

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Programa de Pós-Graduação Mestrado Profissional  
Tecnologia em Química e Bioquímica**

**ROBERTA DE OLIVEIRA MOTTA**

**Resina de resistência a umidade para papel e  
papel-cartão em contato com alimentos com  
baixos níveis de epicloridrina e seus produtos de  
hidrólise.**

Versão da Dissertação Corrigida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

**18/11/2022**

ROBERTA DE OLIVEIRA MOTTA

**Resina de resistência a umidade para papel e  
papel-cartão em contato com alimentos com  
baixos níveis de epicloridrina e seus produtos de  
hidrólise.**

*Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo  
para obtenção do Título de Mestre em Ciências, Área de Concentração  
Tecnologia em Química e Bioquímica*

*Orientador (a): Prof. Dr. Koiti Araki*

São Paulo

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:  
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

MM921r Motta, Roberta  
r Resina de resistência a umidade para papel e papel-cartão em contato com alimentos com baixos níveis de epicloridrina e seus produtos de hidrólise. / Roberta Motta. - São Paulo, 2022.  
36 p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.  
Orientador: Araki, Koiti

1. Resina de resistência a umidade. 2. Embalagem de papel e papel-cartão. 3. Poliamidoamina:epicloridrina. 4. Embalagem para contato com alimentos. I. T. II. Araki, Koiti, orientador.



Universidade de São Paulo  
**Instituto de Química**

"Resina de resistência a umidade para papel e papel-cartão em contato com alimentos com baixos níveis de epícloridrina e seus produtos de hidrólise"

**ROBERTA DE OLIVEIRA MOTTA**

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências no Programa: Mestrado Profissional em Tecnologia em Química e Bioquímica.

**APROVADO(A) POR:**

---

Prof. Dr. Koiti Araki  
(Orientador e Presidente)

---

Prof. Dr. Ademar Benévolo Lugão  
IPEN

---

Prof. Dr. André Sarto Polo  
UFABC

SÃO PAULO  
27 de março de 2023

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a minha família, meu filho, minha mãe e minha irmã, pelo suporte, compreensão, torcida para que eu me mantivesse forte, confiante e resiliente para enfrentar os desafios e superá-los a cada dia.

Agradecimento ao Prof. Dr. Koiti Araki, meu professor orientador, por acreditar em mim, pelos ensinamentos, pela compreensão nos momentos adversos e por todas as palavras de incentivo.

Agradecer a empresa Dynatech pela parceria neste projeto, pelo incentivo, disponibilidade e confiança no meu trabalho.

Por fim agradeço a todos os colegas que direta ou indiretamente, com muita força de vontade, se dedicaram para que juntos alcançássemos o resultado desejado e atingíssemos os objetos propostos.

A todos vocês meu muito obrigada!

***Epígrafe***

Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade.

(Marie Curie)

## RESUMO

Motta, R. O. **Resina de resistência a umidade para papel e papel-cartão em contato com alimentos com baixos níveis de epicloridrina e seus produtos de hidrólise.** 2022. 100p. Dissertação (Mestrado Profissional) - Programa de Pós-Graduação de Tecnologia em Química e Bioquímica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

As atualizações nas regulamentações internacionais e nacionais direcionaram as indústrias de embalagens de papel para contato com alimentos a desenvolverem produtos sustentáveis que minimizem os perigos a saúde e ao meio ambiente. Assim, seguindo os novos requerimentos regulatórios que estão sendo implementados em âmbito nacional e internacional, os agentes de resistência à umidade à base de resina poliamidoamina:epicloridrina (PAE), aplicados largamente em embalagens para contato com alimentos, devem ter seus níveis residuais de epicloridrina e de seus subprodutos de reação rigorosamente controlados, tornando inadequados os processos tradicionais de fabricação baseados em reações de poliamidoamina com excesso de epicloridrina. Neste trabalho descrevemos a utilização de um agente finalizador de cadeia na reação de formação da poliamidoamina e posterior ajuste da relação estequiométrica da poliamidoamina e a epicloridrina para controlar os residuais e subprodutos de hidrólise, assim atendendo aos rigorosos padrões exigidos nas novas regulamentações.

**Palavras-chave:** papel para contato com alimentos, regulamentações, poliamidoamina:epicloridrina (PAE), epicloridrina e subprodutos

## ABSTRACT

Motta, R. O. **Moisture resistance resin for food contact paper and paperboard with low levels of epichlorohydrin and its hydrolysis products.** 2022. 100p.). Professional Master Thesis - Graduate Program Technology in Chemistry and Biochemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Updates to international and national regulations have led the food contact paper industries to develop products that minimize health and environmental hazards. Thus, according to the new regulations, moisture resistance agents based on polyamidoamine:epichlorohydrin resin (PAE) applied in packaging must have their residual levels of epichlorohydrin and its reaction byproducts more strictly controlled, making inappropriate traditional manufacturing processes based on polyamidoamine reactions using excess of epichlorohydrin. In this work, we describe the use of a chain-finishing agent in the formation reaction of polyamidoamine followed by subsequent adjustment of the stoichiometric relationship of polyamidoamine and epichlorohydrin to control the residuals and hydrolysis byproducts, thus meeting the strict standards of the new regulations.

**Keywords:** food contact paper, regulations, polyamidoamine:epichlorohydrin (PAE), epichlorohydrin byproducts



## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

PAE – Poliamidoamina epicloridrina

AOX – Compostos orgânicos halogenados adsorvíveis

1,3-DCP - 1,3-dicloro-2-propanol

3-MCPD - 3-cloro-1,2-propanodiol

AZE – Azetidíneo

ACH – Amino cloro hidrina

DETA – Dietilenotriamina

EPI – Epicloridrina

GPC - Cromatografia de Permeação em Gel

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

RDC – Resolução da Diretoria Colegiada

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>7</b>
1.1 Mercado de Papel e Celulose.....	7
1.2 Papel e Celulose.....	7
1.3 Resina Poliamidoamina:epicloridrina.....	9
<b>2 OBJETIVO.....</b>	<b>16</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>17</b>
3.1 Materiais .....	20
3.2 Métodos Experimentais .....	21
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>22</b>
4.1 Etapa 1 – Pré polímero.....	23
4.2 Etapa 2 – Reação de Poliamidoamina com epicloridrina .....	25
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>30</b>
<b>6 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>31</b>

## **1. INTRODUÇÃO**

### **1.1 Mercado de Papel e Celulose**

O setor de papel e celulose tem grande relevância a nível nacional e mundial, não apenas pela diversidade de aplicações e produtos, impactando significativamente diversos outros setores econômicos, tanto segmentos que se encontram antes quanto depois na cadeia produtiva. Assim, o setor movimenta volumes extremamente elevados de produtos gerando receitas proporcionalmente elevadas, mas que também se caracteriza pelos elevados investimentos necessários para implementação dos negócios. (Salamanca, 2022)

As indústrias deste setor vêm apresentando um crescimento relevante nos últimos anos. Em 2019, este mercado correspondia a 1.3% do PIB nacional e atualmente, segundo informações disponíveis no relatório IBÁ, o Brasil é o 10º maior fabricante de papel do mundo além de ter sido o maior exportador de celulose do mundo.

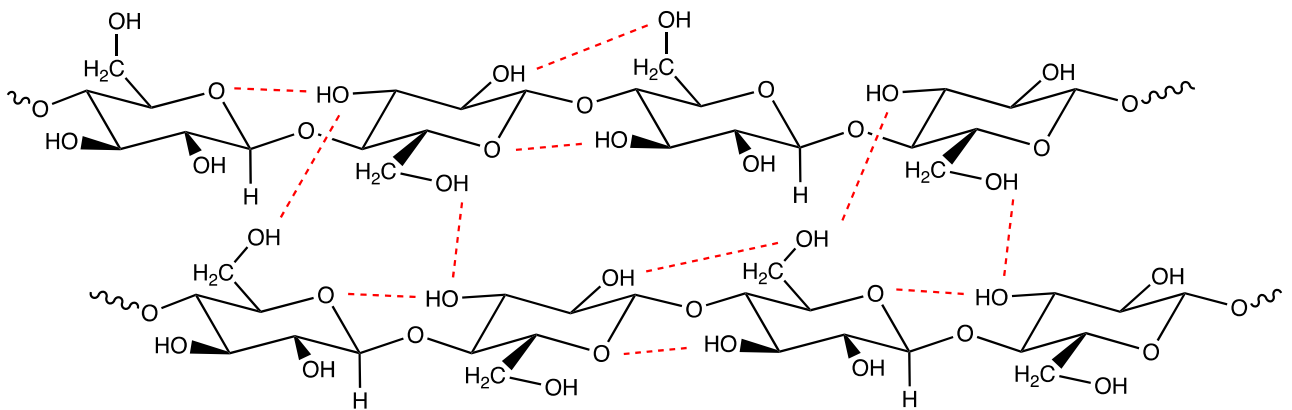
As projeções em relação a este mercado indicam que entre 2021 e 2031 haverá um crescimento médio anual de 2,4%, acumulando ao final do período um crescimento estimado em 27,6% até 2031. (Valuup Consultoria, 2022)

### **1.2 Papel e Celulose**

O papel consiste em uma rede fibrosa de celulose (Fig.1), ou seja, uma cadeia de poli glicose cíclicas ligadas pelas posições beta-1,4. Estas interagem entre si principalmente por meio de ligações de hidrogênio e forças de van der Waals intercadeias (Sharma M., 2014, pág. 1 apud Rance H. F., 1980) gerando estruturas fibrosas

resistentes. Além disso, também são formadas ligações de hidrogênio intracadeias que auxiliam na manutenção das propriedades físico-químicas e mecânicas do papel. A presença dos três grupos hidroxila por unidade de glicose, além das ligações éter no anel da glicose conectando-as, gera um material de elevada polaridade e muito propenso a absorver umidade, solvatando as cadeias de celulose.

Figura 1: Estrutura molecular da celulose e do papel indicando as ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (linhas tracejadas).



Tal efeito de solvatação tende a diminuir as forças de interação intra e intercadeias soltando, desorganizando e intumescendo as fibras, que adquirem maior flexibilidade, entrelaçando-se mutuamente umas com as outras. Esta estrutura básica se mantém durante o processo de secagem que também reestabelecem as ligações de hidrogênio e interações de van der Waals, conferindo resistência mecânica ao papel. Todavia, quando o papel entra em contato com umidade e suas fibrilas voltam a ser solvatadas, tende a perder a maior parte de suas propriedades de resistência mecânica tornando-se muito mais frágil que o material seco. Assim, os papéis com resistência a tração são os

chamados papéis com resistência a umidade. (Sharma M., 2014, pág. 1 apud Britt K. W., 1944) Ou seja, a resistência a umidade, fundamental para produtos como embalagens, sacos de chá, papelão, papel moeda, papelão ondulado, dentre outros, é uma propriedade conferida ao papel por meio do uso de aditivos poliméricos com propriedades hidrofugantes. (Sharma M., 2014, pág. 1 apud Britt, K. A., 1965)

No mundo atual, as práticas de produção sustentável são parte do contexto da ética alimentar, envolvendo cuidados com o meio ambiente, saúde, formas justas de comercialização e uso de embalagem reciclável ou retornável. A aplicação destas práticas cabe aos cientistas, empresários e gestores das políticas públicas, que devem desempenhar um papel cada vez mais colaborativo, de modo a trazer solução para as dificuldades de aplicação destas práticas, estando alinhados com o desenvolvimento econômico e proteção das futuras gerações (Campbell-Platt, 2015)

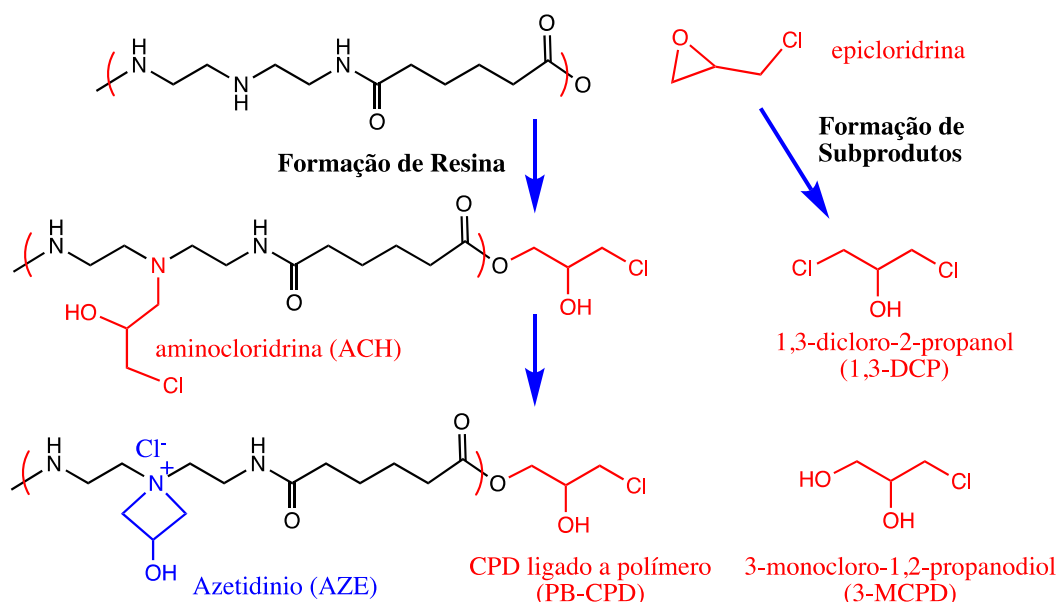
A embalagem de alimentos de papel desempenha um papel fundamental na preservação e transporte de alimentos. Devido a essa aplicação mais nobre, esse tipo de material deve obedecer a legislações sanitária e ambiental específicas cada vez mais restritivas. De fato, recentemente a legislação tornou-se mais rigorosa e os níveis de contaminantes aceitos tornaram-se menores. Assim, as empresas fabricantes de embalagem de papel estão se esforçando para substituir os materiais atualmente existentes por materiais que não sejam tóxicos e minimizem os danos à saúde e ao meio ambiente, atendendo aos novos padrões governamentais.

### **1.3 Resina Poliamidoamina:epicloridrina**

Neste mercado de embalagens de papel para contato com alimentos é utilizado como um aditivo no processo de fabricação do papel, polímeros solúveis em água, como

um agente de resistência a úmido que confere a característica hidrofugante essencial ao produto final. Mais especificamente, resinas formuladas à base de poliamidoamina:epicloridrina são usualmente aplicadas para conferir esta propriedade de resistência. Estas resinas normalmente possuem altos níveis de epicloridrina e cloropropanóis como subprodutos na sua composição. (Figura 2).

Figura 2 – Esquema do processo de fabricação da resina poliamidoamina:epicloridrina e estruturas dos seus subprodutos.



Os subprodutos de hidrólise indesejáveis gerados na reação de poliamidoamina e epicloridrina são derivados de cloropropanóis incluindo 3-cloro-1,2-propanodiol (3-MCPD) e 1,3-dicloro-2-propanol (1,3-DCP). Estudos toxicológicos têm demonstrado que estas substâncias são classificadas como perigosas à saúde pelo sistema globalmente harmonizado de classificação e rotulagem de produtos químicos (GHS) detalhados na Tabela 1. E, também, identificou-se que estudos avaliados pelo comitê conjunto

FAO/OMS de especialistas em aditivos alimentares (JECFA) avaliou dados de carcinogenicidade em um estudo de 2 anos em água potável com ratos Wistar usando a análise de dose de referência, e determinou a dose letal para incidência de tumor para a substância 1,3-DCP. Além disso, a Comissão Europeia e o IARC também determinaram que a substância é carcinogênica para os animais e possivelmente em humanos. Estudos de carcinogenicidade foram realizados para o 3-MCPD de acordo com a diretriz 451 da OECD. Os resultados demonstraram clara evidência da atividade potencial carcinogênica da substância em teste em ratos, considerando a substância carcinogênica para os animais e possivelmente para humanos. (ECHA, 2023)

Tabela 1 – Classificação de Perigos GHS

Substância	Pictograma	Perigos à saúde
<b>1,3-dicloro-2-propanol</b>		Toxicidade Aguda – Oral, categoria 3 Toxicidade Aguda – Dérmica, categoria 4 Carcinogenicidade, categoria 1B
<b>3-cloro-1,2-propanodiol</b>		Toxicidade Aguda – Oral, categoria 3 Toxicidade Aguda – Inalação, categoria 2 Irritação à pele, categoria 2 Danos aos olhos, categoria 1 Carcinogenicidade, categoria 2 Toxicidade à reprodução, categoria 1B Toxicidade à órgãos específicos – exposição única, categoria 1 (rins) Toxicidade à órgãos específicos – exposição repetida, categoria 1 (testículos e epidídimos)
<b>Epicloridrina</b>		Toxicidade Aguda – Oral, categoria 3 Toxicidade Aguda – Dérmica, categoria 3 Toxicidade Aguda – Inalação, categoria 3 Corrosivo à pele, categoria 1B Sensibilizante à pele, categoria 1 Carcinogenicidade (ingestão), categoria 1B

Fonte: European Chemical Agency – CLP

Estes cloropropanóis têm atraído cada vez mais a atenção das autoridades reguladoras devido ao seu potencial carcinogênico associada à sua possível liberação/extração do papel ao entrar em contato com alimentos. Há estudos que investigaram os efeitos das condições de extração de água sobre a liberação de cloropropanóis de papéis de contato com alimentos, demonstrando a ocorrência do processo de extração daqueles contaminantes.

Assim, a comissão Europeia, o US FDA e a ANVISA têm definido limitações para o uso ou presença daquelas substâncias em alimentos e embalagens de papel para contato com alimentos. Além disso, há estudos que indicam que os cloretos orgânicos hidrolisados contribuem para a contaminação de efluentes com compostos orgânicos halogenados adsorvíveis (AOX). (Dulany, A. M., 1993)

Assim, as políticas públicas vêm sendo modificadas e atualizadas a fim de promover legislações que regulamentem as práticas de produção para torná-las cada vez mais sustentáveis e restringir o uso de substâncias que sejam tóxicas e capazes de provocar malefícios a saúde e ao meio ambiente.

Pressões ambientais para a produção de resinas de resistência a umidade com níveis reduzidos de compostos orgânicos halogenados adsorvíveis (AOX) fizeram com que as legislações internacionais e nacionais fossem atualizadas levando as indústrias a desenvolverem resinas com níveis reduzidos de epícloridrina e seus subprodutos. (Riehle, J. R., 2003)

A implementação de regulamentações que limitam estas substâncias nas embalagens de papel e papel cartão para contato com alimentos, trouxe um novo desafio para as indústrias químicas que fornecem insumos para a fabricação de papel. Ou seja,



desenvolverem uma resina para resistência à umidade que atenda aos baixos limites regulamentados para epicloridrina, 1,3-DCP e 3-MCPD.

No Brasil, em junho de 2016, a ANVISA publicou uma nova resolução, RDC nº 88, a qual revogou a portaria 177, a norma regulamentadora até então vigente para embalagens em contato com alimentos no Brasil. A nova norma regulamentadora (RDC nº 88) entrou em vigor em junho de 2018 trazendo diversas alterações nos limites de contaminantes e métodos de análise. De fato, a legislação tornou-se muito mais rigorosa para as resinas de resistência à umidade PAE restringindo os limites de epicloridrina e de seus produtos de hidrólise a níveis muito mais baixos que os aceitos na portaria 177.

Não podem ser detectados no extrato aquoso do produto acabado: epicloridrina (limite de detecção: 1 mg/kg) e 1,3-dicloro-2-propanol (limite de detecção: 2 µg/L). Não pode ser detectada etilenoimina na resina (limite de detecção: 0,1 mg/kg). A transferência de 3-cloro-1,2-propanodiol para o extrato aquoso do produto acabado deve ser tão baixa quanto tecnicamente possível, sendo que o limite de 12 µg/L não pode ser ultrapassado. (ANVISA RDC Nº 88 DE 2016)

No mercado já encontramos tecnologias em resina PAE, desenvolvidas por empresas multinacionais em três versões conhecidas como geração 1 com teor de compostos orgânicos halogenados adsorvíveis (AOX) de até 1% e teor de 1,3-DCP de até 10.000 ppm, a qual não atende a nova legislação, pois não possui controle para residual de epicloridrina e seus subprodutos. A geração 2, considerada uma resina de %AOX de até 1%, e teor de 1,3-DCP de até 1.000 ppm e a geração 2.5, que é considerada como tendo percentagens mais baixas de %AOX, <0,1% e teor de 1,3-DCP <500 ppm. Dentre as três especificadas, somente esta última está em conformidade com todas as legislações vigentes, nacionais e internacionais, para fabricação de papel para contato com alimentos.

A geração 1, largamente utilizada pelas indústrias papelarias nacionais, estava em conformidade com as exigências brasileiras que eram estabelecidas pela portaria 177 da ANVISA, vigente desde 1999, que limitava somente o residual de epicloridrina na reação. Porém, ainda não estabelecia controle sobre o teor dos subprodutos formados por compostos orgânicos halogenados adsorvíveis, presentes na composição final do produto.

A empresa DYNATECH, indústria química situada na cidade de Itupeva no estado de São Paulo, de grande atuação no mercado nacional como fabricante de especialidades químicas para a área de papel e celulose e fornecedora de grandes papelarias nacionais e multinacionais, tinha em seu portfólio apenas a resina da geração 1. Porém, com a expansão da empresa para outros países e considerando-se as novas exigências regulatórias em relação aos perigos à saúde e meio ambiente e, principalmente, devido a alteração na legislação brasileira para embalagens de papel para contato com alimentos, identificou a necessidade de desenvolver uma nova tecnologia. Assim, com o objetivo de ter no seu portfólio produtos que estejam em conformidade com as legislações vigentes globalmente e estivesse alinhada com as demandas do mercado, incluindo-se no grupo dos fabricantes das novas gerações da resina PAE, bem como tornar a produção mais sustentável, a empresa resolveu fazer um investimento. Com o desenvolvimento de um novo produto que atende aos limites regulatórios e o compromisso com a saúde e meio ambiente, a resina de geração 1 se tornaria obsoleta para o mercado papelário de fabricantes de embalagens de papel para contato com alimentos, e garantiria a competitividade da empresa no mercado de fornecedores de insumos para esta indústria. Por estas razões foi gerada a necessidade de desenvolvimento deste projeto visando uma nova tecnologia em resina

poliamidoamina:epicloridrina, que atenda aos requerimentos regulatórios previstos na nova legislação, assim garantindo a competitividade da empresa no mercado nacional e global.

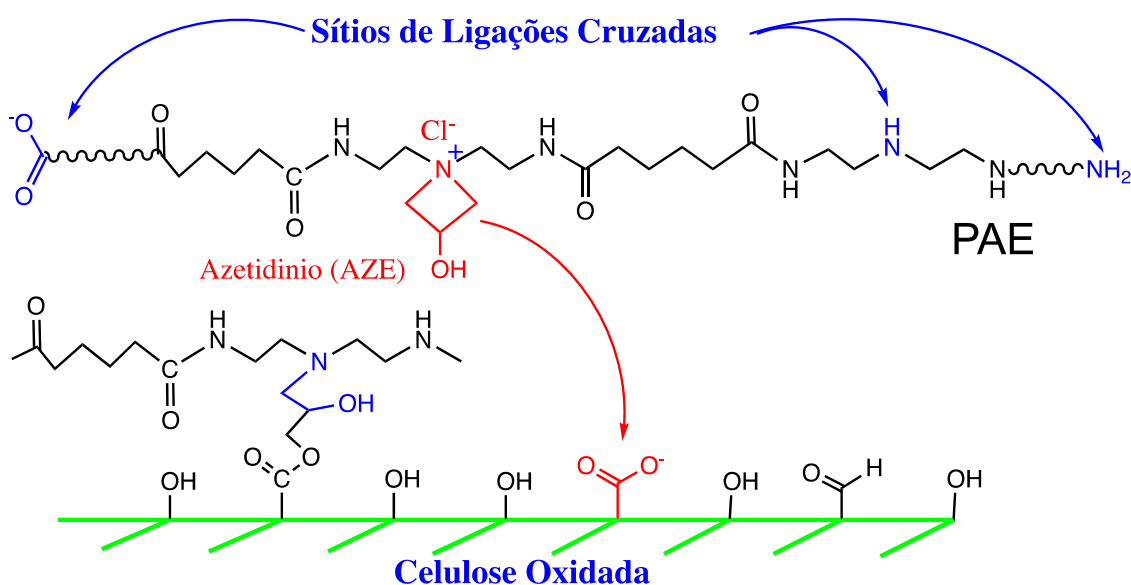
## 2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é desenvolver uma nova tecnologia em resina de resistência à umidade do tipo poliamidoamina:epicloridrina (PAE), que garanta a competitividade da empresa no segmento de papel e celulose minimizando o impacto ambiental aos efluentes e a exposição da população aos perigos à saúde dos AOXs.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os processos para preparação das resinas de poliamidoamina:epicloridrina são bastante conhecidos e envolvem uma reação de poliamidoamina, em base aquosa, com um excesso de epicloridrina para converter completamente os grupos amina em adutos de poliamidoamina:epicloridrina. Ocorre reação de grupo amino de amina secundária com a epicloridrina com formação do intermediário ACH, conforme esquema mostrado na Figura 2. Nesta reação são gerados os íons azetidíneos responsáveis pela formação de uma forte rede de ligações cruzadas com a fibra de celulose conferindo resistência à umidade ao papel (Figura 3).

Figura 3 – Esquema mostrando a formação de uma rede de ligações cruzadas com a fibra de celulose pelo PAE.



Alguns caminhos vêm sendo apresentados em diferentes patentes como possíveis alternativas para redução da quantidade de produtos da hidrólise da epicloridrina na

produção da resina poliamidoamina:epicloridrina (PAE). O maior desafio no desenvolvimento deste produto é, além de definir a estequiometria adequada para a reação, definir todos os parâmetros do processo a fim de obter o produto final conforme as especificações. Assim, se eliminaria o risco de gelificação do meio reacional, passando do estado líquido viscoso para um gel elástico, transformando-se em um sólido insolúvel e infusível conhecido como ponto de gel. (Akcelrud, L., 2007). Abaixo citamos algumas rotas que foram avaliadas para a definição da estratégia adotada no presente projeto.

Redução do excesso de epicloridrina utilizada na reação com poliamidoamina realizando a reação em duas etapas de aquecimento, pois é esperado que resinas preparadas usando quantidades molares ou submolares de epicloridrina com base no conteúdo de amina secundária da resina de poliamidoamina provavelmente serão mais ricas em sítios nucleofílicos do que as resinas preparadas usando excesso molar de epicloridrina. Este processo proposto resulta em um tempo mais longo de reação e uma taxa de conversão mais próxima possível de 100%. (Miller, J. A., 1992 e Hasegawa, T., 1991)

Tratamento pós-síntese com um nucleófilo selecionado a partir de um grupo de sais de fosfato dibásico, ou uma alcanolamina nucleofílica. O estudo sugere que o tratamento pode ser integrado a um processo contínuo de fabricação de resina para incluir o contato com nucleófilos após a formação da resina. Os resultados deste pós-tratamento exibiram quantidades significativamente menores de 1,3-DCP, CPD e cloro orgânico do que os processos usuais, sem perdas relevantes na aplicabilidade do produto no papel. (Dulany, A. M., 1993)

Remoção de subprodutos halogenados com utilização de resinas de troca-iônica básicas como trimetil amônio, dimetil etanol amônio e misturas dos mesmos. O pós-

tratamento compreende o contato da resina com um trocador de íons básico que de acordo com a patente faz com que a resina submetida a ele tenha um teor de halogênio total surpreendentemente baixo. (Gorzynski, M., 1996)

Foram encontrados estudos de pós-tratamento da PAE com enzimas e/ou microrganismos a fim de produzir economicamente composições da resina com níveis muito baixos de epicloridrina e produtos de hidrólise da epicloridrina. (Riehle, J. R., 2003). E, também, tratamento de pós-remoção de epicloridrina e subprodutos utilizando membrana de separação por meio de métodos como ultrafiltração e extração por acetato de etila. (Wilmington, A. J. A., 2000)

Com base no estudo e avaliação destas possibilidades foi iniciado a definição das estratégias que seriam adotadas para alcançar nosso objetivo. A primeira etapa de ensaios foi direcionada aos ensaios para o estudo da reação de formação do pré-polímero de poliamidoamina. Neste contexto, foi avaliada a utilização de um agente de terminação a fim de bloquear o crescimento da cadeia, utilizando ácido sulfúrico como catalisador da reação, e ajustando a estequiometria para que o polímero seja robusto. Assim, foram realizados ensaios para avaliar a influência de cada variável de reação individualmente.

Em uma segunda etapa, foram ajustadas as variáveis da segunda reação, ou seja, de formação da resina de poliamidoamina:epicloridrina, especialmente a relação estequiométrica, temperatura e tempo de processo.

Os resultados foram monitorados analisando-se as propriedades dos produtos gerados em cada etapa. No caso do pré-polímero, foi monitorada a quantidade de destilado, aspecto e teor de sólidos. Para a resina PAE foram avaliadas a viscosidade via viscosímetro Brookfield para determinação do final da reação e determinação de teor de

sólidos, aspecto, teor de 1,3-DCP e epicloridrina via cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas. Este método de análise é requisitado pelo mercado visto a larga utilização para dosar compostos em alimentos e no monitoramento de componentes tóxicos ao meio ambiente. Além disto, foi realizada a avaliação da eficiência na condição de aplicação pela análise de tração no papel fabricado utilizando a resina de resistência a umidade desenvolvida em relação a um padrão pré-estabelecido no equipamento dinamômetro, e a estabilidade em diferentes condições de temperatura do produto final.

### 3.1 Materiais

Os reagentes testados no desenvolvimento estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Reagentes utilizados

<b>Substâncias</b>	<b>CAS N°</b>
<b>Ácido Adípico</b>	124-04-9
<b>Dietilenotriamina</b>	111-40-0
<b>Epicloridrina</b>	106-89-8
<b>Ácido Sulfúrico</b>	7664-93-9
<b>Ácido Fórmico</b>	64-18-6
<b>1,3-dicloro-2-propanol</b>	96-23-1
<b>3-cloro-1,2-propanodiol</b>	96-24-2



### 3.2 Métodos Experimentais

Os equipamentos e métodos utilizados no desenvolvimento deste projeto estão listados na Tabela 3. Além disso, a infraestrutura de laboratórios da Dynatech foi utilizada para realização dos ensaios de síntese, e os produtos foram caracterizados em laboratórios especializados contratados e no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do IQ-USP.

Tabela 3 – Métodos e equipamentos utilizados.

<b>Equipamentos e Métodos</b>
<b>Reator 4,5 L</b>
<b>Termômetro</b>
<b>Destilador</b>
<b>Manta de Aquecimento</b>
<b>Funil de Adição</b>
<b>pHmetro</b>
<b>Cromatografia a gás acoplada a espectrômetro de massas</b>
<b>Balança Analítica</b>
<b>Estufa</b>
<b>Viscosímetro Brookfield</b>

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A busca por desenvolver uma resina PAE que atendesse a legislação vigente, ANVISA RDC nº 88 de 2016 em conformidade com os principais requerimentos, ou seja máximo de 1 ppm de residual de epicloridrina e máximo de 2 µg/L de 1,3-dicloro-2-propanol, que também atendesse as especificações de mercado em relação a estabilidade do produto, viscosidade e aplicabilidade, bem como tivesse um processo viável para implementar na fábrica, implicou em diversos desafios e ajustes de processo.

Para o pré-polímero de poliamidoamina foram realizados dois ensaios, um mantendo o padrão de polímero que já era utilizado no processo de fabricação da PAE geração 1 (Ensaio 1) e outro, onde foi adicionado uma agente terminal com a finalidade de bloquear a formação dos subprodutos de hidrólise (Ensaio 2).

A partir destes pré-polímeros foram realizados os ajustes de estequiometria especificamente na relação poliamidoamina epicloridrina, a fim de minimizar o residual de epicloridrina na PAE. Durante estes ensaios foram sendo encontrados diversos desafios como o controle da temperatura de adição da epicloridrina devido a reação ser exotérmica, a definição das temperaturas adequadas e ajustes de tempos de reação em cada etapa. Encontrar um ponto de equilíbrio entre estes parâmetros foi a maior dificuldade no controle da reação e obtenção do produto final desejado. A reação, dependendo da configuração da temperatura tem uma curva agressiva, ou seja, tivemos alguns ensaios onde estávamos ainda no primeiro estágio de reação e rapidamente houve um aumento da viscosidade que resultou em uma gelificação do meio reacional. Em outros casos, conseguimos obter o produto final, porém após 24 h o produto apresentou também formação de gel, desta forma não alcançando a estabilidade desejada para o produto final.

Os ensaios foram sendo direcionados conforme os desvios encontrados e estão descritos detalhadamente abaixo:

#### 4.1 Etapa 1 – Pré polímero

Ensaio 01 - Foi produzido um pré-polímero (Figura 4) onde reagimos a dietilenotriamina (DETA) com o ácido adípico na proporção (1:1) através de uma reação de condensação onde retirou-se mais de 90% da água da reação. Após finalizar a reação de condensação, o produto resultante foi diluído a 50% com água e o pré-polímero apresentava coloração levemente amarelada.

A reação ocorreu conforme esperado, em relação a temperatura e quantidade de destilado, bem como a coloração e aspecto final do produto.

Figura 4 – Reator de vidro com o Pré-polímero



Ensaio 02 - No ensaio 02 reagimos DETA com o ácido adípico e utilizamos uma agente de terminação de cadeia na relação estequiométrica de 1:1:0,3, respectivamente. A utilização de um agente de terminação de cadeia tem por finalidade bloquear o crescimento da cadeia e atingir o objetivo de reduzir, ou eliminar, a formação dos produtos de hidrólise na segunda etapa onde a resina poliamidoamina será reagida com a epícloridrina. A estequiometria foi cuidadosamente ajustada para que obtivéssemos um polímero com propriedades de aplicação e estabilidade adequados.

Após a realização dos ensaios dos pré-polímeros, todos os dados de acompanhamento das reações foram compilados e analisados. Foram obtidos dois lotes de pré-polímero conforme descrito na Tabela 4, os quais serão utilizados em todos os ensaios da segunda etapa de reação a fim de alcançar o objetivo principal deste projeto.

Tabela 4 – Resultados de análise dos pré-polímeros

<b>Características</b>	<b>Ensaio 01</b>	<b>Ensaio 02</b>
<b>% sólidos</b>	50	50
<b>Aspecto</b>	Líquido levemente amarelado	Líquido levemente amarelado

Com os pré-polímeros obtidos na etapa 1 demos início a segunda etapa e conforme definido nos estudos iniciais, a reação da poliamidoamina com a epícloridrina foi ajustada considerando a relação estequiométrica da reação e os parâmetros de controle como temperatura das etapas de reação e tempo de processo.

## 4.2 Etapa 2 – Reação de Poliamidoamina com epicloridrina

Ensaio 03 – Foi reagido 610 g do pré-polímero do ensaio 01 com 175 g de epicloridrina. Esta reação teve uma etapa inicial de 3h à temperatura de 40 °C, e ao final deste tempo, a temperatura foi elevada gradativamente para 62 °C e a reação acompanhada até obter a viscosidade de 130 cP. Após atingir a viscosidade determinada para o ensaio, a reação foi neutralizada com ácido sulfúrico, água e ácido fórmico. Não houve nenhuma intercorrência durante a reação, tendo sido obtido um produto de coloração rosa com a estabilidade desejada, porém ainda com alto teor do subproduto 1,3-DCP.

Ensaio 04 – Foram reagidos 520 g de pré-polímero do ensaio 01 com 123 g de epicloridrina. Esta reação inicial foi conduzida à temperatura de 40 °C durante 2 h, ao final da reação a temperatura foi elevada gradativamente até atingir 62 °C. Neste momento foram iniciadas as medições de viscosidade do polímero. A reação, que aparentemente estava controlada, acelerou muito rapidamente com o aumento da temperatura. Assim, antes mesmo de alcançar a temperatura de 62°C já ocorreu uma alteração na viscosidade que resultou na gelificação do meio reacional quando atingida a temperatura desejada. Neste caso, não foi possível adicionar o ácido sulfúrico, água e ácido fórmico para neutralização da reação.

Ensaio 05 – foram reagidos 542 g do pré-polímero do ensaio 01 com 88 g de epicloridrina por 3 h à temperatura de 40 °C. Após esta etapa a temperatura foi elevada para 45 °C e a reação acompanhada através de medições de viscosidade até que alcançasse 130 cP. Imediatamente após a viscosidade chegar ao valor desejado, a reação foi neutralizada com ácido sulfúrico, água e ácido fórmico. Assim, foi possível

realizar todos os monitoramentos da reação pois ocorreu de forma controlada, porém após 24 h em temperatura ambiente o produto obtido se transformou num gel.

Ensaio 06 – foram reagidos 505 g do pré-polímero do ensaio **02** com 88 g de epicloridrina por 3 h à temperatura de 40 °C. Após este tempo, a temperatura foi elevada para 45 °C e foi sendo acompanhada a viscosidade da reação até que chegasse a 430 cP. Em seguida foi realizada a neutralização da reação com ácido sulfúrico, água e ácido fórmico. A reação foi controlada e o produto obtido alcançou a estabilidade desejada. Porém o produto não apresentou bom desempenho no teste de tração realizado no papel formado para avaliar a aplicabilidade em relação a um padrão, o que ocasionou na reprovação do ensaio.

Ensaio 07 – foram reagidas 507 g do pré-polímero do ensaio 02 com 88 g de epicloridrina com aquecimento até temperatura de 75 °C, sendo que ao alcançar a temperatura foi possível mantê-la por 10 min. Então, a reação ocorreu muito rapidamente, tornando-se de difícil monitoramento e controle, a viscosidade aumentando rapidamente e o polímero se transformando em gel.

Ensaio 08 – Foram reagidas 507 g do pré-polímero do ensaio 02 com 88 g de epicloridrina com aquecimento até a temperatura de 40 °C, temperatura que foi mantida por 3h. Subsequentemente, a temperatura foi elevada gradativamente de 5° em 5 °C até que alcançasse 65 °C. Neste momento iniciou-se o acompanhamento da viscosidade até 200 cP e neutralizou-se a reação com ácido sulfúrico, água e ácido fórmico. A reação do produto foi controlada e sem intercorrências, porém após 24h à temperatura ambiente o produto transformou-se em gel.

Ensaio 09 – Foram reagidas 507 g do pré-polímero ensaio 02 com 88 g de epicloridrina e aquecida até alcançar a temperatura de 40 °C a qual foi mantida por 3 h.

Após este tempo a temperatura foi elevada até alcançar 65 °C e a reação foi acompanhada através do controle da viscosidade até chegar a 530 cP, onde foi neutralizada com ácido sulfúrico, água e ácido fórmico. A reação, figura 5, ocorreu de forma controlada sendo possível realizar todos os monitoramentos e o produto obtido apresentou aspecto límpido levemente rosado e a estabilidade desejada.

Figura 5 – Reação do pré-polímero com epícloridrina.



Todos os ensaios foram submetidos a análises físico-químicas, de estabilidade e de aplicação, e posteriormente planilhados para estudo e análise dos resultados obtidos, conforme a Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados das análises da Poliamidoamina:epicloridrina

<b>Características</b>	<b>03</b>	<b>04</b>	<b>05</b>	<b>06</b>	<b>07</b>	<b>08</b>	<b>09</b>
<b>Estabilidade: T amb. (24h)</b>	Ok	Gel	Gel	ok	Gel	Gel	Ok
<b>%sólidos</b>	19,5	-	15,25	17	18,3	18,95	19,6
<b>Teor DCP (ppm)</b>	660	-	-	31	-	-	38
<b>%EPI</b>	ND	-	-	ND	-	-	ND
<b>pH</b>	3,03	-	4,67	3,29	-	3,05	3,38
<b>Estabilidade 45 °C (7dias)</b>	Ok	Gel	Gel	ok	-	-	Ok
<b>Aplicação</b>	Ok	-	-	Rep.	-	-	Ok

Após análise crítica dos dados e propriedades alcançadas, o ensaio 09 foi o que atingiu todas as especificações pré-definidas e desejadas para o desenvolvimento de um produto competitivo no mercado e em conformidade com os requerimentos regulatórios nacionais e internacionais.

O ensaio 09 então foi reproduzido com o objetivo de otimizar e definir um processo robusto e viável para o *scale-up* fabril monitorando-se os tempos de reação, temperatura nas duas fases de reação e acompanhada a viscosidade até atingir 530 cP, sendo a reação neutralizada após alcançar a temperatura final desejada.



Com a confirmação da efetividade deste processo o produto obtido foi submetido a todas as análises em comparativo com o produto padrão DYNAWET de geração 1, que se tinha no mercado. Todavia, este produto não atendia aos novos requerimentos regulatórios para o segmento de embalagem de papel para contato com alimentos.

O resultado do ensaio 9 foi submetido as análises físico-químicas de teor de não voláteis, pH e estabilidade, sempre comparativos ao Dynawet e, posteriormente, foram realizadas análises de aplicação e caracterização de 1,3-dicloro-2-propanol (1,3-DCP) e residual de epícloridrina por CG-MS, conforme tabela 6.

Tabela 6 – Resultados comparativos de desempenho DYNAWET x Ensaio 09

<b>Características</b>	<b>DYNAWET</b>	<b>Ensaio 09</b>
<b>Teor de não voláteis</b>	20%	20%
<b>pH</b>	3,03	3,38
<b>Estabilidade T amb. (24 h)</b>	Estável	Estável
<b>Estabilidade 45 °C (7 dias)</b>	Estável	Estável
<b>% DCP (ppm)</b>	660	38
<b>% Epícloridrina</b>	<10ppm*	<10ppm*
<b>Aplicação Celulose Branca**</b>	96%	111%

\*\*Equipamento dinamômetro.

Os resultados obtidos foram excelentes sendo o produto obtido de qualidade superior ao padrão, além do teor de 1,3-DCP ter sido reduzido em aproximadamente 20 vezes mantendo boa estabilidade em diferentes condições. Além disso, o desempenho na aplicação foi superior ao produto da linha atual, Dynawet, e aos padrões internacionais

de qualidade, além de atender os requisitos de regulatório tanto pelo mercado nacional como internacional.

## **5 CONCLUSÃO**

A utilização de um agente terminal no pré-polímero foi fundamental para que a cadeia fosse finalizada e desta forma a formação de produtos de hidrólise fosse impedida possibilitando obter um pré-polímero estável com o teor de sólidos e os padrões de qualidade desejados.

O ajuste na relação estequiométrica na relação poliamidoamina:epicloridrina foi essencial para a obtenção de um produto agente de resistência a umidade estável, com resultado de aplicabilidade superior em 11% em relação a resistência do padrão, com teor residual de epicloridrina e subprodutos de hidrólise em conformidade com o requerido pelas legislações vigentes e atendendo as especificações de qualidade almeçadas pelo mercado.

Foi desenvolvido um processo viável e estável para implementação na planta produtiva da preparação de uma resina poliamidoamina:epicloridrina com baixos teores residuais de epicloridrina e dos subprodutos de reação, o qual atende aos padrões de exigência requerido pelas atuais regulamentações nacionais e internacionais de papel para contato com alimentos, como também ao padrão de qualidade especificado pelo mercado de embalagens de papel para contato com alimentos. Foram estimados os custos deste novo produto e processo e os resultados encontrados garantem a competitividade e participação da empresa no mercado como produtora nacional de resina PAE geração 1 e 2,5.

## 6 REFERÊNCIAS

AKCELRUD, L. **Fundamento da Ciência dos Polímeros**. 1ª Edição. São Paulo, Editora Manolo, 2007.

ALLEN, A. J., **Silyl-linked polyamidoamine and their preparation**. US Pat. 6,315,865, 13 de novembro 2001. 13p.

BRASIL, **RESOLUÇÃO DA DIRETORIA COLEGIADA da ANVISA – RDC N° 88, DE 29 DE JUNHO DE 2016**. Aprova o regulamento técnico sobre materiais, embalagens e equipamentos celulósicos destinados a entrar em contato com alimentos e dá outras providências.

BRITT, K. W., **Some observations on wet-strength paper**. Paper Ind. Paper World, 37, 1944.

BRITT, K. A., **Introduction" in "Wet Strength in Paper and Paperboard**. Atlanta: Monograph No.29, J. P. Weidner Ed., TAPPI PRESS, 1965.

CAMPBELL-PLATT, G. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Manole, 2015, 536p.

DULANY, A. M. **Resins with reduced epichlorohydrin hydrolyzates**. US Pat. 5,256,727, 26 out. 1993. 5p.

GORZYNSKI, M. **Epihalohydrin-based resins having a reduced halogen content**. US Pat. 5,516,885, 14 maio 1996. 6p.

HASEGAWA, T. **Process for producing aqueous solution of cationic thermosetting resin**. US Pat. 5,017,642, 21 maio 1991. 6p.

MILLER, J. A. **Process for the production of improved polyamidopolyamine epichlorohydrin resins**. US Pat. 5,171,795, 15 dez. 1992. 6p.

MORDOR INTELLIGENCE. **Industrial Packaging Market - Growth, Trends, Forecasts (2022 - 2027)**. Disponível em <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/food-packaging-market>, acessado em 15 de setembro de 2022.

OBOOKATA, T.; ISOGAI, A. **The mechanism of wet-strength development of cellulose sheets prepared with polyamidoamine-epichlorohydrin (PAE) resin**. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 302, p.525–531, 2007.

RANCE, H. F., **Handbook of Paper Science, Volume 2--The Structure and Physical Properties of Paper**, 1980.

RIEHLE, J. R. **Reduced byproduct polyamine epihalohydrin resins**. US Pat. 29 abril 2003, 48p.

SALAMANCA, H. **A Industria de Papel e Celulose no Brasil e no Mundo**. 25 de janeiro de 2022. Apresentação em PDF. Disponível em: [https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-650/Pulp%20and%20paper\\_EPE+IEA\\_Portugu%C3%AAs\\_2022\\_01\\_25\\_IBA.pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-650/Pulp%20and%20paper_EPE+IEA_Portugu%C3%AAs_2022_01_25_IBA.pdf). Acesso em 15 de setembro de 2022.

SHARMA, M. **Wet strengthening of paper by application of photo reactive, functional polymers**. Dissertação de Mestrado do Department of Paper Technology Indian Institute of Technology Roorkee Saharanpur Campus, junho de 2014.

VALUUP CONSULTORIA. **Mercado de Papel e Celulose**. Disponível em <https://www.valuup.com.br/mercado-de-papel-e-celulose/#:~:text=Em%202019%2C%20o%20setor%20de%20papel%20e%20celulose,fi cando%20atr%C3%A1s%20em%20produ%C3%A7%C3%A3o%20apenas%20dos%20Estados%20Unidos.>, acessado em 15/09/2022.

WILMINGTON, A. J. A., **process of preparing polyamine-epihalohydrin resins with reduced byproduct content**. EU Pat. 07000113.6, 12 junho 2000, 70p.

## **DADOS PESSOAIS**

Nome: Roberta de Oliveira Motta

Local e data de nascimento: Porto Alegre, 04 de junho de 1984.

## **EDUCAÇÃO**

GENSA, Gravataí, RS, 2000.

PUCRS, Porto Alegre, RS, 2009.

Graduação em Química Industrial

Estácio, São Paulo, SP, 2015

MBA Gestão da Qualidade

## **FORMAÇÃO COMPLEMENTAR**

Classificação GHS, rotulagem e FISPQ, Intertox, 2016

Gestão da Qualidade Total, Unisinos, 2014

Design de Experimentos (DOE), Intercompany, 2013

## **ATIVIDADES PROFISSIONAIS**

Especialista em Assuntos Regulatórios Sr, Cargill, São Paulo, SP de 2020 a atual.

Coordenador de P&D e Assuntos Regulatórios, Dynatech, Jundiaí, SP ano de início 2015 até 2020.

## **ARTIGO PUBLICADO**

Motta, R. O., Araki, K. (2020) **Resina de Resistência a Umidade para Papel e Papel Cartão em contato com alimentos com Baixos Níveis de Epicloridrina e Seus Produtos de Hidrólise**. Anais do 8º Workshop do Mestrado Profissional do Instituto de Química da USP.