

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PPGE3M

FABIANA SOARES GOSSLER

**AVALIAÇÃO DO USO DO AMIDO COMO EMULSIFICANTE NA POLIMERIZAÇÃO
EM EMULSÃO DE POLI (ACETATO DE VINILA) EM ADESIVOS**

Porto Alegre

2020

FABIANA SOARES GOSSLER

**AVALIAÇÃO DO USO DO AMIDO COMO EMULSIFICANTE NA POLIMERIZAÇÃO
EM EMULSÃO DE POLI (ACETATO DE VINILA) EM ADESIVOS**

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais- PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia. Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Ruth Marlene Campomanes Santana

Porto Alegre

2020

FABIANA SOARES GOSSLER

**AVALIAÇÃO DO USO DO AMIDO COMO EMULSIFICANTE NA POLIMERIZAÇÃO
EM EMULSÃO DE POLI (ACETATO DE VINILA) EM ADESIVOS**

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Ruth Marlene Campomanes Santana

Coordenador do PPGEM: Prof. Dr. Alfonso Reguly

Aprovado em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Dr.^a Alessandra Luiza de Lemos (ARTECOLA)

Dr.^a Andréa Bercini Martins (Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros)

Dr. Giordano Pierozan Bernardes (UFRGS)

Dedico este trabalho à minha filha Luiza, que é o amor da minha vida, minha família e meus amigos que estiveram sempre ao meu lado, me apoiando e me dando forças para continuar.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me iluminar, me dar forças para eu acreditar que um dia eu chegaria neste momento. Por me reerguer em cada vez que eu pensei em desistir.

À minha família pelo amor, confiança, educação sólida que sempre me apoiou para que eu pudesse realizar meus sonhos e objetivos no decorrer das etapas da minha vida. Minha filha Luiza, luz da minha vida que me fortalece e me faz acreditar que tudo vale a pena.

Muito obrigada a Prof. Ruth Marlene Campomanes Santana, exemplo de professora, orientadora e amiga. Você acreditou na ideia e fez esse trabalho possível, agradeço por acreditar e me incentivar para a conclusão desse trabalho.

Aos meus amigos pela força e compreensão nos meus momentos de afastamento.

À empresa Artecota pela oportunidade e apoio durante este trabalho, aos colegas que me ajudaram no projeto meus mais sinceros agradecimentos.

A doutoranda e amiga Aline Sugano, que foi um grande apoio, incentivadora durante este trabalho e muito ajudou com realização de análises na Universidade do ABC-SP.

À UFRGS e ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais – PPGE3M pela oportunidade de realização desse trabalho.

TRABALHOS PUBLICADOS

- BOCKORNY, G. D., GOSSLER, F. S., SANTANA, R. M. C., AMIDO DE MILHO COMO EMULSIFICANTE EM POLIMERIZAÇÃO DE POLIACETATO DE VINILA PARA ADESIVOS. In: **6º Congresso Internacional de Tecnologia para o Meio Ambiente – 6º FIEMA**, Bento Gonçalves, RS -Brasil, 2018.

RESUMO

Polimerizações de poli (acetato de vinila) (PVAc) em emulsão foram obtidas com o uso de amido de milho, material de fonte renovável como emulsificante substituindo o álcool polivinílico (PVA) de origem petroquímica e comumente utilizado. O amido de milho ceroso modificado, por ser um tipo de amido com alto teor de amilopectina e baixa concentração de amilose apresenta boas propriedades de estabilidade, retrogradação e baixa temperatura de gelatinização. O amido de milho modificado quimicamente possui suas propriedades naturais alteradas e com ação emulsificante de características hidrofílicas e hidrofóbicas. Utilizou-se como emulsificantes dois tipos de amidos de milho ceroso modificado obtidos comercialmente, com diferença na massa molar e álcool polivinílico de baixa massa molar. Foram utilizadas três concentrações mássicas de emulsificante (3, 5 e 10% m/m). Os emulsificantes foram dissolvidos em água com aquecimento e agitação, obtendo uma solução. O processo de polimerização de PVAc se deu sob a solução preparada e em reator, utilizando processo semi-contínuo. Os amidos estabilizaram a polimerização nas três concentrações empregadas, já o PVA não atingiu estabilidade na menor concentração. Os amidos foram caracterizados por MEV, DSC e teor de amilose e os polímeros de PVAc obtidos foram caracterizados por viscosidade, pH, teor de sólidos, teor de monômero livre, estabilidade da viscosidade, resistência ao cisalhamento, FTIR, temperatura mínima de formação de filme (TMFF) e espalhamento de luz dinâmico (DLS). As amostras preparadas com amido apresentaram viscosidade, tamanho de partícula, distribuição de tamanho de partículas inferiores ao PVA, apresentando melhor ação emulsificante. Os ensaios de adesão mecânica e temperatura mínima de formação de filme (TMFF) não tiveram variação significativa. A viscosidade aumentou com o aumento da concentração de emulsificante para todos os tipos de emulsificante. A estabilidade do polímero ao tempo de armazenamento foi monitorada através da medição de viscosidade por 240 dias e obteve-se resultados satisfatórios nas amostras, sendo que as amostras com amidos apresentaram estabilidade semelhante comparando as amostras com PVA. Os amidos testados apresentaram desempenho satisfatório como agente emulsificante, destacando o amido de maior teor de amilose e com a concentração ótima de 10% (m/m).

Palavras-chave: Amido de milho ceroso modificado. Poliacetato de vinila. Álcool polivinílico. Emulsão. Emulsificante.

ABSTRACT

Polymerizations of poly (vinyl acetate) (PVAc) in emulsion were obtained with the use of corn starch, a renewable source material as an emulsifier replacing polyvinyl alcohol (PVA) of petrochemical origin and commonly used. Modified waxy corn starch, as a type of starch with a high amylopectin content and low amylose concentration, has good stability, retrogradation and low gelatinization properties. Chemically modified corn starch has its natural properties altered and has an emulsifying action of hydrophilic and hydrophobic characteristics. Two types of commercially obtained waxy corn starches were used as emulsifiers, with a difference in molar mass and low molecular weight polyvinyl alcohol. Three mass concentrations of emulsifier (3, 5 and 10% w/w) were used. The emulsifiers were dissolved in water with heating and mixed, obtaining a solution. The PVAc polymerization process took place under the prepared solution and in a reactor, using a semi-continuous process. Starches stabilized polymerization at the three concentrations used, whereas PVA did not reach stability at the lowest concentration. Starches were characterized by SEM, DSC and amylose content and the PVAc polymers obtained were characterized by viscosity, pH, solids content, free monomer content, viscosity stability, shear strength, FTIR, minimum film formation temperature (TMFF) and dynamic light scattering (DLS). The samples prepared with starch showed viscosity, particle size, particle size distribution lower than PVA, showing better emulsifying action. The tests of mechanical adhesion and minimum temperature of film formation (TMFF) had no significant variation. Viscosity increased with increasing concentration of emulsifier for all types of emulsifier. The stability of the polymer to the storage time was monitored through the measurement of viscosity for 240 days and satisfactory results were obtained in the samples, and the samples with starches showed similar stability comparing the samples with PVA. The tested starches showed satisfactory performance as an emulsifying agent, highlighting the starch with the highest amylose content and with the optimum concentration of 10% (w / w).

Keywords: Waxy modified corn starch. Vinyl polyacetate. Polyvinyl alcohol. Emulsion. Emulsifier.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Desenho representativo das forças de adesão e coesão entre substratos e adesivo.....	17
Figura 2 – Representação de uma junta adesiva e seus componentes	18
Figura 3 – Representação do espalhamento de uma gota sobre a superfície de um substrato.....	20
Figura 4 – Representações da a) estrutura monomérica do acetato de vinila e b) do mero de poli (acetato de vinila)	24
Figura 5 – Sistema de polimerização em emulsão presente as gotículas de monômero, micelas inchadas por monômeros, iniciador e água.....	27
Figura 6 – Etapas da polimerização em emulsão por radicais livres: iniciação, propagação e terminação.....	27
Figura 7 – Etapas da polimerização em emulsão.....	28
Figura 8 – Partícula de látex revestida por fragmentos degradados de amido	29
Figura 9 – Mecanismo de estabilização estérica.....	34
Figura 10 – Representação da estrutura monomérica do álcool polivinílico.	35
Figura 11 – Representação da (a) unidade repetitiva da molécula da celulose e (b) unidade repetitiva da molécula de hidroxietilcelulose.....	36
Figura 12 – Esquerda: amilose. Direita: amilopectina	37
Figura 13 – Esquema representativo do sistema de polimerização utilizado.	43
Figura 14 – Resultado do teor de amilose.....	50
Figura 15 – Micrografias dos amidos obtidas por MEV	51
Figura 16 – Curvas de distribuição de diâmetro de grânulos do amido em função da frequência para (a) amido 1 e (b) amido 2.	52
Figura 17 - Curva endotérmica de DSC do Amido 1	53
Figura 18 - Curva endotérmica de DSC do Amido 2	54
Figura 19 – Viscosidades das emulsões em função do tipo e teor de emulsificante.....	57
Figura 20 – Espectro de FTIR dos polímeros obtidos e emulsão de PVAc comercial.	59
Figura 21 – Resistência ao cisalhamento.....	60
Figura 22 – Corpos de prova após descolagem dos experimentos.....	61
Figura 23 – Estabilidade da viscosidade das emulsões em função do tempo	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Teorias de adesão.....	19
Tabela 2 - Demanda mundial de polímeros em emulsão	26
Tabela 3 – Características de amidos de diferentes fontes vegetais.	38
Tabela 4 – Materiais utilizados	42
Tabela 5 – Quantidade de emulsificante utilizado em cada uma das soluções preparadas para os experimentos.....	44
Tabela 6 – Resultados obtidos nos termogramas de DSC dos amidos	54
Tabela 7 – Resultado de pH, teor de sólidos, monômero livre	56
Tabela 8 – Resultado de temperatura mínima de formação de filme	63
Tabela 9 – Resultados de diâmetro médio de partícula (DP) e polidispersão das emulsões (PDI).....	64

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Área
abs	Absorbância
ATR	Refletância total atenuada
cP	Centipoise
DLS	Espalhamento de luz dinâmico
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
F	Força
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
HEC	Hidroxietilcelulose
kd	Taxa de decomposição
kp i,aq	Coeficiente de taxa de propagação
kp,i	Constante de iniciação
MDF	Medium density fiberboard (placa de fibra de média densidade)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
pH	Potencial hidrogeniônico
PHTO	Oligômero hidroximetil fenol tanino
PU	Poliuretano
PVA	Álcool polivinílico
PVAc	Poli (acetato de vinila)
SBR	Copolímero estireno-butadieno
SPA	Adesivo à base de farelo de soja
T0	Temperatura de início da gelatinização
Tf	Temperatura final de gelatinização
Tg	Temperatura de transição vítrea
TMFF	Temperatura mínima de formação de filme
Tp	Temperatura de pico
VAc	Monômero de acetato de vinila
ΔH	Entalpia de gelatinização

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 GERAL	16
2.2 ESPECÍFICOS	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 ADESÃO E COESÃO	17
3.2 ADESIVOS	19
3.2.1 Adesivos de base solventes	21
3.2.2 Adesivos <i>hot melt</i>	22
3.2.3 Adesivos de base aquosa	22
3.2.3.1 Poli (acetato de vinila)	24
3.3 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO	26
3.3.1 Mecanismo da polimerização em emulsão	27
3.3.2 Processo de formação e crescimento das partículas	28
3.3.3 Processos da polimerização em emulsão	29
3.4 COMPONENTES DA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO	30
3.4.1 Iniciador	30
3.4.2 Monômero	31
3.4.2.1 Acetato de vinila	31
3.4.3 Emulsificantes	33
3.4.3.1 Colóides protetores	33
3.4.3.1.1 <i>Álcool polivinílico</i>	34
3.4.3.1.2 <i>Hidroxietilcelulose (HEC)</i>	35
3.4.3.1.3 <i>Amido</i>	36
3.4.4 Agentes tampões	39
3.4.5 Agentes antiespumantes	40
3.4.6 Biocidas	40
4 MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 MATERIAIS	42
4.2 SÍNTESE EM EMULSÃO DE PVAC	42
4.2.1 Sistema de polimerização	42
4.2.2 Preparação da solução de emulsificante	43
4.2.3 Polimerização	44
4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS AMIDOS	45

4.3.1 Espectroscopia de UV-Visível	45
4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	45
4.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	46
4.4 CARACTERIZAÇÕES DAS EMULSÕES	46
4.4.1 Viscosidade	46
4.4.2 Potencial hidrogeniônico (pH)	47
4.4.3 Determinação do teor de sólidos	47
4.4.4 Determinação de monômero livre	47
4.4.5 Espectroscopia no infravermelho	47
4.4.6 Resistência ao cisalhamento	48
4.4.7 Tamanho e distribuição de partículas	48
4.4.8 Temperatura mínima de formação de filme (TMFF)	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 PROPRIEDADES DOS AMIDOS	50
5.1.1 Avaliação do teor de amilose	50
5.1.2 Avaliação da morfologia e tamanho de grânulos dos amidos	51
5.1.3 Gelatinização dos amidos	53
5.2 PROPRIEDADE DAS EMULSÕES	55
5.2.1 Polimerização	55
5.2.2 Análises de caracteização das emulsões	56
5.2.3 FTIR das emulsões	58
5.2.4 Resistência ao cisalhamento	59
5.2.5 Estabilidade das emulsões	61
5.2.6 Temperatura mínima de formação de filme (TMFF)	63
5.2.7 Tamanho de partículas	64
6 CONCLUSÃO	66
7 SUGESTÃO PARA FUTUROS TRABALHOS	68
REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

Adesivos são materiais cuja função é unir substratos de diferentes formatos (filmes, chapas, peças, particulados, entre os mais comuns). O uso de adesivos não causa danos aos substratos e a união das peças é realizada de forma mais uniforme quando comparado a outros sistemas, como a pregação (OPARA; OSSI; OKOUDU, 2017). Os adesivos são usados em diversos setores industriais, desde artigo escolar e de escritório; embalagens multicamadas, automotivo, hospitalar, moveleiro até construção civil.

O uso de adesivos em móveis é importante, sendo que alguns deles eram de fonte vegetal e animal, porém estes ofereciam desempenho limitado e seu uso era somente em aplicações internas. A evolução veio a partir da década 1930, com o surgimento dos adesivos sintéticos, principalmente devido à viabilidade econômica, facilidade de uso e resistência à água. Os polímeros sintéticos desenvolvidos, após a Segunda Guerra Mundial foram de grande sucesso na adesão de madeira, tais como: o poli (acetato de vinila) (PVAc), isocianatos e poliuretanos. O PVAc, um polímero sintético, tem seu uso comum para aplicações adesivas em substrato de madeira e apresenta excelente desempenho de força de adesão, não tóxico, baixo custo, entre outras. A principal vantagem desses adesivos é poder formular a base polimérica conforme a necessidade das propriedades finais desejadas, aprimorando parâmetros de desempenho. Mas também apresentam desvantagem como o uso e escassez de recurso petroquímico ganhando dessa forma espaço à estudos de matérias primas alternativas como os polímeros de fonte natural (GADHAVE; MAHANWAR; GADEKAR, 2017).

O cenário atual demonstra uma dependência forte da sociedade no uso de adesivos para colagem da madeira em móveis, pisos e construções do setor civil por exemplo. Praticamente todos os adesivos disponíveis no mercado têm a sua base com recursos fósseis e a busca por alternativas mais verdes e sustentáveis se torna cada vez mais evidente e fundamental para a sociedade que vem crescendo em sua conscientização ambiental (NORSTRÖM *et al.*, 2018). Adesivos à base de proteínas e amidos eram usados com sucesso primórdios aos adesivos sintéticos, as limitações de performance os levaram à sua substituição e estes são os grandes desafios para os novos desenvolvimentos, tendo grande potencial os adesivos com sistemas

híbridos: sintético e biopolímeros. O amido é um polissacarídeo constituído por: amilose que é um polímero longo e linear e amilopectina que é um polímero ramificado, muito maior que a amilose, com segmentos de glicose ligados a 1,4 e conectados a 1,6-ligados pontos de ramificação. A proporção de amilose em relação à amilopectina afeta as propriedades do adesivo de madeira (NORSTRÖM *et al.*, 2018).

O amido é um biopolímero que atrai a atenção pela sua abundância, por ser de fonte renovável e baixo preço, e já tem utilização com grande potencial como aglutinante para adesivos de madeira. A combinação de amido com álcool polivinílico ou acetato de polivinila, é uma estratégia que melhora as propriedades dos adesivos para madeira à base de amido (NORSTRÖM *et al.*, 2018).

Estudos relatam que adesivos aquosos PVAc são comumente usados em colagem de madeira com madeira por apresentarem excelente desempenho de resistência, baixo custo e que na aplicação de laminação é comum conter mistura física com amido. Já no processo de copolimerização de acetato de vinila em amido de milho ceroso em adesivo de madeira PVAc resultou em excelente desempenho de colagem, melhorando a resistência térmica e resistência à água. Essa melhoria de desempenho foi atribuída à modificação da microestrutura de polimerização obtida com o enxerto acetato de vinila em amido (GADHAVE; MAHANWAR; GADEKAR, 2017).

Na polimerização em emulsão de poli (acetato de vinila) com agentes de reticulação foi possível a substituição parcial e total do emulsionante o poli (álcool vinílico) por materiais de fonte renovável como hidroxietilcelulose e amido. A função do emulsionante é a estabilização da emulsão e fornecimento de locais para nucleação de partículas, afetando a viscosidade e tamanho de partícula do polímero. O emulsionante contém propriedades lipofílicas e hidrofílicas, características estas dos amidos emulsionantes, os quais são dispersáveis em água e ainda são muito usados e na indústria de bebidas e alimentos (LANGE, 2011).

Nesse sentido, o objetivo desse estudo foi usar amido de milho, material de fonte renovável como emulsificante em polimerização de PVAc, através da substituição total do componente de origem petroquímica: o álcool polivinílico, o qual é geralmente utilizado como emulsificante na polimerização de PVAc.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Desenvolvimento de adesivo empregando emulsificante de fonte natural de amido de milho ceroso modificado na polimerização poli (acetato de vinila).

2.2 ESPECÍFICOS

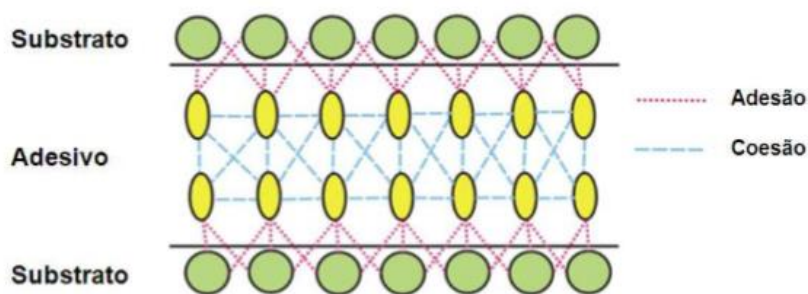
- Avaliar a influência do uso de amido de milho ceroso modificado na formulação e viscosidade dos adesivos;
- Avaliar a influência da ação emulsificante do amido nas propriedades de estabilidade do PVAc;
- Avaliar o efeito do comportamento reológico das amostras obtidas com os diferentes tipos e concentração de emulsificante;
- Determinar a concentração ótima de amido e de álcool polivinílico nas emulsões com maior desempenho mecânico em resistência ao cisalhamento.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ADESÃO E COESÃO

Adesão é a força de interação entre duas substâncias e as forças intermoleculares estabelecidas entre elas. Já a coesão, é a atração das moléculas ou átomos de uma mesma substância, ou seja, é a força interna nos adesivos mantendo as partículas unidas. Na Figura 1 observa-se a atuação de cada uma das forças em um sistema de dois substratos unidos por um adesivo.

Figura 1 – Desenho representativo das forças de adesão e coesão entre substratos e adesivo



Fonte: ADHESIVE.ORG [s.d.].

A adesão é um fenômeno muito importante e campo de estudo para muitas áreas científicas e tecnológicas. A ligação por adesivos é a principal aplicação da adesão, onde pode-se substituir no mínimo de forma parcial outras técnicas de fixação como aparafusar ou rebitar. A colagem por adesivos é competitiva pois economiza material, proporciona uma melhor distribuição de tensões e como a linha de cola é praticamente invisível também oferece melhor estética ao produto. O desempenho da adesão se dá pela qualidade de interface entre dois materiais sólidos, formação da interface ou falha na mesma abrangendo tanto a presença de ligações interfaciais quanto a força mecânica necessária para rompê-las (BREWIS, 1994).

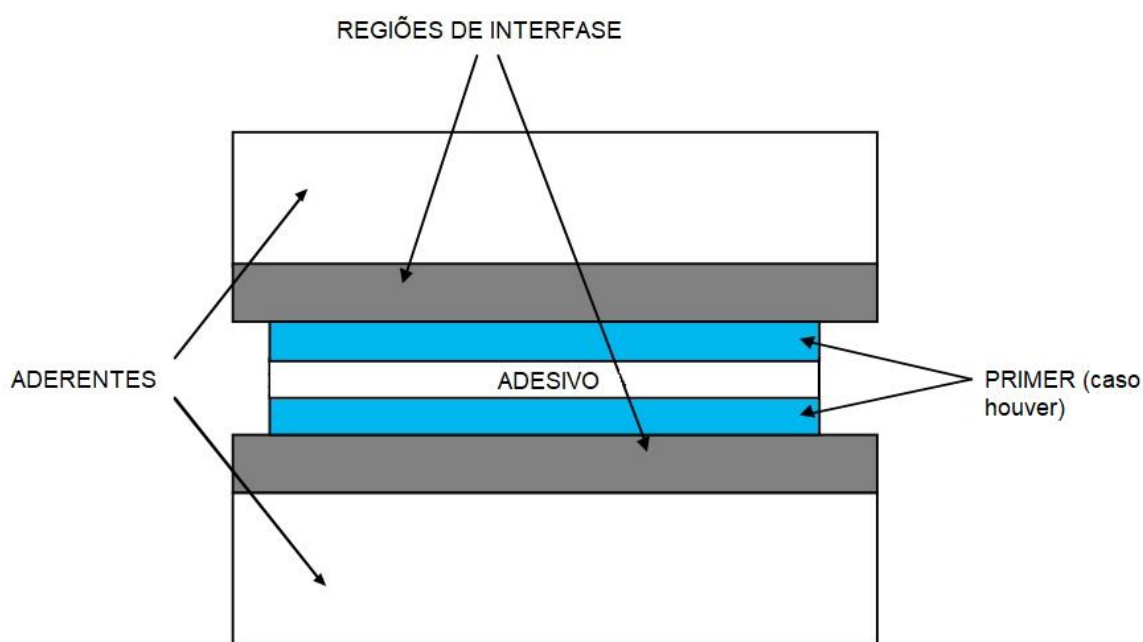
O substrato após a ligação adesiva é comumente chamado de adendo ou aderente, a interfase, região localizada entre o adesivo e o aderente, possui características químicas e físicas e a sua natureza é um fator crítico na determinação

de propriedades mecânicas da ligação adesiva (PETRIE, 2007; ADAMS; ÖCHSNER; SILVA, 2011).

Já a interface é a região de contato entre a superfície dos dois materiais (aderente e adesivo), também chamada de camada limite. Sua importância está na determinação da energia de superfície, e entre o adesivo e o aderente pode conter várias interfaces de diferentes materiais (PETRIE, 2007; ADAMS; ÖCHSNER; SILVA, 2011).

A junta adesiva é composta por todo sistema como: aderentes, adesivo, incluindo primer caso esteja presente no sistema para melhorias de adesão ou proteção das superfícies e todas as interfases e interfaces, como mostrado na Figura 2 (ADAMS; ÖCHSNER; SILVA, 2011).

Figura 2 – Representação de uma junta adesiva e seus componentes



Fonte: Adaptado de Petrie (2007).

Um polímero para ser considerado um adesivo deve preencher duas características importantes, se aderir às superfícies pelos fenômenos de adesão e ter uma boa coesão. Isto ocorre através da formação do filme pelo polímero, tendo como exemplo os polímeros de base vinílica, como o de poli (acetato de vinila) (LANGE, 2011).

O estudo dos mecanismos de adesão é complexo devido ao tema estar na fronteira de vários campos científicos, tais como: físico química de superfícies e interfaces, ciência macromolecular, ciência dos materiais, reologia, mecânica e micromecânica da fratura. Dessa forma, o estudo de adesão utiliza muitos conceitos dependendo do campo de especialização e assim o tratamento de fenômenos observados pode ser consideravelmente diferente. Os modelos teóricos de adesão podem ser complementares ou até mesmo contraditórios devido a muitos serem propostos. (SCHULTZ; NARDIN, 2003).

Os principais mecanismos que explicam a adesão são a teoria da difusão, mecanismo de ancoragem mecânica, mecanismo de ligação química, mecanismo eletrostático e mecanismo da adsorção. Também é importante o conhecimento do local ou a escala na qual ocorre a interação adesivo e substrato. Os tipos de modelos teóricos de adesão e escala de ação são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Teorias de adesão.

Tradicional	Recente	Escala de ação
Difusão	Difusão	Molecular
Intertravamento mecânico	Intertravamento mecânico	Microscópico
Eletrostático	Eletrostático	Macroscópico
Adsorção/reação superficial	Molhabilidade	Molecular
	Ligação Química	Atômica

Fonte: Adaptado de Andrew (2008).

3.2 ADESIVOS

O uso de adesivos se dá a milhares de anos, tendo início dos produtos de origem animal, vegetal e mineral até os adesivos de origem sintética os quais tiveram seu surgimento a partir do ano de 1900. Desde então os polímeros sintéticos

ganharam espaço devido a sua performance superior aos polímeros naturais e atualmente tem a maior participação no volume total de adesivos (PETRIE, 2007).

Adesivo é uma substância que une dois ou mais materiais por união de superfície, oferecendo resistência à separação. A denominação de adesivo inclui outros produtos os quais são comumente conhecidos por colas, pastas, cimento e selantes. Os adesivos podem ser classificados por sua composição química, por sua utilização, pelo modo de aplicação, custo ou pela resistência de colagem. Os materiais unidos pelo adesivo são chamados de aderentes, a união adesiva criada é chamada de junta adesiva ou ligação adesiva (ASTM, 2011; POCIUS, 2012).

A junta adesiva se dá em três estágios: na aplicação do adesivo sobre o substrato o qual deve estar no estado líquido para fácil espalhamento e molhabilidade na superfície criando um contato molecular íntimo entre adesivo e substrato; cura química ou secagem física dependendo do tipo do adesivo e a resistência de colagem final (ADAMS; ÖCHSNER; SILVA, 2011). O adesivo adere ao substrato pela força de adesão, constituída pelas forças de interação como, por exemplo, ligações de hidrogênio ou por ligações covalentes e pela tensão superficial. A força em uma junta adesiva é reduzida com o aumento da distância entre as moléculas do adesivo com as do substrato, sendo importante o adesivo possuir tensão superficial mais baixa que o substrato para uma boa molhabilidade da superfície, conforme Figura 3 (LANGE, 2011).

Figura 3 – Representação do espalhamento de uma gota sobre a superfície de um substrato com tensão superficial: (a) baixa e (b) alta.



Fonte: Lange (2011).

Esse processo de união é explicado por vários mecanismos, podendo estabelecer ligações químicas, forças intermoleculares ou efeitos de ancoragem

mecânica, ou ainda, a combinação de todos os fatores citados anteriormente. Para quaisquer tipos de substratos a serem aderidos, tem-se que analisar determinadas características como composição química, polaridade, solubilidade (GALEMBECK, 2001).

Os adesivos podem ser classificados principalmente em relação à natureza do polímero base e do meio que este é dissolvido. Estes podem ser divididos em três principais tecnologias: adesivos de base solventes, adesivos *hot melt* e adesivos de base aquosa.

3.2.1 Adesivos de base solventes

Adesivos à base de solventes são os adesivos os quais os polímeros são dissolvidos em solvente. Nesta tecnologia os principais polímeros são: policloropreno, poliuretano, borracha natural, copolímero estireno-butadieno (SBR) e copolímeros em bloco de polibutadieno e poliestireno ou poliisopreno. Os solventes de dissolução empregados dependem do tipo de polímero, sendo os mais comuns: tolueno, acetona, metiletilcetona, misturas de frações alifáticas de seis a oito carbonos e acetato de etila. Incrementos de propriedades são obtidas com adição de outros tipos de polímeros, solventes, resinas e aditivos (HATTORI, 1966; SILVA, S. A. Da, 2008).

Os adesivos à base de policloropreno são reconhecidos por sua forte adesividade natural e especialmente em relação a si próprios pelo fenômeno de auto-adesão, e assim também conhecidos por cola de contato. Essa caracterização é devido a propriedade de adesão instantânea de dois filmes adesivos após quase toda evaporação do solvente. (ADAMS; ÖCHSNER; SILVA, 2011)

Os adesivos de base poliuretano são amplamente empregados devido a sua versatilidade química, flexibilidade de formulação e resistência a intempéries. Estudos buscam reduzir os solventes, substituir por alternativas menos nocivas à saúde e ao meio ambiente ou eliminar os solventes das formulações. No estudo de (SILVA, B. B. R.; SANTANA; FORTE, 2010) foi desenvolvido um de adesivo sem solvente e de poliuretano (PU) a base de óleo de mamona. Além de eliminar o uso de solvente e utilizar matéria prima de origem renovável, o adesivo obtido obteve resultados razoáveis no teste de resistência de colagem (tensão de cisalhamento).

3.2.2 Adesivos *hot melt*

Os adesivos *hot melt* são adesivos que se apresentam na forma sólida à temperatura ambiente. A produção e a aplicação desses adesivos são realizadas sob aquecimento, com o produto no estado fundido. Esta tecnologia está em crescimento, devido aos ganhos ambientais e econômicos de sua utilização. Os principais polímeros envolvidos nos adesivos *hot melt* são: poli (etileno-co-acetato de vinila), poliuretano, poliamida, poliisobutileno e copolímeros em bloco de poliestireno com polibutadieno ou poliisopreno (SILVA, S. A. Da, 2008).

O uso de adesivos *hot melt* se dá em vários segmentos, entre eles, uso em embalagens, móveis e encadernações. A composição comum dessa tecnologia é composta por um polímero base sendo as poleolefinas a mais empregada, taquificantes que são na maioria das vezes resinas derivadas de hidrocarbonetos alifáticos que concedem aderência e plastificantes ou ceras os quais comumente são a base de parafinas e promovem o controle da viscosidade quando o produto fundido (TOUS; RUSECKAITE; CIANNAMEA, 2019).

A maioria dos adesivos *hot melts* comercializados atualmente são derivados de fonte petrolífera, não são biodegradáveis o que acaba influenciando negativamente em questões ambientais quanto à disposição final de seus resíduos. Estudos são realizados com o objetivo de encontrar alternativas de recursos biodegradáveis e renováveis aos componentes derivados de petróleo (TOUS; RUSECKAITE; CIANNAMEA, 2019).

Tous, Ruseckaite e Ciannamea (2019) avaliaram o uso de proteína de soja isolada, produto de origem renovável, baixa toxicidade e biodegradável na substituição parcial a policaprolactona sendo este um polímero termoplástico sintético biodegradável. Também foi utilizado óleo de mamona como agente plastificante e compatibilizante da proteína de soja na composição e resina de pinheiro como agente taquificante. O estudo relatou bons resultados de adesão com substituição de até 50% da policaprolactona por proteína de soja isolada, de fonte renovável.

3.2.3 Adesivos de base aquosa

Adesivos aquosos são adesivos dispersos em água e é a maior tecnologia dos adesivos que se apresentam em formato de soluções. As soluções de adesivos

aquosas podem ser de origem natural, sendo derivado de plantas, como o uso de amidos e outras substâncias amiláceas. Podem ser de origem animal, como a caseína que é proveniente do leite, de glicogênio retirado dos ossos, da pele do peixe e colágeno ou ainda de minerais como por exemplo os silicatos. Essas tecnologias existem por muitos anos e na atualidade foram substituídas em grande parte nos usos mais avançados por adesivos sintéticos. (ADAMS; ÖCHSNER; SILVA, 2011; ANDREW, 2008)

A tecnologia de adesivos aquosos é muito utilizada para a adesão em materiais porosos como: papel, papelão, gesso e madeira, sendo nesses substratos a penetração da água ocorre por difusão. O processo mais comum de polímeros hidrofílicos na água é o inchamento e não a dissolução, formando dispersões coloidais. (ADAMS; ÖCHSNER; SILVA, 2011)

Adesivos de amido podem ser preparados a partir da planta de mandioca e de outras fontes amiláceas. A preparação geralmente através do inchamento dos grânulos de amido que ocorre em água e com aquecimento. A colagem com adesivos de amido apresenta resistência das juntas mais baixas ao comparar com outros tipos de adesivos, sendo usados na maioria das vezes em colagem de embalagens de papel, papelaria em geral e rótulos de garrafas. As dextrinas são obtidas a partir da hidrólise do amido, possuindo baixo peso molecular e com cadeia mais curta que os amidos. Dextrinas são solúveis em água, fornecem adesivos mais estáveis e podem ser utilizadas em formulações para diversos substratos apresentando normalmente performance superior aos amidos. (ANDREW, 2015)

Os taninos são vegetais obtidos de plantas como cascas e madeiras das árvores, compostos químicos de natureza fenólica e podem ser classificados em taninos hidrolisáveis e os taninos condensados (PARA *et al.*, 1993). O tanino está contemplado nos estudos em adesivos, entre eles, um bio adesivo que foi desenvolvido a partir de farinha de soja (SPA) e tanino de lariço desenvolvido para uso externo. A farinha de soja, que é uma proteína, é um subproduto da indústria de processamento de óleo de soja, sendo um recurso natural renovável, de baixo custo e abundante. No estudo de Chen *et al.* (2020) as limitações de baixa resistência a água do adesivo de farinha de soja obteve melhoria de até 22% através da mistura do oligômero hidroximetil fenol tanino (PHTO), oriundo da formação de uma estrutura reticulada entre PHTO e a proteína e da auto reticulação do PHTO.

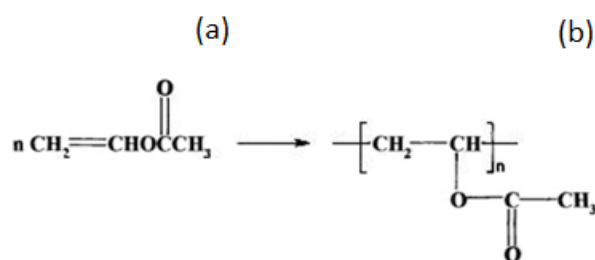
Os adesivos de origem animal à base de colágeno, os quais também recebem a nomenclatura de cola animal, é extraído de mamíferos onde atua como proteína da pele, osso e músculo. Não sendo solúveis em água são hidrolisados com a preparação em água quente (ANDREW, 2015). Atualmente as colas animais são fornecidas em sachê no estado sólido e com calor se fundem para realizar a aplicação. São utilizados em aplicações de colagem de papel, na sua maioria na colagem de cadernos fazendo o revestimento de capa e contracapa.

Os adesivos base aquosa são uma alternativa de tecnologia importante para a substituição dos adesivos base solventes, reduzem os danos ambientais, tóxicos e não são inflamáveis. Adesivos a base de poliuretano são eficientes na indústria de calçado em substituição aos adesivos de base solventes. Estudos de poliuretanos têm como objetivo de estudar os componentes de sua síntese e a variação que as alterações de percentuais resultam nas características do produto, buscando elevar as propriedades de adesão (PÉREZ-LIMIÑANA *et al.*, 2005).

3.2.3.1 Poli (acetato de vinila)

O poli (acetato de vinila) (PVAc) foi o primeiro látex polimérico sintético fabricado em escala industrial, surgiu na Alemanha na década de 1930. Obtido pelo processo de polimerização em emulsão do monômero acetato de vinila e estabilizado com álcool polivinílico como emulsificante, tornou-se um dos principais produtos das indústrias de adesivos e revestimentos de superfícies. A molécula do monômero e do polímero PVAc é demonstrado na Figura 4 (BRUYN, 1999).

Figura 4 – Representações de a) estrutura monomérica do acetato de vinila e b) do mero de poli (acetato de vinila).



Fonte: Mesquita (2002).

A emulsão de PVAc, muito conhecida por cola branca, possui uma temperatura de transição vítrea (T_g) de aproximadamente 30°C e sua temperatura mínima de formação de filme (TMFF) em torno de 20°C . É necessário a adição de plastificante em condições de uso com temperatura inferiores pois afeta a TMFF. A plastificação no PVAc pode ser realizada por copolimerização com um plastificante interno ou adição externa de plastificante ou solvente. O objetivo é inserir moléculas menores que se introduzem entre as cadeias e reduzem suas interações intermoleculares. Outras propriedades além da T_g e da TMFF podem ser alteradas no PVAc, conforme o objetivo, há uma vasta gama de substâncias que podem ser inseridas tanto na polimerização quanto na aditivação pós polimerização (BREWIS, 1994; YAMAK, 2013).

O PVAc é um polímero termoplástico amorfo. Durante a polimerização devido as reações de transferência os grupos laterais geralmente estão distribuídos aleatoriamente e ramificados, sendo um polímero atático. As propriedades de viscosidade do PVAc podem variar conforme massa molar. O polímero de PVAc é neutro, inodoro e não tóxico (MESQUITA, 2002). Dentre a gama de alterações que podem ser realizadas no PVAc, algumas são muito importantes como: aumento de flexibilidade, coalescência na formação da película durante a secagem, alteração de dureza, aumento de resistência a tração, aumento de resistência à temperatura ambiente, estabilidade, resistência a álcalis, resistência à umidade (BREWIS, 1994). A utilização deste tipo de adesivo se dá principalmente em colagens da indústria de papel e móveis, sendo utilizado em uma grande gama de substratos lignocelulosicos.

Com objetivo de melhorar a performance dos adesivos a base de PVAc, o estudo para aumentar a resistência à água e ao calor do PVAc. Foi alterado a morfologia do PVAc estruturado com núcleo / casca invertido, com núcleos hidrofílicos de PVAc e conchas hidrofóbicas de poliestireno. Foi realizado através de reação sequencial de copolimerização de acetato de vinila e acrilato de butila e enxerto com anidrido maleico e posterior adição do monômero de estireno (ZHANG, X. *et al.*, 2020).

Estudos com aditivações em percentuais de 1%, 2% e 4% de nano-argilas em adesivos PVAc também se mostraram promissores para melhorias nas propriedades de força de adesão do adesivo, resistência ao calor e à umidade. No teste de resistência ao cisalhamento com 1% de nano-argila não houveram melhorias consideráveis, porém com o aumento dos percentuais se alcançou incremento de até

53% de resistência comparado a amostra de PVAc pura. (KABOORANI; RIEDL, 2011).

3.3 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

O sistema de polimerização em emulsão em escala industrial normalmente é via radicalar e é composto por quatro componentes essenciais: iniciador, monômero (s), emulsificante e a água como fase contínua. Esse processo envolve a emulsificação do monômero parcialmente hidrofóbico em água. O produto obtido da polimerização é um líquido fluido leitoso chamado de látex, sendo este uma dispersão coloidal de pequenas partículas de polímero em água (LANGE, 2011).

O monômero e o polímero são insolúveis, ou pouco solúveis no solvente. Desta forma, haverá a formação de três fases no interior do reator: fase solvente, fase monômero e fase polímero. O emulsificante é adicionado para estabilizar a fase polímero e a fase monômero, que estarão na forma de pequenas partículas ou gotas. Geralmente a água é utilizada como solvente em reações em emulsão (ERBIL, 2000).

O histórico dos últimos anos mostra o aumento da demanda mundial de polímeros em emulsão e a perspectiva para o futuro, conforme a Tabela 2. O aumento previsto está tanto nos países em desenvolvimento os quais substituirão os adesivos solventes por adesivos aquosos como nos países já desenvolvidos industrialmente com a tecnologia aquosa onde buscam alternativas mais sustentáveis de produzi-la.

Tabela 2 - Demanda mundial de polímeros em emulsão

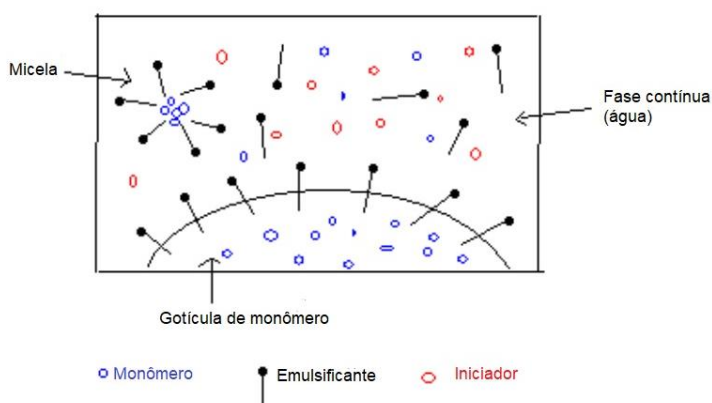
Itens	Demanda (mil toneladas)			
	2006	2011	2016	2021
Por mercado	9.110	10.330	13.250	16.450
Revestimentos	5.370	6.055	7.890	9.830
Adesivos	2.235	2.490	3.175	3.955
Outros	1.505	1.785	2.185	2.665
-Dólar/kg	2,23	2,52	2,74	2,98
-milhões dólares	20.350	26.060	36.350	49.000

Fonte: Adaptado de Karsjen (2015).

3.3.1 Mecanismo da polimerização em emulsão

Dentro do processo de polimerização em emulsão estão presentes gotículas de monômero, micelas que são agregados de emulsificantes inchadas pelo monômero, iniciador e água na fase contínua, conforme a Figura 5 (LANGE, 2011).

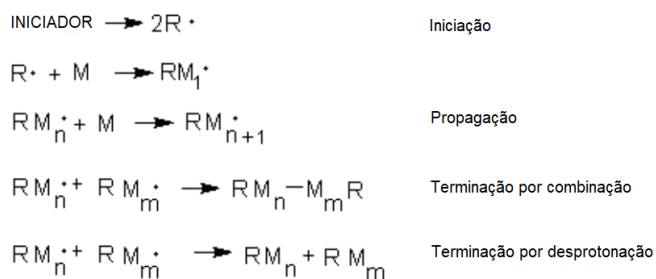
Figura 5 – Sistema de polimerização em emulsão presente as gotículas de monômero, micelas inchadas por monômeros, iniciador e água.



Fonte: Adaptado de Lange (2011).

O mecanismo de polimerização via radicalar ocorre em 3 etapas; iniciação, propagação e terminação conforme mostradas na Figura 6.

Figura 6 – Etapas da polimerização em emulsão por radicais livres: iniciação, propagação e terminação.

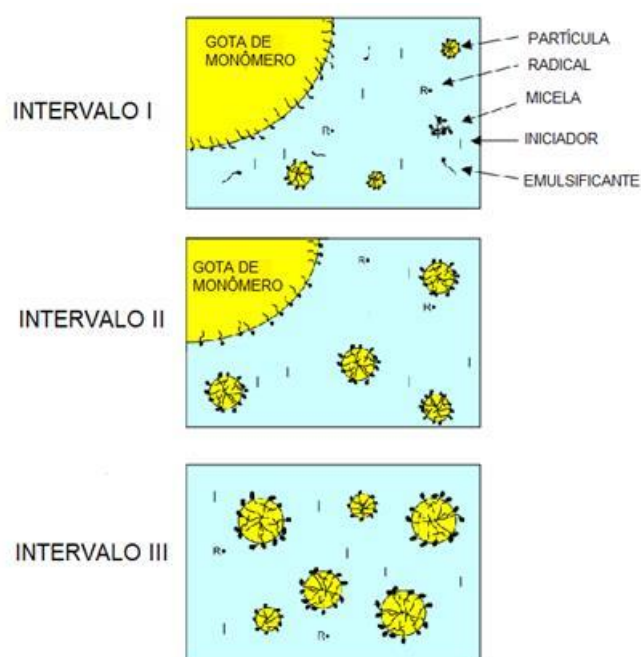


Fonte: Adaptado de Lange (2011).

3.3.2 Processo de formação e crescimento das partículas

Na polimerização do PVAc em emulsão via radicalar, a reação é chamada de óleo em água, ou seja, o monômero é estabilizado na água pela ação de emulsificante e posteriormente o polímero. O processo de formação e crescimento de partículas ocorre em 03 etapas que são nomeadas de intervalos I, II e III esquematizados na Figura 7 (BRUYN, 1999).

Figura 7 – Etapas da polimerização em emulsão.



Fonte: Adaptado de Bruyn (1999).

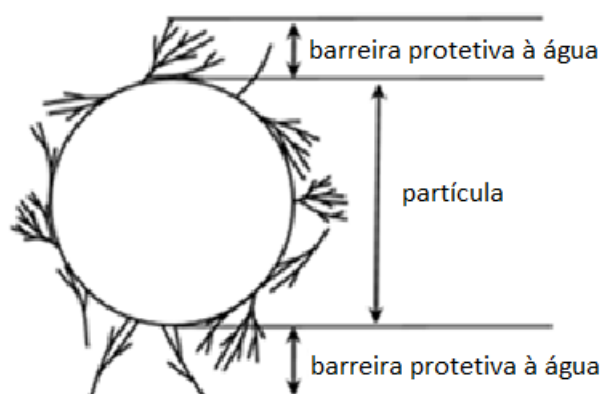
No intervalo I ocorre a formação das partículas, inicia as micelas de emulsificante com monômeros estabilizados em água. Esta etapa determina o número de partículas e corresponde a adição de 10-20% de monômero. Ao adicionar o iniciador, solúvel em água, com aquecimento se decompõe formando radicais livres e iniciando a polimerização. Os monômeros, em sua maioria, são parcialmente solúveis em água e à medida em que seus oligômeros crescem a insolubilidade aumenta. Com uso de emulsificantes, os oligômeros entram nas micelas ou se solubilizam, reduzindo-se e até mesmo eliminando-se as ocorrências de precipitação. A partir daí são formadas partículas inchadas com monômeros, sendo o principal local para a

polimerização. O intervalo I termina com o desaparecimento das micelas (KARSJEN, 2015).

No intervalo II ocorre o crescimento das partículas poliméricas as quais estão em crescimento com adição de gotículas de monômero, neste estágio o número de partículas e a taxa de polimerização se mantem constante. O intervalo III ocorre a diminuição da concentração de gotículas de monômeros, o número de partículas se mantem constante. A taxa de polimerização tem tendência de diminuir com a diminuição de concentração de monômero dentro das partículas (KARSJEN, 2015).

Durante todo o processo de polimerização, a estabilização das partículas hidrofóbicas é essencial. A estabilização pode ocorrer por repulsão eletrostática, estabilização estérica ou ainda uma combinação das duas. Na estabilização estérica por polímeros hidrofílicos (colóides protetores) pode gerar uma barreira em torno da partícula de látex com a água (Figura 8).

Figura 8 – Partícula de látex revestida por fragmentos degradados de amido.



Fonte: Adaptado de Karsjen (2015).

3.3.3 Processos da polimerização em emulsão

O processo de polimerização pode ocorrer de três formas diferentes: descontínuo (batelada), semi-contínuo (semi-batelada) e contínuo. Em um processo de polimerização descontínuo, todos os reagentes são adicionados no início do processo, ocorrendo em um sistema fechado durante o processo de polimerização. A polimerização é iniciada pela decomposição do iniciador via aumento da temperatura

do sistema. A formação e crescimento de partículas ocorrem de imediato. O único controle durante esse processo é da temperatura da polimerização. Esse processo é mais utilizado para produções em pequena escala e monômeros com baixa taxa de calor de polimerização (HERK, 2013).

No processo semi-contínuo, um ou mais de seus componentes são adicionados de forma contínua durante a polimerização. O início da polimerização pode ocorrer através de uma etapa por semente, que é a adição de 5-10% de monômero no início do processo com o objetivo de padronizar o número de partículas. Esse processo traz grande flexibilidade de polimerizações e nos controles de processo como a taxa de polimerização, temperatura, estabilidade coloidal e o número de partículas. É o processo mais utilizado em produtos comerciais, devido à baixa produtividade são usados reatores de grande escala (HERK, 2013).

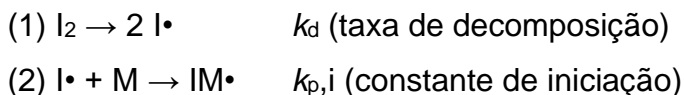
O processo contínuo fornece uma alta taxa de produtividade e o látex de qualidade uniforme. A polimerização ocorre em um tanque com agitação, reator de circuito fechado ou muitos tanques em série. Os componentes são adicionados de forma contínua e o látex é retirado continuamente ao mesmo tempo. Nesse processo ocorre o controle da temperatura de polimerização (LANGE, 2011).

3.4 COMPONENTES DA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

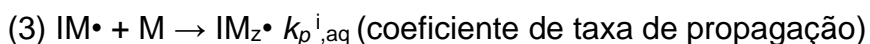
3.4.1 Iniciador

Na polimerização em emulsão são utilizados basicamente iniciadores dos tipos térmicos e redox. Iniciadores térmicos são solúveis em água e com temperatura sofrem decomposição formando radicais livres responsáveis pelo início da polimerização. Os iniciadores térmicos mais utilizados são: persulfato de potássio de sódio e de amônia. A temperatura de polimerização para este sistema varia entre 50 a 90 °C (HERK, 2013).

O mecanismo de início da polimerização com peróxidos ocorre em duas etapas. Na etapa 1 ocorre a decomposição térmica formando dois radicais livres primários e na etapa 2 ocorre a reação de pelo menos um dos radicais formados com uma molécula de monômero formando um radical monomérico, conforme demonstrado abaixo (BRUYN, 1999):



Os radicais monoméricos formados então se propagam e entram nas partículas conforme etapa 3.



No sistema redox, os radicais livres são formados através de uma reação de oxirredução de um agente redutor forte com um agente oxidante fraco. Com esse sistema, a polimerização ocorre em temperaturas mais baixas, estando na faixa de 0 a 50°C. Um par de agentes redox muito usados são o persulfato de sódio e metabissulfito de sódio (BRUYN, 1999).

3.4.2 Monômero

O monômero é a principal matéria prima para a polimerização. A escolha do (s) monômero (s) para usar na polimerização é definida conforme os requisitos finais necessário do polímero (LANGE, 2011). No processo de polimerização em emulsão são utilizados somente monômeros com solubilidade limitada em água, sendo os mais comuns: acetato de vinila, butadieno, acrilatos, estireno, metacrilatos, cloreto de vinila. Também há os monômeros funcionais que são adicionados em pequeno percentual na polimerização com uma função específica, como aumentar a reatividade de reticulação, melhorar a estabilidade da emulsão, etc. (HERK, 2013).

Em polimerizações com o uso de monômeros de alto grau de hidrofobicidade, os radicais oligoméricos possuem baixa capacidade de crescimento e difusão da fase aquosa para as partículas de monômero ou partículas. Para a estabilidade do sistema se faz necessário aumentar a quantidade de emulsificante e o tempo de polimerização.

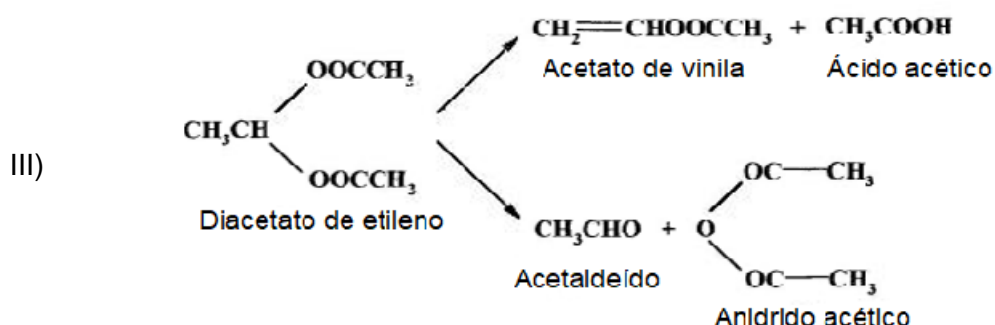
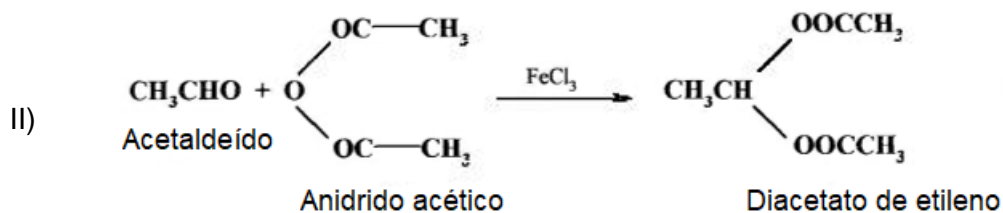
3.4.2.1 Acetato de vinila

O monômero de acetato de vinila (VAc), trata-se de um líquido incolor e inflamável com odor acre e irritante. É um monômero com custo relativamente baixo.

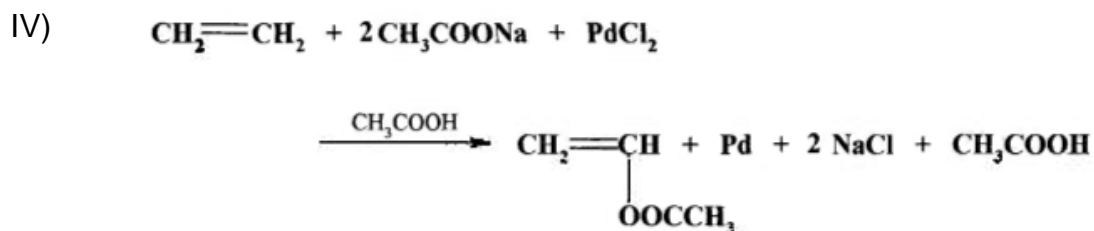
Seu ponto de ebulição à pressão atmosférica é na temperatura de 72,5°C. Sua principal utilização é uso como monômero para a produção de PVAc e seus copolímeros (LANGE, 2011; MESQUITA, 2002). A obtenção do acetato de vinila tem o seu processo industrial mais antigo desenvolvido em 1912 por condensação do acetileno com ácido acético, conforme a equação I. (MESQUITA, 2002):



Um novo processo foi criado no ano de 1953 pela empresa “Celanese Corporation of American” para a obtenção do acetato de vinila partindo de gases leves do petróleo. A reação abaixo ocorre entre acetaldeído e anidrido acético obtendo-se diacetato de etileno e da sua decomposição o acetato de vinila e o ácido acético mostrado nas equações II e III (MESQUITA, 2002).



O processo atual de produção ocorre pela reação de oxidação do etileno pelo ar na presença de sais de paládio mostrado na equação IV. Esse processo possui bom rendimento (MESQUITA, 2002).



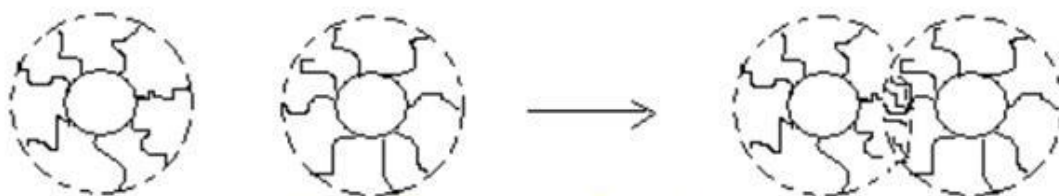
3.4.3 Emulsificantes

Emulsificantes é um componente muito importante no processo de polimerização, são responsáveis por reduzir a tensão interfacial entre a fase aquosa e a fase monomérica de forma que o monômero ao ser adicionado sob agitação em água é disperso (ou emulsificado). São responsáveis pela formação das micelas durante o processo de polimerização, estabilizam as gotículas de polímero na forma de emulsão solubilizando gotículas de monômero nas micelas, estabilizam as partículas de látex durante o crescimento e do látex final, controlam o processo de nucleação de partículas e atuam como agentes ou retardadores de transferência de cadeia. A quantidade de emulsificante adicionada no sistema afeta o tamanho e distribuição das partículas. O emulsificante aniônico é o mais utilizado, porém misturas com não iônicos podem ser utilizados de forma sinérgica para controlar o tamanho de partícula e melhorar a estabilidade coloidal (YAMAC, 2013).

3.4.3.1 Colóides protetores

Colóides protetores são estabilizadores poliméricos atuam na estabilidade coloidal da emulsão por estabilização estérica, impedindo o contato entre as partículas de polímero e assim evitando coagulação e aglomeração das partículas mostrada na Figura 9. Os tipos mais eficazes são considerados blocos anfifílicos ou copolímeros de enxerto, onde a parte hidrofóbica adere ou fica fortemente impregnada na superfície da partícula. A outra parte da cadeia é a principal, uma macromolécula hidrofílica de alta massa molar que se expande para a fase aquosa (BUDHLALL *et al.*, 2001).

Figura 9 – Mecanismo de estabilização estérica



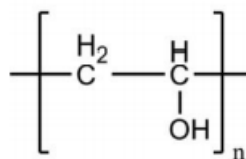
Fonte: Lange (2011).

Além de estabilizador os colóides protetores também influenciam na viscosidade e na reologia do polímero. Os colóides protetores podem ser polímeros naturais, naturais modificados ou sintéticos. Na classe dos polímeros naturais temos os polissacarídeos e as proteínas, sendo o amido e a celulose tipos de polissacarídeos. O álcool polivinílico (PVA) é um exemplo de polímero sintético (LANGE, 2011). Atualmente os colóides mais utilizados em polimerização de PVAc são álcool polivinílico para látex de PVA e hidroxietilcelulose para revestimentos arquitetônicos.

3.4.3.1.1 Álcool polivinílico

O nome químico do PVA (PVOH, POVAL ou PVAL) é álcool polivinílico, sendo o primeiro colóide sintético preparado em 1924. Basicamente é produzido pela polimerização do monômero de acetato de vinila em poli (acetato de vinila), seguido por hidrólise dos grupos acetato normalmente em escala industrial por alcoólise alcalina, na Figura 10 é representado a unidade repetitiva do polímero álcool polivinílico. O PVA é utilizado industrialmente em várias aplicações, onde necessita-se de propriedade adesiva para substâncias polares e propriedades mecânicas elevadas (SUZUKI *et al.*, 2003; THONG; TEO; NG, 2016). O PVA é um polímero iônico, solúvel em água e de alta massa molar também utilizado como emulsionante polimérico, o qual é chamado por vezes de “colóide protetor”, sendo aplicado para aumentar a estabilidade das partículas em látex contra a coagulação. A sua produção como emulsificante começou na Alemanha durante meados de 1930 (YAMAK, 2013).

Figura 10 – Representação da estrutura monomérica do álcool polivinílico.



Fonte: (STEINMACHER; ARAÚJO; SAYER, 2015)

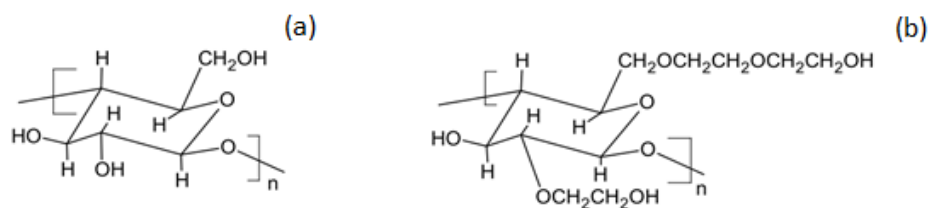
O uso de PVA parcialmente hidrolisado é o mais utilizado em polimerização em emulsão industrial de PVAc, o grau de hidrolise comum é de 85 a 90%. Possui o balanço certo de grupos hidrofóbicos e hidrofílicos. A utilização de grades com maiores teores de hidrolise aumentam a resistência a água do polímero (STEINMACHER; ARAÚJO; SAYER, 2015).

3.4.3.1.2 Hidroxietilcelulose (HEC)

O HEC é um composto derivado da celulose, usado como espessante em cosméticos, alimentos, tintas e colóides protetores em processos de polimerização em emulsão. Comportamento tixotrópico é obtido com a adição de HEC, ou seja, redução da viscosidade quando ocorre cisalhamento. Esse comportamento reológico, pseudoplástico; é desejado em alguns produtos como na aplicação de um revestimento (KÄSTNER *et al.*, 1996).

A reação dos grupos hidroxila da celulose com óxido de etileno dão origem ao HEC. Com a substituição dos grupos hidroxila da celulose, as cadeias tornam-se mais desordenadas e móveis devido à quebra das ligações de hidrogênio. Devido a essa alteração os compostos de celulose podem ser solúveis em água e solventes inorgânicos. Na Figura 11 pode-se observar a estrutura química da celulose e do hidroxietilcelulose (PIZZI, 2003).

Figura 11 – Representação da (a) unidade repetitiva da molécula da celulose e (b) unidade repetitiva da molécula de hidroxietilcelulose.



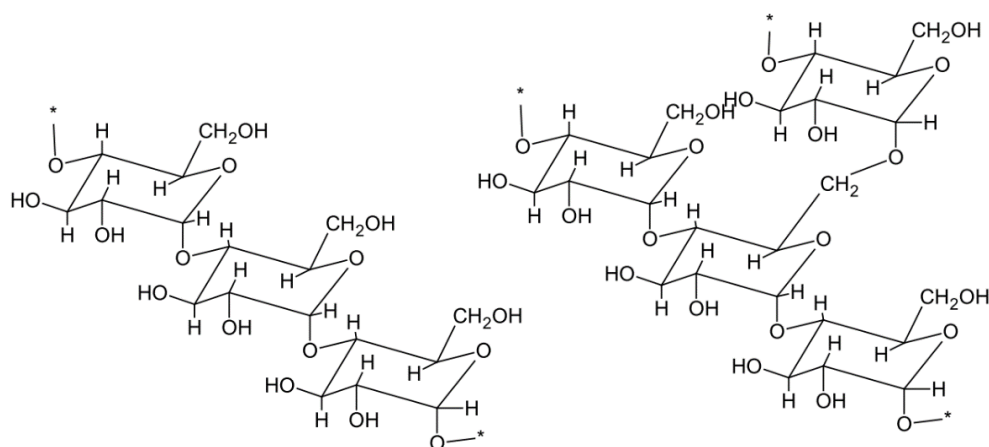
Fonte: Lange (2011).

O aspecto físico do HEC é um pó branco facilmente dispersável em água. Em água com pH abaixo de 7 ocorre o retardamento da taxa de hidratação do HEC, já pH superior a 7 essa taxa aumenta. Quando adicionado o HEC em água alcalina ocorre a sua hidratação rapidamente podendo levar a aglomerações (LANGE, 2011).

3.4.3.1.3 Amido

O amido é um carboidrato polimérico composto por unidades ligadas de 1,4-D-glicose e composto por dois tipos de polissacarídeos: amilose e amilopectina conforme demonstrado as estruturas na Figura 12. A amilose (25-30%) é uma macromolécula essencialmente linear composta por unidades α -1,4 (~ 99%) contendo pontos de ramificação α -1,6 (~ 1%), contribui majoritariamente para a fase amorfa do grânulo de amido. Já a organização cristalina periférica é formada pela amilopectina, a qual é uma estrutura altamente ramificada contendo pontos de ramificação do tipo α -1,6 a cada 20-30 unidades de glicose. A amilose e a amilopectina determinam as propriedades térmicas e perfil de retrogradação dos amidos (THAKUR *et al.*, 2019).

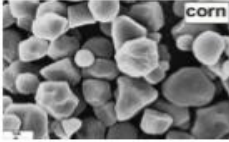
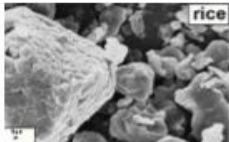
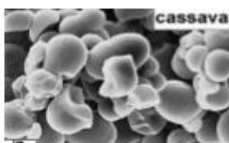

Figura 12 – Esquerda: amilose. Direita: amilopectina



Fonte: Lange (2011).

As frações de amilose e amilopectina presentes no amido variam conforme sua origem vegetal e reflete diretamente em suas propriedades físico-químicas. Conforme ilustrado na Tabela 3, além das frações de amilose e amilopectina outras propriedades variam conforme a origem botânica do amido, como: formato e tamanho dos grânulos e teor de lipídios. O tamanho dos grãos de amidos pode variar entre 1 a 100 μm (AZEVEDO *et al.*, 2018; PRASITNOK *et al.*, 2017).

Tabela 3 – Características de amidos de diferentes fontes vegetais.

Fonte	Forma do Grânulo	Diâmetro (μm)	Amilose (%)	Amilopectina (%)	Lipídios (mg/100 g de amido seco)
Milho		5 - 26	28	72	796
Arroz		3 - 8	30	70	760
Mandioca		5 - 30	18	82	188
Batata		15 - 100	18	82	107

Fonte: adaptado de BeMiller e Whistler, 2009.

A gelatinização do amido é uma de suas propriedades mais importantes, ela ocorre quando o amido é aquecido em meio aquoso ocorrendo uma transformação irreversível do amido granular para uma pasta viscoelástica. Esse processo ocorre pelo rompimento de algumas ligações internas de hidrogênio que são responsáveis pela estabilização da estrutura cristalina do grânulo, dando entrada a água em sua estrutura molecular. Após a gelatinização um gel é formado, o qual conforme a concentração de amido pode variar de um gel opaco à uma pasta viscoelástica (AZEVEDO *et al.*, 2018).

A retrogradação ou recristalização é um processo que pode ocorrer sob condições favoráveis, após a gelatinização, onde o amido volta a apresentar uma forma cristalina. É um importante comportamento que corresponde ao envelhecimento dos filmes de amido, tornando-os mais quebradiços e rígidos (AZEVEDO *et al.*, 2018).

Amidos modificados superam as limitações dos amidos naturais, aumentando sua utilização em aplicações alimentícias e industriais, os tipos comerciais na sua maioria isolados de milho, trigo, batata e mandioca. Entre os amidos comerciais, o

amido de milho ceroso, é um tipo de amido com baixo teor ou isento de amilose o qual é muito utilizado como base para amidos modificados fornecendo estabilização, texturização e espessamento (HSIEH, C. *et al.*, 2019).

Modificação química do amido, por exemplo, com anidrido octenil succínico, altera as propriedades hidrofílicas naturais e proporciona propriedades anfífilas. Desta forma, a molécula de amido passa a apresentar características hidrofílicas e hidrofóbicas, podendo atuar como um agente emulsificante e estabilizador de uma emulsão através da estabilização estérica, onde segmento hidrofóbico mantém a macromolécula aderida à superfície enquanto a porção hidrofílica impede que as gotículas se aproximem evitando agregação e coalescência. Um amido fisicamente modificado é geralmente usado para melhorar a estabilidade e as propriedades das emulsões, mas alguns amidos gelatinizados podem atuar como um emulsificante, tais como: amido de arroz ceroso, amido de arroz não ceroso, amido de milho ceroso e amido de milho gelatinizado por alta pressão. Os amidos cerosos, que contêm predominância de amilopectina, requerem menos energia para iniciar o processo de gelatinização e proporcionam maior extensão do inchamento do que o amido de amilose normal (YULIANINGSIH; GOHTANI, 2019).

Amidos são comprovados tecnicamente como colóides protetores em emulsões estáveis de polímeros de copolímeros de acetato de vinila. Dentre os tipos de amidos que podem ser utilizados, incluem-se: hidroxietil amido, hidroxipropil amido, carboximetil amido, metil-alfa-D-glucósico e combinações. A mistura de dois tipos desses amidos é mais eficiente do que somente um. Estes amidos podem apresentar maior estabilidade ao calor ao comparar com outros sistemas de colóide protetor como éteres de celulose. O filme polimérico com uso desses amidos é de coloração clara e flexível (KOVATS, 1973).

3.4.4 Agentes tampões

Agentes tampões são normalmente sais tem a função de controlar o pH da emulsão e evitar a separação de fases, podendo ser adicionado antes, durante ou após a polimerização. Uma emulsão de PVAc normalmente ocorre na faixa de pH entre 4,5 e 5,5. O produto bicarbonato de cálcio é bastante utilizado nesta finalidade. A quantidade adicionada de um agente tampão pode variar na faixa de 0,01 a 1,0% em relação ao peso total da emulsão (HANSON; COMPANY, 1970; LANGE, 2011).

Outra função do agente tampão é controlar a taxa de decomposição do iniciador. Isto ocorre pois com adição do agente tampão há aumento no pH do sistema e assim desacelera a taxa de decomposição do iniciador a qual é acelerada em condições ácidas (LANGE, 2011).

3.4.5 Agentes antiespumantes

Os agentes antiespumante são utilizados em alguns casos de forma preventiva à formação de espuma ou corretiva para eliminar a espuma já gerada. Comumente são produtos à base de silicones, óleos minerais ou surfactantes (SKEIST, 1977). Durante o processo de polimerização a ocorrência de espuma, normalmente gerada por alta tensão superficial e impurezas de surfactantes, pode levar a problemas na emulsão. Os agentes antiespumantes atuam na interfase líquido / ar eliminando a formação de bolhas (HERK, 2013; LANGE, 2011).

Problemas de aplicação nos adesivos também pode ter relação com espuma, pois o ar presente no produto aumenta a viscosidade, resultando numa medição incorreta e aplicando uma quantidade de adesivo não suficiente para se obter um bom resultado da colagem. A adição de uma pequena quantidade de agente antiespumante, entre 0,1 e 0,2%, é suficiente para prevenir ou eliminar as espumas (SKEIST, 1977).

3.4.6 Biocidas

Os biocidas protegem os revestimentos e látex a contaminação microbiológica de fungos e bactérias durante seu armazenamento. O crescimento de microorganismos pode destruir e danificar as propriedades dos produtos, digerem as substâncias presentes no meio gerando odores desagradáveis, alterando a coloração, diminuem a viscosidade e enfraquecem a ligação adesiva (LANGE, 2011; SKEIST, 1977).

Antigamente era comum nas emulsões uma quantidade grande de monômero residual no látex o qual inibia o crescimento microbiológico, porém devido a questões ambientais esse cenário mudou sendo necessário o uso dos agentes biocidas. Os produtos mais usados são à base de benzisotiazolinonas ou isotiazolinonas, na

quantidade de 0,05 a 0,5% em relação a quantidade total de produto (HERK, 2013; LANGE, 2011).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PROPRIEDADES DOS AMIDOS

5.1.1 Avaliação do teor de amilose

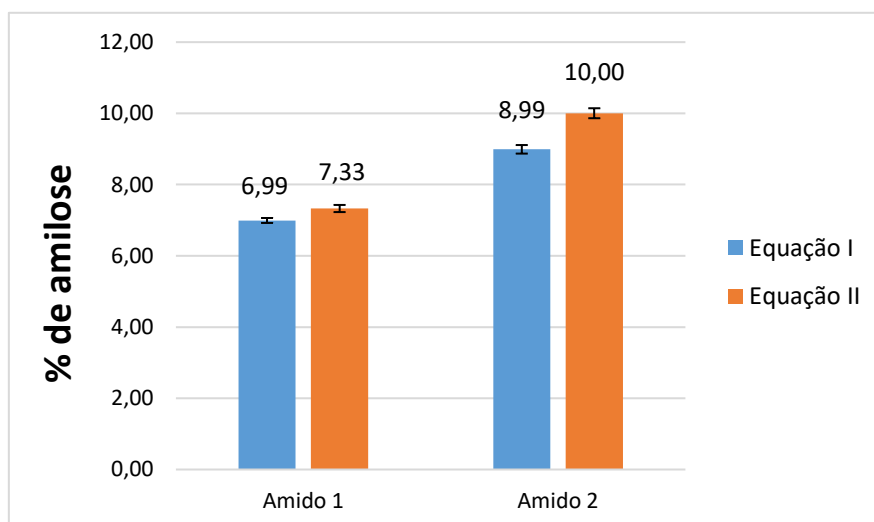
Na Figura 14 é apresentado os resultados obtidos das amostras de amido s conforme a metodologia empregada e as equações I e II descritas no item 4.3.1. O amido 1 apresentou em média um teor de amilose de 6,99% (I) e 7,33% (II) e o amido 2 resultou em 8,99% (I) e 10,0% (II). Verifica-se que o amido 2 apresenta maior teor de amilose quando comparado ao amido 1, em ambas equações. As equações de regressão linear utilizadas foram:

$$(I) \text{ Teor de amilose (\%)} = 1,4899 + 46,1109 \times \text{Abs620};$$

$$(II) \text{ Teor de amilose (\%)} = (5,83539 + 1,47157 \times \ln(\text{Abs620}))^2$$

Onde: Abs620 é a absorvância a 620 nm no espectrofotômetro

Figura 14 – Resultado do teor de amilose.

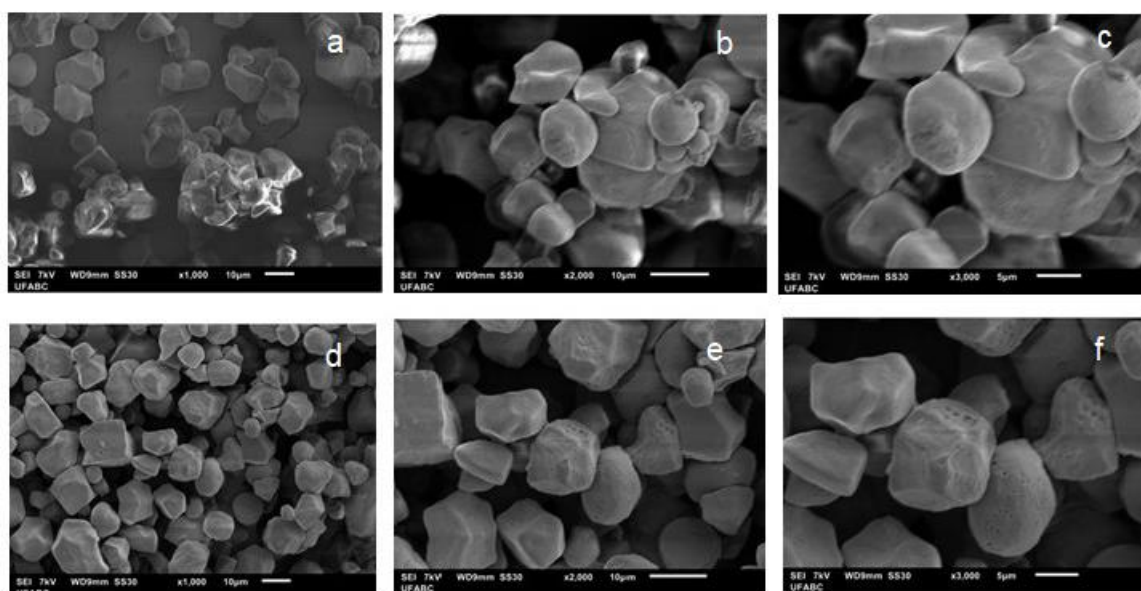


O conteúdo de amilose e amilopectina presentes no amido, variam conforme a fonte botânica (GUINESI *et al.*, 2006). Os amidos nativos possuem composição de 20 a 30% de amilose e de 70 a 80% de amilopectina (LIMA *et al.*, 2012). Os amidos cerosos são compostos majoritariamente por amilopectina, possuindo o teor de amilose inferior a quantidade de 10% (NAGULESWARAN *et al.*, 2013).

5.1.2 Avaliação da morfologia e tamanho de grânulos dos amidos

A morfologia dos amidos está representada na Figura 15 através das micrografias obtidas por MEV. Observa-se que os grânulos de ambos os amidos apresentam diferentes tamanhos e de formatos esféricos, elípticos e irregulares. Também é possível observar superfícies lisas e porosas dos grânulos, sendo o Amido 2 com maior presença de poros, distribuídos heterogeneamente na superfície do. Mesmas características foram observadas por outros autores (ALMEIDA, 2020; WEBER; COLLARES-QUEIROZ; CHANG, 2009).

Figura 15 – Micrografias obtidas por MEV do amido 1: (a), (b) e (c) e amido 2: (d), (e) e (f).



A morfologia dos grânulos de amido foi estudada por Hsieh *et al.* (2019), realizando análise comparativa entre amido de milho nativo e amido de milho ceroso não apresentando diferenças entre a mesma fonte botânica. O amido de milho ceroso apresentou características morfológicas semelhantes as encontradas neste estudo, formatos principalmente esféricos com alguns ângulos truncados.

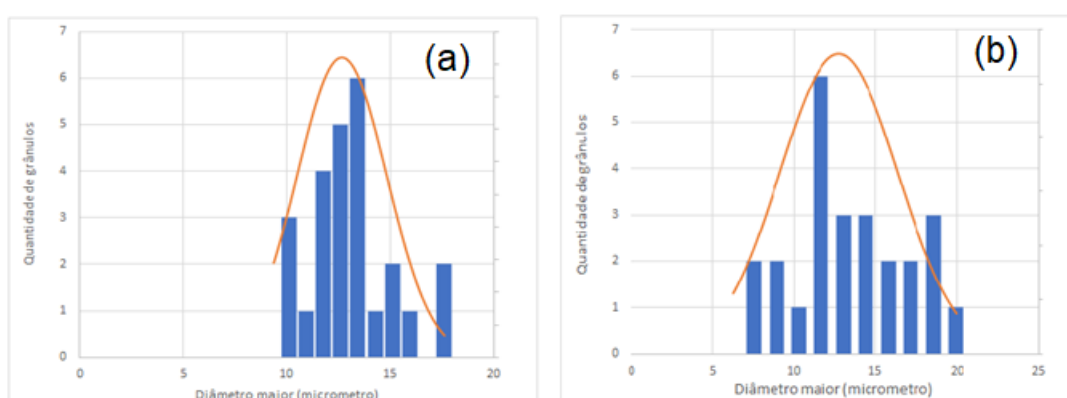
No estudo de Naguleswaran *et al.* (2013), a morfologia encontrada para o amido de milho nos grânulos maiores foi correlacionada a forma poliédrica e os grânulos menores a formas irregulares e esféricas. A análise das micrografias de MEV correspondem as micrografias realizadas no presente trabalho. A presença de poros

na superfície dos grânulos foi definida neste estudo como existência natural podendo ser reflexo das extremidades do tubo, como canais nos grânulos de amido. Os amidos cerosos apresentam morfologia similar aos amidos de milho nativos, normalmente com maior rugosidade na superfície (WEBER; COLLARES-QUEIROZ; CHANG, 2009).

Alteração da porosidade na estrutura também pode estar relacionada com modificações realizadas nos amidos. Inserção de grupos que reagem permanentemente com a molécula de amido, alteram as propriedades hidrofílicas ou hidrofóbicas o que pode causar ligações laterais entre cadeias de amidos e alterar a porosidade da estrutura recém formada. A porosidade pode ser importante para propriedades de solubilidade ou reatividade, para muitos processos químicos e físicos. O conhecimento sobre adsorção e dessorção pode auxiliar processos tecnológicos a selecionar fatores que alteram a estabilidade em produtos (WŁODARCZYK-STASIAK *et al.*, 2017).

Os valores médios de diâmetro menor foi de 10,87 μm e 10,70 μm e do diâmetro maior foi de 12,64 μm e 12,73 μm , respectivamente para os amidos 1 e 2. Os resultados de diâmetro médio menor e maior foram similares em ambos os amidos. Na Figura 16 é apresentado a distribuição de diâmetros maior do Amido 1 e Amido 2.

Figura 16 – Curvas de distribuição de diâmetro de grânulos do amido em função da frequência para (a) amido 1 e (b) amido 2.



É possível se observar as diferenças na distribuição de tamanho pelo diâmetro maior entre os amidos, nas Figuras 16-a e 16-b, maior largura de distribuição no amido 2, abrangendo uma faixa que se inicia em aproximadamente 6 μm até 20 μm . Já o amido 1, apresentou a amplitude de 10 μm até aproximadamente 17 μm .

O conhecimento da forma e do tamanho de grânulos é relevante para avaliar as propriedades tecnológicas. Estudos realizados por outros autores os quais avaliaram a distribuição de tamanho de diâmetro dos amidos de milho obtiveram resultados bastante similares aos ranges de distribuição entre 5 a 20 μm (JIRANUNTAKUL *et al.*, 2011; MINAKAWA; FARIA-TISCHER; MALI, 2019; NAGULESWARAN *et al.*, 2013).

5.1.3 Gelatinização dos amidos

Nas Figuras 17 e 18 são apresentadas as curvas endotérmicas referentes ao processo de gelatinização do amido 1 e amido 2. A partir de cada termograma foi obtido o valor de T_0 (temperatura de início da gelatinização), T_c (temperatura final de gelatinização), temperatura de pico (T_p) e da entalpia (ΔH) de gelatinização.

Figura 17 - Curva endotérmica de DSC do amido 1.

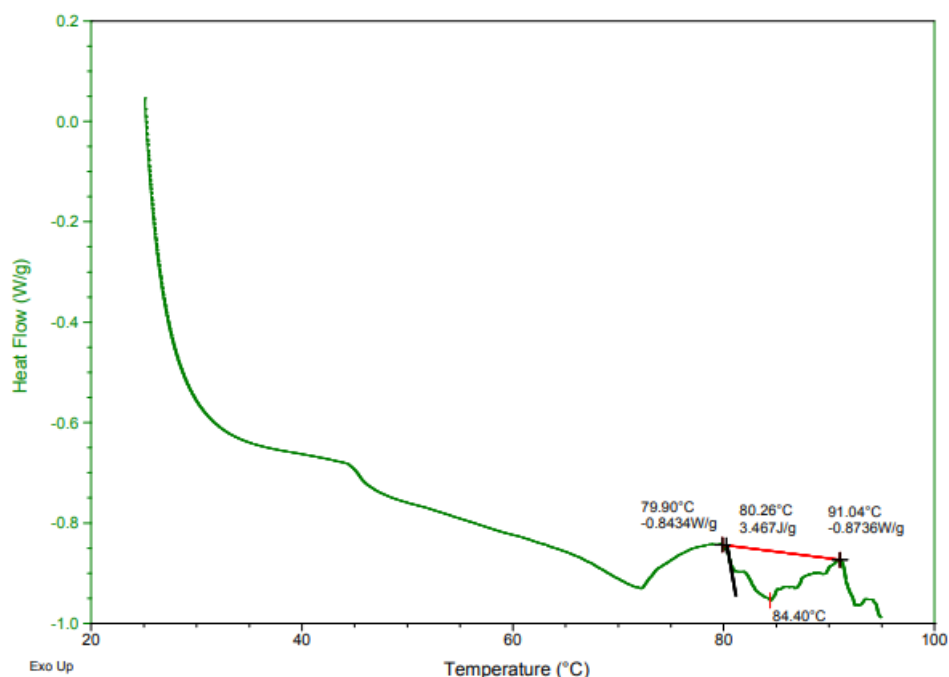
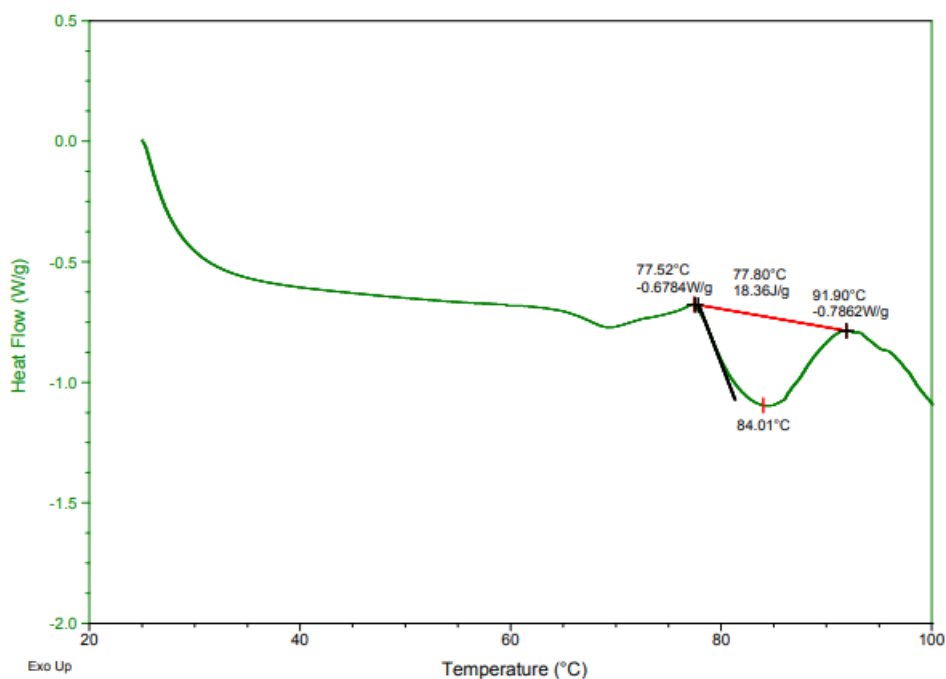


Figura 18 - Curva endotérmica de DSC do amido 2.



Na Tabela 6 é apresentado os resultados das transições térmicas obtidas por DSC das amostras dos amidos.

Tabela 6 – Resultados obtidos nos termogramas de DSC dos amidos

Amostra	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{Jg}^{-1}$
Amido 1	79,90	84,40	91,04	3,47
Amido 2	77,52	84,01	91,90	18,36

O amido 1 apresentou a T_0 de 79,9 °C sendo superior em aproximadamente de 2 °C ao Amido 2, o qual obteve a T_0 de 77,5 °C. Analisando a T_p e a T_c , ambos apresentam valores próximos sendo 84,4 °C e 91,0 °C para o Amido 1 e 84,0 °C e 91,9°C para o Amido 2.

A entalpia de gelatinização (ΔH) amido 2 resultou em 18,36 Jg^{-1} , sendo aproximadamente 5,3 vezes superior ao valor de 3,47 Jg^{-1} do amido 1, ou seja, um maior gasto energético para a gelatinização do amido 2.

No processo de gelatinização ocorre uma transição ordem-desordem e envolve a ruptura da organização molecular dentro dos grânulos de amido (SCHLEMMER, 2011). O amido 2, que apresentou maior entalpia de gelatinização, um dos fatores pode estar relacionado ao seu maior teor de amilose pois estudos avaliaram amidos com diferentes teores de amilose e relaciona ao aumento da entalpia de gelatinização com o aumento do teor de amilose. A amilose devido a sua estrutura linear possui menor mobilidade molecular e necessita maiores temperaturas no processo de gelatinização para rompimento de suas ligações e para constituir novas ligações com a água. (WEBER, 2005)

A avaliação do tamanho de grânulos também é relacionada a propriedades térmicas. Estudos realizados comprovaram a correlação entre os tamanhos e distribuição de tamanho de grânulos de amido com as suas propriedades térmicas (DSC) (LEONEL, 2007). Comprovou em seu estudo que os grânulos grandes de amido de milho normal, ceroso e de alto teor de amilose apresentou menor temperatura de gelatinização inferindo que os cristalitos estão mais perfeitamente alinhados dentro da lamela cristalina e uma amplitude maior entre T_0 e T_c para os grânulos menores (NAGULESWARAN *et al.*, 2013).

5.2 PROPRIEDADE DAS EMULSÕES

5.2.1 Polimerização

O processo de polimerização em emulsão ocorreu com a estabilidade da emulsão durante todo o processo. Através do monitoramento, observou-se que a reação ocorreu com poucos picos exotérmicos sendo o processo todo com temperaturas estáveis e próximo a temperatura de controle do processo. A mudança de cor, de transparente para branco leitoso ocorreu ao final do processo sendo característico da emulsão polimerizada.

A amostra do experimento PVAc/PVA/3, com uso o do emulsificante padrão álcool polivinílico de menor percentual, não apresentou eficiência como emulsificante nessa concentração na formulação empregada, ocorrendo instabilidade e coagulação na emulsão durante o processo de polimerização. Essa quantidade de PVA para a formulação projetada não foi suficiente para sua estabilização.

Cazotti (2011) estudou a polimerização de poli (acetato de vinila) em emulsão com PVA de diferentes massas moleculares e quantidades. Obteve coagulação nos menores percentuais com o PVA de baixa massa molar ($M_w=50.000\text{g/mol}$), sendo a mesma referência do presente estudo. O uso de um PVA com maior massa molar ($M_w=147.500\text{ g/mol}$) foi eficaz para estabilização em menor percentual.

5.2.2 Análises de caracterização das emulsões

Os resultados das análises de pH, teor de sólidos teórico, teor de sólidos obtido e monômero livre das amostras de emulsões são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultado de pH, teor de sólidos, monômero livre

Amostra	Emulsificante	pH	Teor de sólidos teórico (%)	Teor de sólidos obtido (%)	Teor de monômero livre (%)
PVAc/PVA/3	PVA			Coagulou	
PVAc/AMIDO1/3	Amido 1	4,4	55,0	52,7	0,11
PVAc/AMIDO2/3	Amido 2	4,3	55,0	53,2	0,10
PVAc/PVA/5	PVA	5,0	57,3	55,0	0,13
PVAc/AMIDO1/5	Amido 1	4,7	57,3	55,9	0,09
PVAc/AMIDO2/5	Amido 2	4,7	57,3	55,0	0,08
PVAc/PVA/10	PVA	5,0	62,3	60,0	0,09
PVAc/AMIDO1/10	Amido 1	4,6	62,3	58,6	0,06
PVAc/AMIDO2/10	Amido 2	4,7	62,3	59,4	0,07

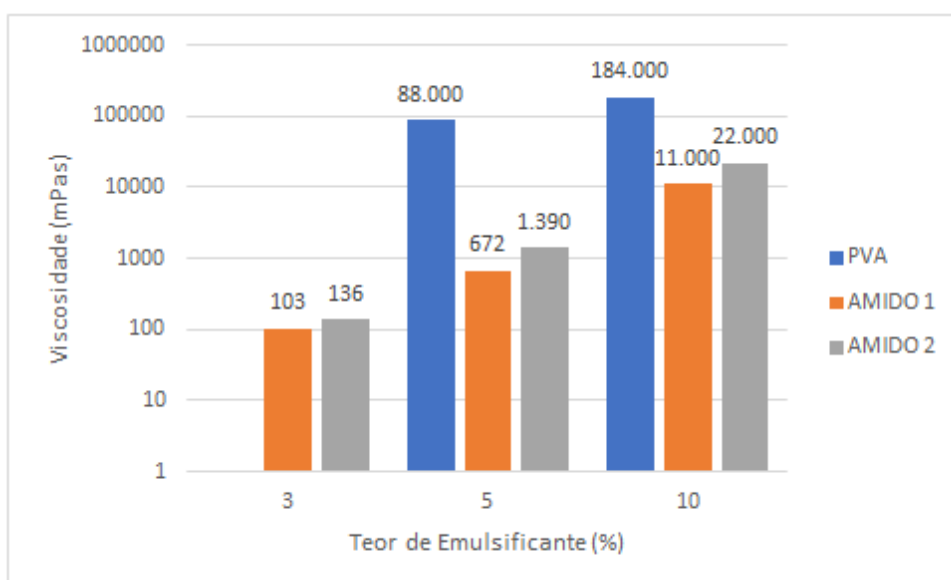
Na literatura o valor referenciado de pH para emulsões de PVAc é na faixa de 4,5-5,5 sendo o resultado de pH da maioria dos experimentos presentes nessa faixa e poucos valores ligeiramente mais baixo (LANGE, 2011).

O teor de sólidos resultante dos experimentos apresentou valores inferiores ao cálculo teórico de teor de sólidos. Essa diferença é verificada em todos os experimentos sendo parte da perda de teor de sólidos relacionado a quantidade de monômero livre, ou seja, monômero que não reagiu durante o processo de

polimerização conforme apresentado na Tabela 7. É conhecido que se tenha um percentual de monômero residual em processo de polimerização em emulsão de PVAc. A outra parte de perda de teor de sólidos ocorreu durante o processo reacional, podendo ser reduzida com processos de polimerização mais eficientes. O tipo de condensador e a temperatura de água para resfriamento influenciam na eficiência para redução de perda de monômero durante o processo. Neste estudo foi utilizada água a temperatura ambiente, sendo a opção disponível.

O emulsificante amido 1 possui viscosidade inferior ao amido 2, e essa diferença refletiu resultou em viscosidades menores nas emulsões conforme pode-se observar na Figura 19.

Figura 19 – Viscosidades das emulsões em função do tipo e teor de emulsificante.



Já os experimentos com o emulsificante PVA apresentaram maior viscosidade quando comparado aos amidos. No estudo por Lange (2011) foi polimerizado PVAc em emulsão diferentes emulsificantes, entre eles, amido e PVA. Foi obtido, num mesmo percentual de uso de 3%, viscosidade com amido e álcool PVA de 200 cP e 18.000 cP, respectivamente. Observou-se que a viscosidade do PVOH foi maior, apesar da diferença entre os tipos de amido e PVA utilizados na pesquisa dos autores e nesta, mostrando comportamentos similares entre estes emulsificantes.

Os principais motivos atribuídos a obtenção de menores viscosidade pode estar relacionado a menos enxerto, degradação oxidativa e estabilização (LANGE, 2011).

O resultado de maior viscosidade com o emprego do amido 2 também pode estar relacionado ao maior número de pequenos grânulos, sendo que aumenta a superfície de contato, podendo ocorrer reações químicas mais rápidas (NAGULESWARAN *et al.*, 2013).

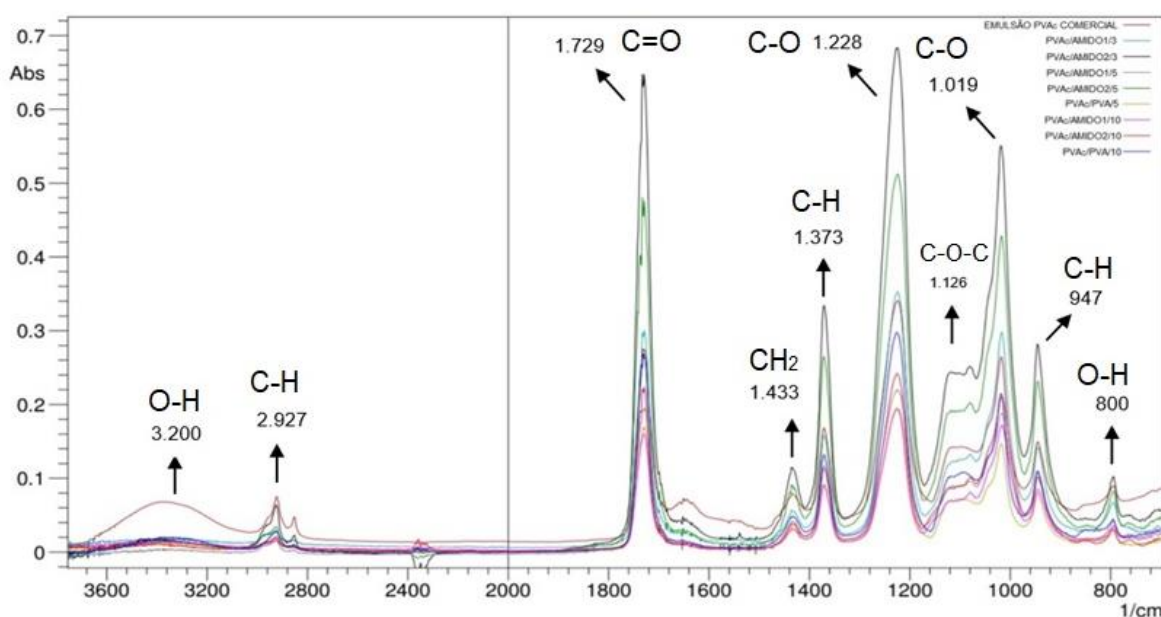
Em emulsões poliméricas, a viscosidade está relacionada com a diferença de tamanho entre as dimensões poliméricas do polímero e o meio solvente, quanto maior o tamanho da partícula do polímero (volume hidrodinâmico), maior será a viscosidade da emulsão. Além do tamanho da partícula, a viscosidade também reflete informações sobre as dimensões da cadeia e massa molecular (REOLON, 2011).

O processo de emulsificação com decorrente redução na viscosidade vem sendo um tema de grande interesse nos últimos anos, ainda mais envolvendo emulsificantes de baixo custo, baixa dosagem e boa redução de viscosidade são sistemas de alta eficiência. A redução da viscosidade pela emulsificação está relacionada a eficiência desse processo, onde a emulsificação do tipo óleo em água (O/A), as gotículas de óleo são cercadas por uma camada de água e o atrito entre moléculas de óleo é alterado para atrito entre e as moléculas de água, reduzindo a viscosidade (WANG; LAI, 2019).

5.2.3 FTIR das emulsões

Os espectros de IV das emulsões de PVAc são demonstrados na Figura 20. É possível identificar as bandas sobrepostas das amostras com as da emulsão comercial. Diferenças de intensidade das bandas e pequenas variações são observadas provavelmente a diferenças na composição dessa emulsão, mas as principais bandas características de PVAc foram obtidas.

Figura 20 – Espectro de FTIR dos polímeros obtidos e emulsão de PVAc comercial.



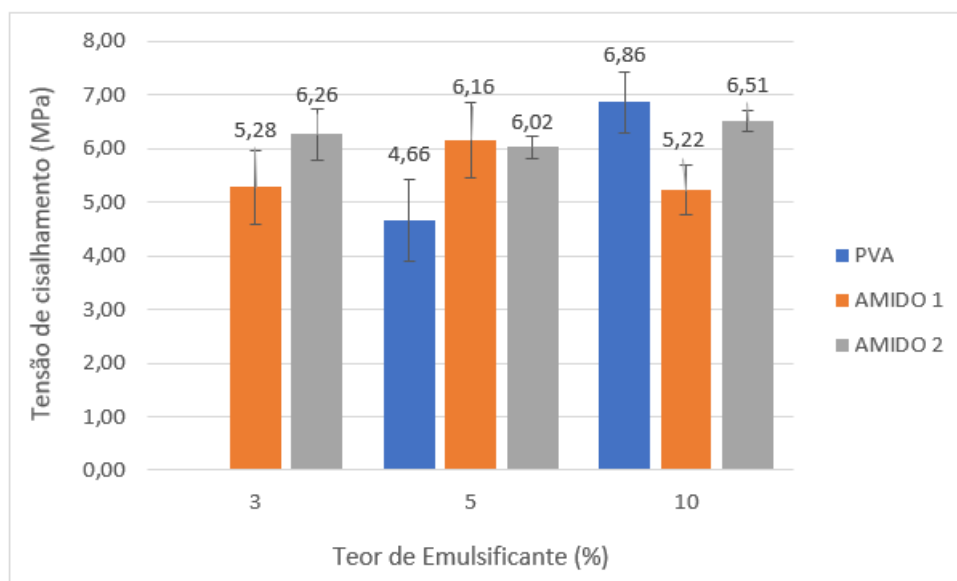
No espectro é possível identificar bandas relativas ao polímero de PVAc, sendo aproximadamente: 3200 cm^{-1} e 800 cm^{-1} correspondente as vibrações estiramento O-H, estando presentes para a emulsão PVAc comercial e os experimentos com emulsificante PVA devido ao seu grupo O-H. A banda em 2927 cm^{-1} correspondente a deformação axial C-H, 1729 cm^{-1} devido a vibração C=O; a banda em 1433 cm^{-1} refere-se ao estiramento CH_2 , $1228\text{-}1019\text{ cm}^{-1}$ atribui aos alongamentos de vibrações -O-C, 1373 cm^{-1} deformação angular simétrica C-H, 1126 cm^{-1} deformação axial O-C-C e em 947 cm^{-1} correspondente a deformação angular fora do plano C-H, e em 800 cm^{-1} vibrações estiramento O-H (BUBEV; GEORGIEV; MACHKOVA, 2016; COSTA, 2012; MESQUITA, 2002; ZHANG, N. *et al.*, 2020).

De acordo com os espectros analisados pode-se confirmar que os polímeros obtidos são PVAc. As bandas presentes nesses espectros estão de acordo com a literatura, com o estudo de outros autores e sobrepõem as bandas obtidas na análise conjunta com a emulsão comercial de PVAc.

5.2.4 Poder de adesão

Os resultados quantitativos de resistência ao cisalhamento o qual quantifica a força de adesão das amostras com diferentes emulsificantes em substrato de madeira (MDF) são apresentados na Figura 21.

Figura 21 – Resistência ao cisalhamento de substratos de MDF e emulsões avaliadas.



Alguns fatores influenciam no resultado da colagem, entre eles, a viscosidade que pode interferir em uma maior ou menor penetração do adesivo nos poros dos substratos de madeira (MDF) e o teor de sólidos o qual tendência o aumento de resistência mecânica. Neste estudo, de forma geral não demonstrou relação dos resultados com estes dois parâmetros.

No teor de 3% de emulsificante, o amido 2 apresentou maior resistência de aproximadamente 11% superior quando comparado ao amido 1. No percentual de 5%, nota-se resultado inferior do PVA tendo resultado menor de até 21% em relação ao amido 1. Já nas amostras com 10%, o resultado do PVA ficou maior comparado aos amidos, sendo 23% maior que o amido 1 e 10% maior que o amido 2.

Avaliando os corpos de prova após o processo de descolagem, conforme Figura 22, observa-se que a ruptura ocorreu parcialmente no substrato de MDF para todos os experimentos. Esse perfil de descolagem, onde ocorre a ruptura no substrato, é bem avaliado para adesivos, pois a linha adesiva foi mais resistente que o próprio substrato colado, porém pode influenciar nos resultados quantitativos devido a uma mescla entre a resistência do sistema adesivo e do substrato. Com os resultados apresentados nos testes acima, comprova-se a eficiência das emulsões na colagem de substratos MDF.

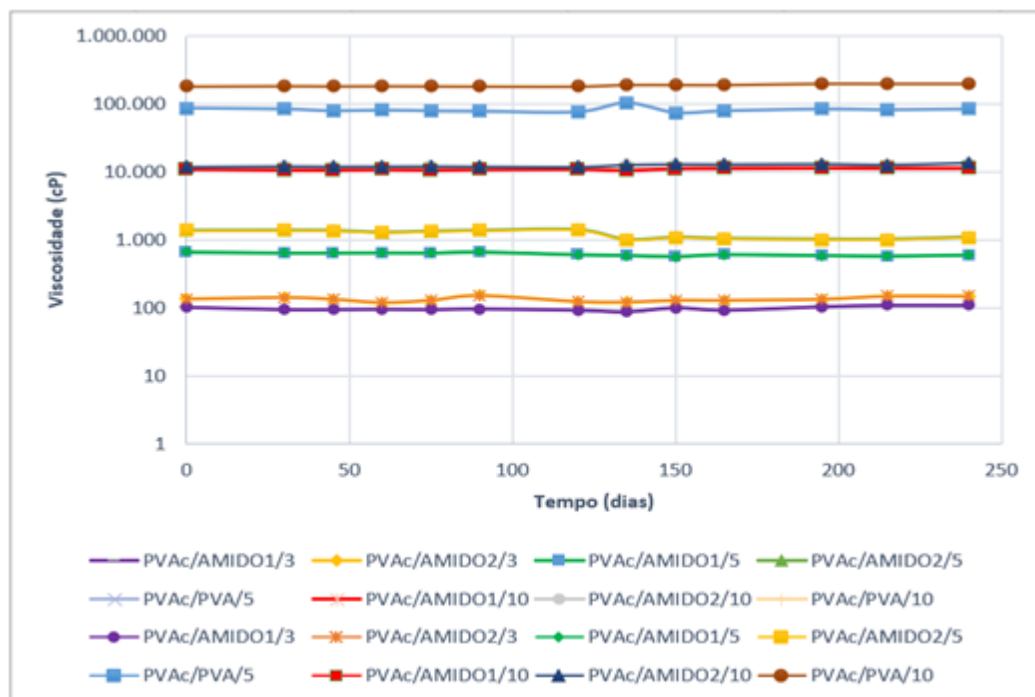
Figura 22 – Corpos de prova após descolagem dos experimentos. Corpos de prova após descolagem dos experimentos (a) PVAc/AMIDO1/3, (b) PVAc/AMIDO2/3, (c) PVAc/AMIDO1/5, (d) PVAc/AMIDO2/5, (e) PVAc/PVA/5, (f) PVAc/AMIDO1/10, (g) PVAc/AMIDO2/10 e (h) PVAc/PVA/10.



5.2.5 Estabilidade das emulsões

O monitoramento da viscosidade durante o tempo do armazenamento das amostras é representado na Figura 23. O acompanhamento ocorreu num intervalo de 240 dias após a preparação das amostras.

Figura 23 – Estabilidade da viscosidade das emulsões em função do tempo



Para analisar a possibilidade de substituição do emulsificante, de PVA para amido, o acompanhamento da estabilidade das emulsões é um fator importante. Foram considerados bons resultados nas amostras, observa-se a estabilidade da viscosidade, pequenas variações podem ser observadas o que pode estar relacionado a desvio de resultados na análise principalmente pelo range de temperatura da amostra o qual é padronizado entre 24 a 26°C.

Gómez-Luría *et al.* (2019) avaliaram que a estabilidade das emulsões está relacionada a propriedades dos amidos como o tamanho das partículas e o grau de substituição. Na fase aquosa são importantes as cadeias dispersas de amido pois se tornam formas de estabilização da emulsão. Moléculas de amido com superfície ativa são importantes na estabilização da interface água-óleo.

O uso de amidos modificados é importante pois esses processos tornam os amidos mais resistentes a superar suas deficiências como o seu emprego em condições ácidas, cisalhamento mecânico, perda de viscosidade durante o processo de gelatinização, processo de retrogradação durante armazenagem, produzindo produtos mais estáveis (HSIEH, C. F. *et al.*, 2019).

Os amidos de milho cerosos apresentam melhores propriedades de estabilidade ao processo de retrogradação, maior estabilidade a baixas temperaturas,

pelo fato de praticamente não possuir amilose (WEBER; COLLARES-QUEIROZ; CHANG, 2009).

5.2.6 Temperatura mínima de formação de filme (TMFF)

Na Tabela 8 é apresentado os resultados obtidos para a temperatura mínima de formação de filme (TMFF). As temperaturas TMFF das amostras avaliadas apresentaram valores de 15 e 20°C. Verifica-se que o emulsificante amido não influenciou nessa propriedade comparando-se ao emulsificante referência.

Tabela 8 – Resultado de temperatura mínima de formação de filme

Amostra	Emulsificante		Temperatura mínima de formação de filme (°C)
	Tipo	Concentração (%)	
PVAc/AMIDO1/3	Amido 1	3	15
PVAc/AMIDO2/3	Amido 2	3	15
PVAc/PVA/5	PVA	5	15
PVAc/AMIDO1/5	Amido 1	5	15
PVAc/AMIDO2/5	Amido 2	5	15
PVAc/PVA/10	PVA	10	20
PVAc/AMIDO1/10	Amido 1	10	20
PVAc/AMIDO2/10	Amido 2	10	20

Lange (2011), ao estudar diferentes emulsificantes para polimerização de PVAc, entre eles três tipos de amidos, observou a não influencia na TMFF a qual resultou em valores de 15 a 19°C. A TMFF é uma propriedade que está relacionada a temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros, acima dessa temperatura os polímeros mudam suas propriedades passando de estado vítreo e quebradiço a macio, flexível e emborrachado (LANGE, 2011).

5.2.7 Tamanho de partículas

Na Tabela 9 é demonstrado os resultados obtidos de diâmetro médio de partículas (DP) e polidispersão, nas emulsões de PVAc. Observa-se que os amidos emulsificantes apresentaram um DP com valores muito próximos mesmo com aumento da sua concentração, no caso do álcool polivinílico esse valor aumentou consideravelmente. A polidispersão (PDI) para os experimentos com amido foi ligeiramente inferior ao comparado ao PVA, apresentando uma distribuição de tamanho de partículas mais uniforme.

Tabela 9 – Resultados de diâmetro médio de partícula (DP) e polidispersão das emulsões (PDI).

Amostra	Emulsificante	Conteúdo de emulsificante [m/m-%]	Teor de sólidos obtido (%)	DP (μm)	PDI
PVAc/AMIDO1/3	Amido 1	3,0	52,7	0,24	0,12
PVAc/AMIDO2/3	Amido 2	3,0	53,2	0,23	0,09
PVAc/PVA/5	PVA	5,0	55,0	0,87	0,48
PVAc/AMIDO1/5	Amido 1	5,0	55,9	0,19	0,05
PVAc/AMIDO2/5	Amido 2	5,0	55,0	0,20	0,10
PVAc/PVA/10	PVA	10,0	60,0	14,10	0,24
PVAc/AMIDO1/10	Amido 1	10,0	58,6	0,23	0,15
PVAc/AMIDO2/10	Amido 2	10,0	59,4	0,20	0,07

A redução do diâmetro das gotas está relacionada ao processo de emulsificação no qual com a redução da tensão interfacial permite que pequenas gotículas sejam formadas por energia mecânica (SAJJADI, 2007).

Os experimentos com amidos apresentaram um diâmetro médio de partículas (DP) com valores próximos nos experimentos, mesmo com aumento nas dosagens de emulsificante o DP manteve-se estável. Este efeito representa uma ótima propriedade emulsificante, o amido possui capacidade de estabilizar novas partículas e impedindo agregações a uma larga escala.

Para o PVA o efeito de agregação é conhecido, o qual representa menor eficiência na tensão superficial do meio reacional e ocorrem as agregações por menores adsorções ou taxa de enxerto, refletindo em altos valores de DP (BUDHLALL *et al.*, 2001).

Carrà *et al.* (2005) realizaram estudo sobre a participação do PVA, além da estabilização estérica, na cinética da reação circundando nas reações de enxerto com VAc e estas influenciam na nucleação e estabilização das partículas. A função do PVA é complexa e controversa, nas polimerizações se encontra em três fases: livre na fase aquosa, adsorvido fisicamente nas partículas do polímero ou enxertado quimicamente. Com estudo cinético das fases, foi formulado hipótese de mecanismos de interação, porém seu processo é irreprodutível devido a variação das propriedades macromoleculares.

6 CONCLUSÃO

As amostras de PVAc foram obtidas com o uso alternativo de emulsificante de amidos de milho cerosos modificados, material de fonte renovável, em substituição total ao derivado petroquímico álcool polivinílico. As principais conclusões deste estudo são apresentadas a seguir:

- A massa molar dos emulsificantes (avaliado indiretamente pela viscosidade) não foi um fator influente para o diâmetro médio de partículas (DP) e a polidispersidade (PDI) das emulsões. Visto que o álcool polivinílico possui menor massa molar comparado as macromoléculas de amidos. Nos resultados das amostras com amido o tamanho de médio de partículas (DP) foi ligeiramente menor e mais uniforme devido a melhor estabilização.
- A viscosidade das emulsões foi influenciada principalmente pelo poder emulsificante de cada tipo testado, onde as emulsões com amido apresentaram viscosidades menores comparado ao álcool polivinílico devido a melhor estabilidade do sistema reacional. Neste estudo, a viscosidade aumentou com o aumento no percentual de emulsificante para todos os tipos. Nas amostras com amido, a viscosidade ideal da emulsão foi obtida com 10%.
- Os amidos estudados atingiram características necessárias de estabilidade, com estabilidade das emulsões durante o processo reacional e após com o período de monitoramento por 240 dias. Pode-se concluir deste estudo que o amido foi mais eficaz que o álcool polivinílico, pois desempenhou a função emulsificante inclusive em concentrações baixas.
- Na avaliação da força de adesão em substrato de madeira, as amostras apresentaram desempenho considerável de resistência ao cisalhamento pois ocorreu parcialmente a ruptura do substrato de madeira (MDF).
- Considerando a avaliação da concentração de amido, a viscosidade foi o único fator avaliado que sofreu influência, demais características estudadas não apresentaram diferenças significativas. A viscosidade pode ainda ser ajustada no adesivo com o uso de agentes reológicos, conforme a necessidade.

- Conclui-se que o amido pode sim ser usado como agente emulsificante alternativo ao álcool polivinílico na polimerização poli (acetato de vinila). Destacando ao amido 2 e com a concentração ótima de 10% (m/m).

7 SUGESTÃO PARA FUTUROS TRABALHOS

Avaliar as propriedades de resistência a água dos adesivos com amido e PVA e classificação conforme norma europeia DIN-EN-204.

Sintetizar a modificação química no amido de milho ceroso com anidrido octenil succinico e/ou alternativas.

Desenvolver emulsões de PVAc de alta concentração polimérica, utilizando amidos como emulsificantes.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, R.D.; ÖCHSNER, A.; SILVA, L.F.M. (Eds.). **Handbook of Adhesion Technology**. [S.l.: s.n., s.a.]. E-book. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/978-3-642-01169-6>>. Acesso em: 13 ago. 2020.
- ADHESIVES.ORG. **Adhesives.org**. 2020. Disponível em: <<https://www.adhesives.org/>>. Acesso em: 18 abr. 2020.
- ALMEIDA, V.S. **Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de milho regular e ceroso reforçados com nanocelulose de eucalipto**. [S.l.]: Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.11693/hyhz20181000233>>. Acesso em: 13 ago. 2020.
- ANDREW, W. **Adhesives Technology Handbook**. 2. ed. New York: [s.n.], 2008. E-book.
- ANDREW, W. **Adhesives Technology Handbook**. 3. ed. New York: [s.n.], 2015. E-book. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35595-7.00005-X>. Acesso em: 13 ago. 2020.
- ASTM – American Society for Testing and Materials. **ASTM D 907**. [S.l.: S.n.], 2001.
- AVARO, M.R.A. *et al.* Two alternative methods to predict amylose content of rice grain by using tristimulus CIE lab values and developing a specific color board of starch-iodine complex solution. **Plant Production Science**, [s.l.], v. 14, n. 2, p. 164-168, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1626/pps.14.164>>. Acesso em: 13 ago. 2020.
- AZEVÊDO, L. *et al.* Propriedades do amido e suas aplicações em biopolímeros. **Cadernos de Prospecção**, Salvador, p. 351-358, 2018.
- BEMILLER, J.; WHISTLER, R. **Starch Chemistry and Technology**. [s.l.: s.n.]. v. 1
- BREWIS, D.M. **Handbook of Adhesive Technology**. [S.l.: s.n.], 1994. v. 15. E-book. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0143-7496\(95\)90006-3](https://doi.org/10.1016/0143-7496(95)90006-3)>. Acesso em: 13 ago. 2020.
- BRUYN, B.H. **The emulsion polymerization of vinyl acetate**. [S.l.: s.n.], 1999.
- BUBEV, E.; GEORGIEV, A.; MACHKOVA, M. ATR-FTIR spectroscopy study of the photodegradation protective properties of BP-4 and 4HBP in polyvinyl acetate thin films. **Journal of Molecular Structure**, [s.l.], v. 1118, p. 184-193, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.04.013>>. Acesso em: 13 ago. 2020.
- BUDHLALL, B.M. *et al.* Role of grafting in the emulsion polymerization of vinyl acetate with poly(vinyl alcohol) as an emulsifier. I. Effect of the degree of blockiness on the kinetics and mechanism of grafting. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, [s.l.], v. 39, n. 20, p. 3633-3654, 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/pola.10016>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

CARRÀ, S. *et al.* Grafting and adsorption of poly(vinyl) alcohol in vinyl acetate emulsion polymerization. **Polymer**, [s.l.], v. 46, n. 4 (spec. iss.), p. 1379-1384, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.061>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

CAZOTTI, J.C. **Efeito do tipo e concentração do poli(álcool vinílico) (PVOH) na polimerização em emulsão do acetato de vinila (VAc)**. [S.l.]: Universidade de São Paulo, 2011.

CHEN, M. *et al.* Soybean meal-based wood adhesive enhanced by phenol hydroxymethylated tannin oligomer for exterior use. **Polymers**, [s.l.], v. 12, n. 4, p. 758, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/polym12040758>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

COSTA, D.R. **Hidrogéis de PVA-NACMC para aplicação em curativos**. [S.l.: s.n.], 2012. p. 40.

DE BRUYNE, N.A. How glue sticks. **Nature**, v. 180, p. 262-266, 1957.

ERBIL, Y.H. Vinyl acetate emulsion polymerization and copolymerization with acrylic monomers. New York: [s.n.], 2000. E-book.

GADHAVE, R.V.; MAHANWAR, P.A.; GADEKAR, P.T. Starch-based adhesives for wood/wood composite bonding: Review. **Open Journal of Polymer Chemistry**, [s.l.], v. 7, n. 2, p. 19-32, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.4236/ojpcem.2017.72002>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

GALEMBECK, F.; GANDUR, M.C. Cientistas explicam o fenômeno da adesão. **Química e Derivados**, v. 393, p. 24-32, 2001.

GÓMEZ-LURÍA, D. *et al.* Insights of the ability of gelatinized fractions from non-chemical modified corn, rice, wheat, and waxy corn starches to stabilize O/W emulsions. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 89, p. 726-734, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.11.045>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

GUINESI, L.S. *et al.* Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. **Thermochimica Acta**, [s.l.], v. 447, n. 2, p. 190-196, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.06.002>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

HANSON, R.C.; COMPANY, R. **United States Patent 0 cc**. [S.l.: s.n.], 1970. p. 3-6.

HATTORI, H. Adhesion and adhesives. **Shinku**, [s.l.], v. 9, n. 1, p. 5-16, 1966. Disponível em: <<https://doi.org/10.3131/jvsj.9.5>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

HERK, A.M. **Chemistry and technology of emulsion**. [S.l.: s.n.], 2013. E-book. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/978111863852>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

HSIEH, C. *et al.* Food hydrocolloids structure and functional properties of waxy starches. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 94, p. 238-254, 2019a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.03.026>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

_____. Structure and functional properties of waxy starches. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 94, p. 238-254, 2019b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.03.026>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

JIRANUNTAKUL, W. *et al.* Microstructural and physicochemical properties of heat-moisture treated waxy and normal starches. **Journal of Food Engineering**, [s.l.], v. 104, n. 2, p. 246-258, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.12.016>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

KABOORANI, A.; RIEDL, B. Effects of adding nano-clay on performance of polyvinyl acetate (PVA) as a wood adhesive. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s.l.], v. 42, n. 8, p. 1031-1039, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.04.007>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

KARSJEN, T. Potato starch stabilized synthetic latexes. **University of Groningen**, [s.l.], p. 1-16, 2015.

KÄSTNER, U. *et al.* Interactions between modified hydroxyethyl cellulose (HEC) and surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 112, n. 2-3, p. 209–225, 1996. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0927-7757\(96\)03557-1](https://doi.org/10.1016/0927-7757(96)03557-1)>. Acesso em: 13 ago. 2020.

KOVATS, L.P. **Starch derivative protective colloids in emulsion polymer systems**. Concessão: 1973.

LANGE, H. **Emulsion polymerization of vinyl acetate with renewable raw materials as protective colloids**. [S.l.: s.n.], 2011. p. 40.

LEONEL, M. Análise da forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [s.l.], v. 27, n. 3, p. 579-588, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0101-20612007000300024>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

LIMA, B.N.B. *et al.* Characterization of commercial edible starch flours. **Polimeros**, [s.l.], v. 22, n. 5, p. 486-490, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0104-14282012005000062>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

MESQUITA, A. **Estudo da polimerização do acetato de vinila utilizando a radiação ionizante**. [S.l.: s.n.], 2002. p. 90. Disponível em: <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/41/049/41049503.pdf>. Acesso em: 13 ago. 2020.

MINAKAWA, A.F.K.; FARIA-TISCHER, P.C.S.; MALI, S. Simple ultrasound method to obtain starch micro- and nanoparticles from cassava, corn and yam starches. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 283, p. 11-18, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.01.015>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

NAGULESWARAN, S. *et al.* The susceptibility of large and small granules of waxy, Normal and high-amylose genotypes of barley and corn starches toward amylolysis at sub-gelatinization temperatures. **Food Research International**, [s.l.], v. 51, n. 2,

p. 771-782, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.01.057>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

NORSTRÖM, E. *et al.* Green binders for wood adhesives. **Applied Adhesive Bonding in Science and Technology**, [s.l.], 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.5772/intechopen.72072>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

OPARA, I.J.; OSSO, C.D.; OKOUDU, C.O. Formulation of cassava starch-based adhesive. **International Journal of Advanced Research**, [s.l.], v. 5, n. 7, p. 26-33, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.21474/ijar01/4689>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

PARA, E. *et al.* Two eucalypts bark tannin-based adhesive for production. **Revista Árvore**, [s.l.], p. 571-582, 1993.

PÉREZ-LIMIÑANA, M.A. *et al.* Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, [s.l.], v. 25, n. 6, p. 507-517, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2005.02.002>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

PETRIE, E.M. An introduction to adhesive and sealants. In: _____. **Handbook of Adhesives and Sealants**. [S.l.: s.n.], 2007. p. 896. Disponível em: <www.digitalengineeringlibrary.com>. Acesso em: 13 ago. 2020.

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

POCIUS, A.V. Adhesives and sealants. In: MATYJASZEWSKI, K.; MÖLLER, M. **Polymer science: A comprehensive reference: Vol 8**. [S.l.]: Elsevier, 2012. E-book. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00210-7>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

PRASITNOK, K. *et al.* **Espumas de amido termoplástico com recobrimentos de quitosana e poliácido láctico**. Porto Alegre: [s.n.], 2017. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00764-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00764-8)>. Acesso em: 13 ago. 2020.

REOLON, T.N. **Determinação da viscosidade do biopolímero produzido pelo fungo nativo Botryosphaeria rhodina MMPI**. [S.l.: s.n.], 2011. p. 33.

SAJJADI, S. Formation of fine emulsions by emulsification at high viscosity or low interfacial tension; A comparative study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 299, n. 1-3, p. 73-78, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.11.023>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

SCHLEMMER, D. **Estudo das propriedades de nanocompósitos amido/montmorilonita, utilizando óleos vegetais como plastificantes**. [S.l.: s.n.], 2011. p. 180.

SCHULTZ, J., NARDIN, M., **Theories and Mechanisms of Adhesion**, In: PIZZI, A., MITTAL, K. L., (eds) Handbook of Adhesive Technology, 2 ed, chapter 3, New York, USA, Marcel Dekker, 2003.

SILVA, B.B.R.; SANTANA, R.M.C.; FORTE, M.M.C. A solventless castor oil-based PU adhesive for wood and foam substrates. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, [s.l.], v. 30, n. 7, p. 559-565, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2010.07.001>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

SILVA, S.A. **Estudo do comportamento reológico dos adesivos hot melt PSA e sua relação com a composição e as propriedades adesivas**. [S.l.: s.n.], 2008. p. 102.

SKEIST, I. (Ed.). **Handbook of Adhesives**. [S.l.: s.n.], 1977. E-book. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0016-0032\(62\)90851-7](https://doi.org/10.1016/0016-0032(62)90851-7)>. Acesso em: 13 ago. 2020.

STEINMACHER, F. R., Araújo, P. H. H., & Sayer, C. Incorporation of high oil content in polyvinyl acetate nanoparticles produced by batch miniemulsion polymerization stabilized with a polymeric stabilizer. **Journal of Applied Polymer Science**, 132(4), 12–15, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.41365>. Acesso em: 13 ago. 2020.

SUZUKI, A. *et al.* Study on the initial stage of emulsion polymerization of vinyl acetate using poly(vinyl alcohol) as a protective colloid. **Colloid and Polymer Science**, [s.l.], v. 281, n. 4, p. 337-342, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00396-002-0780-2>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

THAKUR, R. *et al.* Starch-based films: Major factors affecting their properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 132, p. 1079-1089, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.190>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

THONG, C.C.; TEO, D.C.L.; NG, C.K. Application of polyvinyl alcohol (PVA) in cement-based composite materials: A review of its engineering properties and microstructure behavior. **Construction and Building Materials**, [s.l.], v. 107, p. 172-180, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.188>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

TOUS, L.; RUSECKAITE, R.A.; CIANNAMEA, E.M. Sustainable hot-melt adhesives based on soybean protein isolate and polycaprolactone. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 135, p. 153-158, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.04.043>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

WANG, D.; LAI, N. Development and application of polymeric surfactant emulsification and viscosity reduction system. **Petroleum**, [s.l.], v. 5, n. 4, p. 402-406, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.petlm.2018.12.006>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

WEBER, F.H. **Interações físico-químicas entre amidos de milho e hidrocolóides (gomos guar e xantana) e seus efeitos nas propriedades funcionais**. [S.l.: s.n.], 2005. p. 145.

WEBER, F.H.; COLLARES-QUEIROZ, F.P.; CHANG, Y.K. Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [s.l.], v. 29, n. 4, p. 748-753, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/s0101-20612009000400008>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

WŁODARCZYK-STASIAK, M. *et al.* Influence of physico-chemical modification of waxy corn starch on changes in its structure. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 70, p. 201-210, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.04.004>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

YAMAK, H.B. Emulsion polymerization: effects of polymerization variables on the properties of vinyl acetate based emulsion polymers. **Emulsion Polymerization**, [s.l.], p. 35-73, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.5772/51498>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

YULIANINGSIH, R.; GOHTANI, S. Dispersion characteristics of pregelatinized waxy rice starch and its performance as an emulsifier for oil-in-water emulsions: Effect of gelatinization temperature and starch concentration. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 95, p. 476-486, out. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.12.013>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

ZHANG, N. *et al.* The copolymer of polyvinyl acetate containing lignin-vinyl acetate monomer: Synthesis and characterization. **European Polymer Journal**, [s.l.], v. 123, p. 109411, 15 jan. 2020a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109411>>. Acesso em: 13 ago. 2020.

ZHANG, X. *et al.* Design and fabrication of PVAc-based inverted core/shell (ICS) structured adhesives for improved water-resistant wood bonding performance: II. Influence of copolymerizing-grafting sequential reaction. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, [s.l.], v. 99, p. 102571, 2020b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102571>>. Acesso em: 13 ago. 2020.