do

oxidante. Como a viscosidade dos adesivos não foi verificada imediatamente após sua confecção, pode ter ocorrido retrogradação do amido na amostra PADRÃO MI., fato que normalmente ocorre em pastas que utilizam amidos nativos, principalmente com amido de milho, que possui maior teor de amilose, já que a retrogradação envolve a associação intermolecular da amilose. Este processo ocorre quando as moléculas de amido gelatinizado começam a se reassociar em uma estrutura ordenada, que em condições favoráveis, surge uma estrutura cristalina forçando a água a sair do sistema. Essa expulsão da água da rede do gel é denominada de sinérese [16]. Como esse fato ocorre após a gelatinização do amido, a água que vai formando acaba se misturando ao gel formado diminuindo sua viscosidade.

As amostras de adesivos obtidos através das dextrinas mantiveram suas viscosidades com valores próximos de acordo com a metodologia utilizada, variando pouco devido ao tipo de amido. As amostras produzidas com MI. MET. 1 e MA. MET. 1 apresentaram baixas viscosidades. A metodologia 2 utilizada na produção da amostra MA. MET. 2 ficou com 10200 cP e o MI. MET. 2 com 9470 cP. Estes dois últimos apresentaram viscosidade boa, comprovada pela facilidade de espalhamento no momento da aplicação do adesivo sobre os corpos de prova para os ensaios de tração.

O adesivo comercial com aplicação em madeira apresentou viscosidade de 5568cP e a cola comercial para colagens em papel ficou com 44000cP, sendo que a fluidez das colas à base de acetato de polivinila são mais fluídas, apresentando reologia diferente dos adesivos à base de amido. Estes últimos não necessitam de viscosidades tão altas para apresentarem bom espalhamento do adesivo no substrato.

3.5 Teor de sólidos dos adesivos obtidos

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos para o teor de sólidos das amostras de adesivos.

Verificou-se que as amostras MI. MET. 1 e MA. MET. 1 apresentaram os menores teores de sólidos, 7,33 e 8,0%, respectivamente, isto se deve à metodologia seguida, que utilizou baixa quantidade de amido. Os adesivos produzidos com amido de milho e mandioca sem modificação também apresentaram baixo teor de sólidos, 11,33 e 10,33%. Já as amostras de adesivos produzidos com amido oxidado, OXI. MI. 5%, OXI. MI. 7%, OXI. MA. 5% e OXI. MA. 7% apresentaram bons teores de sólidos, os quais realizam bom desempenho de colagem. O melhor desempenho está nas amostras MA. MET. 2 e MI. MET. 2, os quais apresentam excelentes teores de sólidos, 47 e 45% respectivamente. Já o adesivo comercial para madeira teve 30,66% de teor de sólidos e a cola comercial para colagens em papel apresentou 23%.

Tabela 4 – Teor de sólidos das amostras de adesivos.

Amostras	Teor de Sólidos (%)
PADRÃO MI.	11,33
OXI. MI. 5%	28,33
OXI. MI. 7%	26,33
MI. MET. 1	7,33
MI. MET. 2	45,0
PADRÃO MA.	10,33
OXI. MA. 5%	27,0
OXI. MA. 7%	24,66
MA. MET. 1	8,0
MA. MET. 2	47,0
Cola comercial madeira	30,66
Cola comercial papel	23,0

Verificou-se que as amostras MI. MET. 1 e MA. MET. 1 apresentaram os menores teores de sólidos, 7,33 e 8,0%, respectivamente, isto se deve à metodologia seguida, que utilizou baixa quantidade de amido. Os adesivos produzidos com amido de milho e mandioca sem modificação também apresentaram baixo teor de sólidos, 11,33 e 10,33%. Já as amostras de adesivos produzidos com amido oxidado, OXI. MI. 5%, OXI. MI. 7%, OXI. MA. 5% e OXI. MA. 7% apresentaram bons teores de sólidos, os quais realizam bom desempenho de colagem. O melhor desempenho está nas amostras MA. MET. 2 e MI. MET. 2, os quais apresentam excelentes teores de sólidos, 47 e 45% respectivamente. Já o adesivo comercial para madeira teve 30,66% de teor de sólidos e a cola comercial para colagens em papel apresentou 23%.

3.6 Ensaio de tração dos adesivos obtidos

Os resultados obtidos pelo ensaio de tração dos corpos de prova de madeira são apresentados nas Figuras 12 e 13, e para a resistência mecânica do material (tensão na força máxima) e para o módulo de elasticidade, respectivamente.

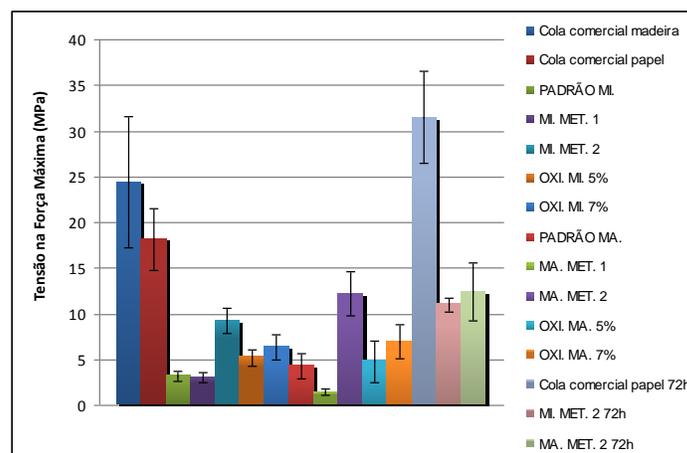


Figura 12 – Resultados de tensão na força máxima dos adesivos após 24 e 72 horas da aplicação em corpos de prova de madeira.

Considerando os adesivos baseados em amido de milho não observou-se aumento de resistência mecânica para a amostra modificada pela metodologia 1, sendo que para os demais casos de modificação houve incremento desta propriedade, mais significativa para a amostra modificada pela metodologia 2. Para o caso dos adesivos de amido de mandioca verificou-se comportamento similar, sendo que para o adesivo desenvolvido pela metodologia 1 ocorreu diminuição de resistência em relação à amostra padrão. Assim, dentre as amostras produzidas com os amidos nativos e modificados, a MI. MET. 2 e MA. MET. 2 foram as que apresentaram a melhor resistência mecânica. As colas comerciais foram as que apresentaram melhor desempenho neste parâmetro de ensaio em substrato de madeira. Como as amostras MI. MET. 2 e MA. MET. 2 apresentaram melhor desempenho, foram realizados novos ensaios com corpos de prova após 72 horas da aplicação desses adesivos, sendo os resultados comparados à cola comercial para papel. Pode-se observar que o maior tempo de cura do adesivo não interferiu significativamente na resistência à tensão dos adesivos produzidos com amido, já a amostra comercial apresentou grande aumento da sua resistência após as 72 horas de cura. Isto evidencia que os adesivos desenvolvidos a partir de amido, curaram em menores tempos, favorecendo sua aplicação em colagens rápidas.

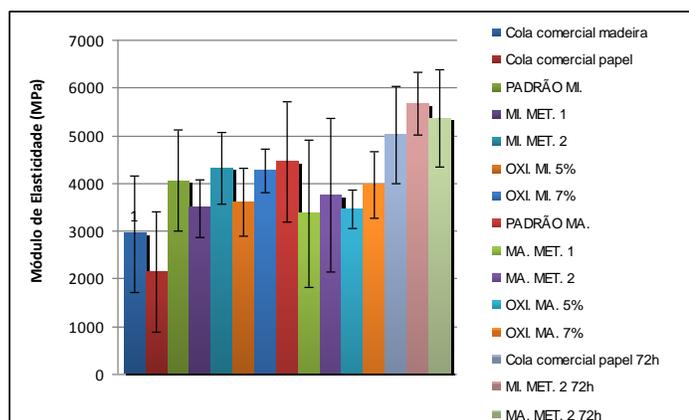


Figura 13 – Resultados do ensaio de tração para o parâmetro de módulo de elasticidade dos adesivos após 24 e 72 horas da aplicação em corpos de prova em madeira.

As amostras desenvolvidas com amido apresentaram módulo de elasticidade maior que os adesivos comerciais. Pode-se observar que tanto as amostras com 5% de oxidação quanto as amostras produzidas pela metodologia 1 apresentaram rigidez inferior aos demais adesivos de amido. Os corpos de prova testados após 72 horas da aplicação do adesivo, MI. MET. 2, MA. MET. 2 e cola comercial, para papel apresentaram módulo de elasticidade superior às amostras testadas com 24 horas da aplicação. Indicando que o maior tempo de cura do adesivo aumenta a rigidez do material, bem como sua fragilidade.

Os ensaios de tração com corpos de prova de papel foram realizados para os parâmetros de resistência mecânica do material (tensão na força máxima) e módulo de elasticidade, sendo que os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 14 e 15, respectivamente.

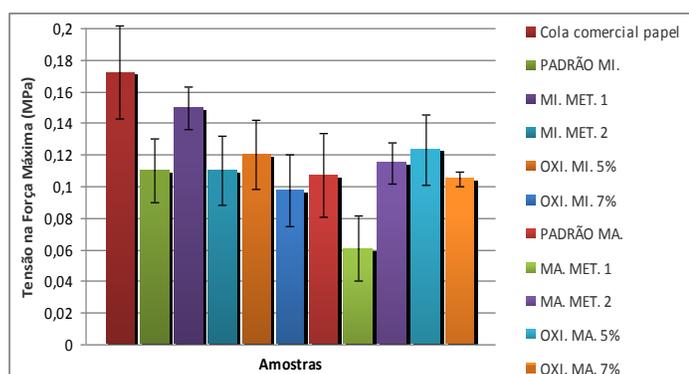


Figura 14 – Resultados de tensão na força máxima dos adesivos em corpos de prova de papel.

As amostras de adesivos à base de amido apresentaram comportamentos semelhantes entre si em relação à resistência

mecânica, destacando-se a amostra MI. MET. 1 que apresentou maior resistência em relação às demais, alcançando resultados próximos à cola comercial. O menor resultado para a resistência à tração ficou com a amostra do adesivo MA. MET. 1.

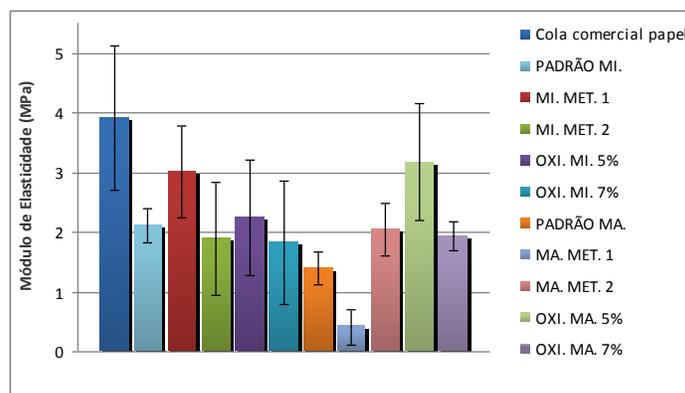


Figura 15 - Resultados do ensaio de tração em corpos de papel para o parâmetro de módulo de elasticidade dos adesivos.

Semelhante aos resultados para os ensaios de tensão na força máxima, a amostra MA. MET. 1 apresentou o menor módulo de elasticidade, e MI. MET. 1 e OXI. MA. 5% apresentaram maior rigidez em relação às demais colas de amido, ficando próximas ao valor apresentado pela cola comercial.

4 Conclusões

Os amidos de milho e mandioca oxidados apresentaram os maiores índices de claridade de pasta em relação às dextrinas e os padrões sem modificação. O estudo indicou que é possível diferenciar amidos oxidados e dextrinas obtidos a partir de amido de milho e mandioca nativos através da espectroscopia no infravermelho médio associada à análise de componentes principais (PCA) e análise de agrupamento hierárquico (HCA), podendo ser evidenciado a proximidade das amostras conforme cada método de modificação ou a ausência da mesma, permitindo ainda, evidenciar as regiões nas quais ocorreram alterações em sua estrutura, como no caso do método da oxidação dos amidos, no qual, ocorre a inserção de um grupamento C=O, observado na região próxima a 1.730 cm^{-1} .

A análise de viscosidade e o teor de sólidos dos adesivos apontaram as amostras MA. MET. 2 e o MI. MET. 2 como sendo as mais adequadas para um bom desempenho de colagem, o que foi confirmado através dos resultados dos ensaios de tração.

Atualmente é possível observar um grande avanço da indústria quanto à conscientização e necessidade de se buscar diferentes tecnologias de fontes renováveis, com características

biodegradáveis aliadas à grande disponibilidade. Dentro deste contexto, com o presente trabalho foram desenvolvidos adesivos com bom desempenho de colagem em papel, quando comparados ao adesivo comercial à base de PVA, para isto ficou evidenciado a importância da modificação dos amidos de milho e mandioca, sendo que ambos os amidos são interessantes para esta finalidade.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos colegas Alex Ketzer e Fernanda Carla Bock pelo auxílio na realização e caracterização de algumas análises e a empresa Mercur S.A. pela disponibilidade de tempo e algumas matérias-primas para a realização do trabalho.

DEVELOPMENT OF ADHESIVE TO THE BASIS OF CORN AND CASSAVA STARCH

ABSTRACT: Corn and native cassava starch were modified by oxidation and acid hydrolysis, aiming to develop paper and paperboard stickers. The oxidation was made with Sodium hypochlorite (NaOCl) in two distinct concentrations of active chloride which is present on oxidizing agent solution. The synthesis resulting products were used to make stickers and they were compared to corn and cassava starch based stickers without any modification, as well as commercial stickers based on polyvinyl acetate (PVA). Two different methodologies were tested using acid hydrolysis to modify corn and cassava starch, both using phosphoric acid (H₃PO₄) in order to obtain dextrin and subsequently use it in the production of stickers and also comparing them to petrochemical-based commercial stickers. Considering the different starch modifications methods (oxidation and acid hydrolysis), stickers based on renewable raw material were obtained, which combine biodegradability, low costs and availability.

Keywords: Corn starch. Cassava starch. Sticker.

Referências

[1] MURPHY, Richard. Biodegradable Polymers and Sustainability: insights from Life Cycle Assessment. Imperial College London, and Ian Bartle, on Behalf of the National Non-Food Crops Centre, London, 2004.

[2] HINRICHSEN, G., MISRAA, M., MOHANTYA, A. K. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecular Materials and Engineering*, n.276/277, p.1-24, March 2000.

[3] LÖRCKS, Jürgen. Properties and applications of compostable starch-based plastic material. *BIOTEC*. Blinder Weg 30, D-46446 Emmerich, Germany, p. 245-249, August 1997.

[4] VROMAN, I., TIGHZERT. Biodegradable Polymers. *Materials*, n.2, p.307-344, France, April 2009.

[5] GROSS, R.A., KALRA, B. Biodegradable Polymers for the Environment. *Science*, v.297, p.803-807, August 2002.

[6] AVÉROUS, Luc; HALLEY, Peter J. Biocomposites based on plasticized starch. *Biofpr - Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, n.3, p.329-343, 2009.

[7] TESTER, Richard F., QI, Xin. β-Limit dextrin - Properties and applications. *Food Hydrocolloids*, n.25, p. 1899-1903, March 2011.

[8] BENINCA, C. et al. Thermal behavior of corn starch granules modified by acid treatment at 30 and 50 °C. *Eclética Química*, São Paulo, Vol. 33, n. 3, p. 13-18, 2008.

[9] PETRIE, Edward M. Modern Starch Based Adhesives – Not Your Father's Starch Anymore. *SpecialChem*, August 2010. Disponível em: <http://www.specialchem4adhesives.com/resources/articles/article.aspx?id=757>. Acesso em: 09.06.2012.

[10] KAUR, B.; ARIFFIN, F.; BHAT, R.; KARIM, A.A. Progress in starch modification in the last decade. *Food Hydrocolloids*, n.26, p.398-404, 2012.

[11] PETRIE, Edward M. Starch and Dextrin Based Adhesives. *SpecialChem*, May 2004. Disponível em: <http://www.specialchem4adhesives.com/resources/articles/article.aspx?id=757>. Acesso em: 09.06.2012.

[12] ZHANG, Y., ZHAO, G., WANG, Y., WANG, X. Preparation and properties of oxidized starch with high degree of oxidation. *Carbohydrate Polymers*, n.87, p.2554-2562, 2012.

[13] CONTO, L. C., CHANG, Y. K., OLIVIEDO, M. S. V. P., STEEL, C. J. Physico-chemical, morphological, and pasting properties of Pine nut (*Araucaria angustifolia*) starch oxidized with different levels of sodium hypochlorite. *Starch/Stärke*, n.63, p.198-208, 2011.

[14] CEREDA, M. P.; DEMIATE, I. M.; VILPOUX, O. Amidos Modificados. *Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas*. V. 3. cap.12. São Paulo: Fundação Cargill, p. 246-333, 2003.

[15] BELLO-PÉREZ, L. A. et al. Isolation and Partial Characterization of Banana Starches. *Journal Agriculture Food Chemical*, Vol. 47, n.3, p. 854-857, 1999.

[16] PARISOTTO, G. et al. Análise exploratória aplicada no estudo de medicamentos contendo piroxicam. *Brazilian Journal Pharmaceutical Sciences*, Vol. 41, n.4, out./dez., 2005.

[17] STELLA, Jacqueline Colucci. A influência de variáveis do ciclo de prensagem e gramatura de cola nas propriedades mecânicas de compensados de Paricá. 2009, 51p. Monografia Graduação em Engenharia Industrial Madeireira, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

[18] TAKIZAWA, F. F. et al. Characterization of tropical starches modified with potassium permanganate and lactic acid. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, Vol. 47, n. 6, p.921-931, November 2004.

[19] JYOTHI, A. N. Et al. Gelatinisation properties of cassava starch in the presence of salts, acids and oxidising agentes. *Starch/Stärke*, n.57, p.547-555, 2005.

[20] FERREIRA, E.C.; RODRIGUES, S.H.B.G.; FERREIRA, M.M.C.; NÓBREGA, J.A.; NOGUEIRA, A.R.A. Análise exploratória dos teores de constituintes inorgânicos em sucos e refrigerantes de uva. *Eclét. Quím.*, São Paulo, Vol. 27, n.spe, p. 77-90, 2002.