

Artur de Souza Clarindo

**BIOCOMPÓSITO HIDROFÓBICO UTILIZANDO AMIDO
MODIFICADO E CELULOSE**

Dissertação submetido (a) ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Ayres Ferreira Morgado

Coorientadores: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza
Prof. Dr. Alfredo Tiburcio Nunes Pires

Florianópolis
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Clarindo, Artur de Souza

Biocompósito Hidrofóbico Utilizando Amido Modificado e Celulose / Artur de Souza Clarindo / orientador, Ayres Ferreira Morgado, coorientador, Antônio Augusto Ulson de Souza, coorientador, Alfredo Tiburcio Nunes Pires – Florianópolis, - SC, 2014.

99 p.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química, 2. Amido. 3. Celulose. 4. Biocompósito Hidrofóbico. 5. FT-IR. 6. TGA. Morgado, Ayres Ferreira, Ulson de Souza, Antônio Augusto. I. Universidade Federal de Santa Catarina. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

Biocompósito Hidrofóbico Utilizando Amido Modificado e Celulose

Por

Artur de Souza Clarindo

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Ayres Ferreira Morgado
orientador

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza
coorientador

Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires
coorientador

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
coordenador

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Débora de Oliveira

Prof.^a Dr.^a Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz

Prof. Dr. Marcelo Lanza

Florianópolis, 21 de fevereiro de 2014.

Este trabalho é dedicado a minha querida família e a todos que colaboraram neste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Universidade Federal de Santa Catarina bem como ao Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos - EQA.

Agradeço a todos os Professores em especial aos meus orientadores.

Agradeço a minha família pelo constante apoio.

Agradecimento especial a minha querida mãe.

Agradeço a todos os meus colegas do Laboratório de Transferência de Massa - LABMASSA.

Agradeço aos integrantes dos Laboratórios de Sistemas Porosos do EQA pela termoprensa disponibilizada, e ao Laboratório de Controle de Qualidade do Departamento de Farmácia da UFSC pelas análises de TGA.

Agradeço aos alunos do Laboratório de Materiais Poliméricos do Departamento de Química da UFSC pela colaboração na confecção dos compósitos e a análise de PVA.

Agradeço à Central de Análises do Departamento de Química da UFSC pelas análises de FT-IR e RNM-¹H.

“O sucesso é ir de fracasso em fracasso sem perder entusiasmo.”

Winston Churchill

RESUMO

O amido é um biopolímero abundante na natureza, renovável e que vem encontrando aplicabilidades em diversos segmentos. A modificação química através da enxertia de radicais funcionais vem se mostrando como solução para as limitações de aplicabilidade que o amido natural possui. Neste trabalho a modificação química através da enxertia do Éter Alil Glicídico (AGE – *Allyl Glycidil Ether*) em meio alcalino foi estudada quanto ao efeito hidrofóbico proporcionado quando aplicado na formação de biocompósito juntamente com celulose. Para que se pudesse realizar tal modificação a 50 °C, amido solúvel foi utilizado, o alcalinizante usado foi o NaOH. Para obter um alto Grau de Substituição Molar (GS>2,0), o éter AGE foi utilizado em excesso molar de até três vezes a concentração de monômero formador do amido, o alfa-D-glicopirinoose (AGU), com tempo máximo de reação de 12 h. Para a caracterização do produto obtido análises de FT-IR, TGA e RNM-¹H foram realizadas, sendo determinada por esta última o grau de substituição, GS. O GS foi obtido através da relação entre as áreas dos picos do íons característicos presentes no éter e no amido. O maior valor de GS obtido foi 2,097, numa escala de 0 a 3. Isso por que há três hidroxilas em cada AGU os quais foram substituídos. A estabilidade térmica também aumentou, visto que nas análises de TGA, o pico de perda de massa foi 67,972% para o amido não modificado, caindo para 42,158% no amido modificado. Dois procedimentos experimentais de aplicação do amido na formação de um biocompósito com celulose foram realizados. No procedimento controle a celulose foi misturada ao amido e prensada com o auxílio de um molde de aço com 10 cm de diâmetro à 110 °C e uma tonelada de pressão numa termoprensa hidráulica, por 20 min. No outro procedimento foi adicionada à celulose o amido modificado e reticulado com dimetracrilato de etileno glicol e peróxido de benzoíla. O primeiro grupo de materiais formados foram submetidos ao teste de Permeabilidade ao Vapor d'Água (PVA), de acordo com a normativa ASTM E96 1995. O segundo grupo foi submetido ao Cobb Test, teste de absorção superficial de água líquida, de acordo com a o normativa TAPPI T-441 om-09 de 2009. Houve uma ligeira redução no PVA com a utilização do amido modificado. Isso se deve principalmente à redução da porosidade que o amido proporciona a celulose. A influência na redução da absorção de água superficial do segundo grupo de amostras foi verificada. Materiais produzidos com diferentes quantidades de amido modificado com diferentes GS foram confrontados, porém um comparativo com material de pura celulose não

foi possível devido à natureza da metodologia do Cobb Test. Ao confrontar as amostras verificou-se que o efeito principal GS forneceu um valor de $-486,565 \text{ g/m}^2$, o outro efeito principal M, relacionado a massa de amido utilizado, foi $-445,965 \text{ g/m}^2$, porém o efeito de interação GSxM resultou em 2,424. Tendo como critério de significância um valor de $275,565 \text{ g/m}^2$. O que pode ser visto que ambos efeitos principais são significantes, porém o efeito de interação não.

Palavras-chave: Amido. Celulose. Biocompósito Hidrofóbico. FT-IR. TGA. RNM-1H. PVA. Cobb Test.

ABSTRACT

Starch is an abundant biopolymer in nature, renewable and has found applicability in various segments. The chemical modification by grafting of functional radicals has proved as a solution to the limitations of applicability that has natural starch. In this work, chemical modification by grafting of allyl glycidil ether AGE in alkaline medium was studied in relation to the hydrophobic effect provided when applied to the formation of biocomposite with cellulose. In order to perform such modification could at 50 °C, soluble starch was used, the alkalizing used was NaOH. To obtain a high molar degree of substitution ($DS > 2.0$), the AGE ether was used in molar excess up to three times the concentration of monomer forming the starch, α -D- glucopyranose (AGU), with a maximum time reaction 12 h. To characterize the product, FT-IR analysis, $^1\text{H-NMR}$ and TGA, the latter being determined by the degree of substitution, DS. The DS was obtained from the ratio between the peak areas of the characteristic ions present in the ether and starch. The highest DS value obtained was 2,097, on a scale from 0 to 3. That's why there are three hydroxyl in each AGU which were replaced. The thermal stability also increased, since the TGA analysis, a peak of mass loss was 67.972 % for unmodified starch, falling to 42.158 % in the modified starch. Two experimental procedures for applying the starch in forming a biocomposite carried out with cellulose. In the control procedure starch mixed with cellulose was used and pressed with the aid of a steel mold of 10 cm diameter at 110°C and a pressure of one ton hydraulic term-press for 20 min. In the other procedure was added to cellulose the modified starch crosslinked with ethylene glycol dimetracrylate and benzoyl peroxide. The first group formed materials were submitted to the Water Vapor Permeability (PVA) test in accordance with rules ASTM E96 (1995) rules. The second group was submitted to Cobb Test, superficial liquid water absorption test according to the rules TAPPI T-441 om-09 (2009). A slight reduction in the use of PVA modified starch was observed. This is mainly due to reduction in porosity that starch provides to cellulose. The influence was observed in the reduction of water absorption when applied starch. Materials produced with different amount of modified starch were confronted with different DS, but a comparison with pure cellulose materials was not possible due to the nature of the methodology of Cobb Test. When we compare the samples it was found that the main effect of GS provided a value -486.565 g/m^2 , the other main purpose M, related to the mass of starch which was -445.965 g/m^2 , but the effect of $DS \times M$

interacting resulted in 2,424. Having as significance criterion a value of 275.565 g/m². What can be seen that both main effects are significant, but the interaction effect not.

Keywords: Starch; cellulose; hydrophobic biocomposite; FT –IR; TGA; ¹H–NMR; PVA; Cobb Test.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Macromoléculas do amido: amilose (superior) e amilopectina (inferior).....	26
Figura 2	Figura 2 – Modelo de <i>clusters</i> da amilopectina.....	28
Figura 3	Modelo da cristalinidade do amido que mostra o possível posicionamento e interação de vários componentes.....	30
Figura 4	Alterações dos grânulos de amido em suspensão submetidos a processos térmicos.....	31
Figura 5	Diagrama das difrações de raio-x dos padrões A, B e C.....	34
Figura 6	Relação entre conteúdo de sólidos e viscosidade para uma série amido-éter comercial.....	40
Figura 7	Traços Viscoamilográfico Brabender para amidos comerciais (5% amido em peso em água).....	46
Figura 8	Tipo I e Tipo II partículas de amilose (RAPS) a X300.....	52
Figura 9	Sistema de conversão Termo-Químico de amido....	54
Figura 10	Mecanismo de reação para a síntese do amido modificado.....	56
Figura 11	Conjunto banho-maria/agitador mecânico utilizado na síntese do amido.....	61
Figura 12	Aparato utilizado no Cobb Test.....	67
Figura 13	Amido modificado obtido após pulverização.....	71
Figura 14	Gráfico qualitativo obtido pelo FT-IR do amido solúvel e das amostras obtidas na rodada 1 de sínteses.....	73
Figura 15	Curvas TGA e DrTGA do solúvel.....	75
Figura 16	Curvas TGA e DrTGA do amido-AGE modificado com razão molar de 3:1 (AGE:AGU) com tempo de reação de 12 horas (ensaio P).....	75
Figura 17	Curvas TGA e DrTGA do amido-AGE modificado com razão molar de 5:1 (AGE:AGU) com tempo de reação de 12 horas (ensaio 2.4).....	76
Figura 18	Curvas TGA e DrTGA do amido-AGE modificado com razão molar de 7:1 (AGE:AGU) com tempo de reação de 12 horas (ensaio 2.2).....	76
Figura 19	Estimação do deslocamento do próton H ⁺ no produto de síntese.....	77
Figura 20	RMN-1H do amido-AGE modificado com razão	

	molar de 7:1 (AGE:AGU) com tempo de reação de 8 horas (ensaio 2.1).....	78
Figura 21	RMN-1H do amido-AGE modificado com razão molar de 7:1 (AGE:AGU) com tempo de reação de 12 h (ensaio 2.2).....	78
Figura 22	RMN-1H do amido-AGE modificado com razão molar de 5:1 (AGE:AGU) com tempo de reação de 8 horas (ensaio 2.3).....	79
Figura 23	RMN-1H do amido-AGE modificado com razão molar de 5:1 (AGE:AGU) com tempo de reação de 12 horas (ensaio 2.4).....	79
Figura 24	Varição da massa da amostra 1 = Δ (pelo tempo = horas) obtidos no PVA.....	82
Figura 25	Varição da massa da amostra 2 pelo tempo obtidos no PVA.....	82
Figura 26	Varição da massa da amostra 3 pelo tempo obtidos no PVA.....	83
Figura 27	Varição da massa da amostra 4 pelo tempo obtidos no PVA.....	83
Figura 28	Varição da massa da amostra 5 pelo tempo obtidos no PVA.....	84
Figura 29	Varição da massa da amostra 6 pelo tempo obtidos no PVA.....	84
Figura 30	Varição da massa da amostra 7 = Δ M 7) pelo tempo obtido no PVA.....	85
Figura 31	Varição da massa da amostra 8 = Δ M 8) pelo tempo obtidos no PVA.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Primeira rodada de síntese. Amostras, tempo de reação de cada amostra e reagentes utilizados.....	60
Tabela 2	Planejamento experimental 2^2 – Amostras, tempo de reação de cada amostra e reagentes utilizados....	62
Tabela 3	Compósitos produzidos para a análise de permeabilidade ao vapor d'água (PVA). O amido-AGE utilizado foi o obtido na síntese 2.3.....	64
Tabela 4	Compósitos reticulados formados em triplicata. Os sinais de positivo e negativo indicam o nível de enquadramento no planejamento experimental.....	65
Tabela 5	Relação entre estiramento e comprimento de onda FT-IR.....	72
Tabela 6	Valores para o GS obtidos por RMN- ^1H para a segunda rodada de síntese.....	80
Tabela 7	Varição da massa em gramas (ΔM), em cada intervalo de tempo (em horas) dos compósitos obtidos no PVA.....	81
Tabela 8	Resultados do PVA.....	86
Tabela 9	Resultado do COBB TEST.....	86
Tabela 10	Dados estatísticos do COBB TEST.....	87
Tabela 11	Efeitos obtidos do COBB TEST dos compósitos onde o amido foi aplicado como carga.....	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGE – Éter Alil Glicidílico (Allil Glicidyl Ether)

EGDMA – Dimetacrilato Etileno Glicol (Etilene Glycol Dimetacrilate)

BPO - Peróxido de Benzoila

RVA - Rápido Visco Analisador

GS - Grau de Substituição

DSC - Calorimetria diferencial exploratória

SST - Sólidos Suspensos Totais

TLC - Totalmente Livre de Cloro

FDA - Food and Drug Administration

RAPS - Tipo I e Tipo II partículas de amilose

APS - Persulfato de Amônio

KPS - Persulfato de Potássio

AGU - α -D-glicopironose

NaOH- Hidróxido de Sódio

Na₂SO₄ – Sulfato de Sódio

FT-IR – Espectrofotometria de Infravermelho com Transformada de Fourier

TGA – Análise Termogravimétrica

RMN-¹H – Ressonancia Magnética Nuclear de próton ¹H.

D₂O - Oxido de Deutério

KBr - Brometo de Potássio

PVA - Permeabilidade ao Vapor d'Água.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	23
1.1 OBJETIVOS.....	24
1.1.1 Objetivo Geral.....	24
1.1.2 Objetivos Específicos.....	24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1 O AMIDO.....	25
2.2 GELATINIZAÇÃO DO AMIDO.....	31
2.3 GELIFICAÇÃO E RETROGRADAÇÃO DO AMIDO.....	32
2.4 CRISTALINIDADE DOS GRÂNULOS.....	33
2.5 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO AMIDO.....	33
2.6 AMIDO NA INDÚSTRIA DE PAPEL.....	38
2.6.1 Uso Atual.....	38
2.6.2 Tendências para utilização do amido.....	43
2.6.3 Requisitos para aplicação do amido.....	43
2.6.4 Especificações de viscosidade.....	44
2.6.5 Especificações.....	47
2.6.6 Controle da retrogradação.....	48
2.6.7 Requisitos de pureza.....	51
2.6.8 Conversão Química.....	52
2.7 AMIDO – AGE MODIFICADO.....	55
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
3.1. MATERIAIS.....	59
3.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO-AGE MODIFICADO....	60
3.2.1 FT-IR.....	62
3.2.2 TGA.....	62
3.2.3 RMN-¹H.....	62
3.3 APLICAÇÃO DO AMIDO-AGE MODIFICADO NA FORMAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	63

3.3.1 Compósito não reticulado.....	63
3.3.2 Compósito reticulado.....	64
3.3.3 Permeabilidade ao vapor d'água – PVA.....	65
3.3.4 Teste de absorção de água - COBB TEST.....	66
3.6.5 Tratamento estatístico.....	68
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	71
4.1 AMIDO-AGE OBTIDO.....	71
4.1.1 FT-IR.....	71
4.1.2 DrTGA.....	73
4.1.3 RMN- ¹ H.....	76
4.2. COMPÓSITO OBTIDO.....	80
4.2.1 Permeabilidade ao vapor d'água – PVA.....	80
4.2.2 Teste de Absorção de Água – COBB TEST.....	86
5. CONCLUSÃO.....	89
6. REFERÊNCIAS.....	91

1. INTRODUÇÃO

O amido é um produto que encontra utilização em diversos setores, em alimentos, fármacos, têxtil, na fabricação do papel entre outros. É abundante e é extraído de diversas fontes vegetais, de cereais, tubérculos, raízes e grãos.

O amido modificado tem, nos últimos anos, possibilitado conferir características específicas para utilizações em novos produtos.

A modificação química do amido é feita através da substituição dos grupos hidroxilas presentes nas unidades α -D-glicose que constituem os dois polissacarídeos formadores dos grânulos de amido, amilose e amilopectina. Essas modificações são responsáveis por novas características tecnológicas encontradas em novos produtos de amido.

Várias aplicações encontram limitação no uso de amidos naturais sendo necessário portanto, modificações química e/ou física para melhorar seus atributos positivos de uso e/ou minimizar os seus defeitos.

A indústria de papel utiliza largamente o amido na confecção de seus produtos, seja ele utilizado na massa formadora do papel, no dimensionamento da folha, como cola para a fabricação de papel ondulado, como revestimento superficial, como aglutinante e até mesmo no tratamento da água residual do processo.

A maioria dos amidos para uso na fabricação de papel são produtos especiais que foram modificados pela hidrólise controlada, oxidação ou derivação (GLITTENBERG et al., 1995).

Um dos atributos que se busca melhorar no papel é relacionado à resistência à água. Assim, um derivado de amido que diminua a absorção de água pelo material confeccionado oferece uma perspectiva positiva, ainda mais por ser o amido um material renovável e biodegradável.

Na literatura é descrito que a derivação do amido com o Éter Alil Glicídico (Allil Glicidyl Ether –AGE) e posterior reticulação com Dimetacrilato de Etileno Glicol (Etilene Glycol Dimetacrilate – EGDMA), sendo o Peróxido de Benzoila (BPO) o iniciante químico, aplicado à massa formadora, resultou num biocompósito com absorção de água reduzida.

Neste trabalho buscou-se obter tal modificação do amido em condições mais brandas de temperatura das que utilizadas na literatura,

para tal o amido utilizado foi o amido de batata solúvel. Esse amido, assim obtido, foi parcialmente gelatinizado fazendo com que sua estrutura granular fosse rompida. Dessa forma é necessário uma menor energia para sua solubilização, fator determinante para formar um meio reacional homogêneo numa temperatura menor quando comparado com amido regular.

É de conhecimento geral que materiais oriundos do petróleo não interagem com a água o que faz deles não biodegradáveis, já que a decomposição está relacionada a atividade de micro-organismos dependentes da água.

A possibilidade de um material biodegradável, abundante e renovável como o amido, substituir em certas aplicações plásticos de petróleo foi a motivação para a realização deste trabalho.

1.1 OBJETIVOS

Obter um biocompósito com características hidrofóbicas.

1.1.1 Objetivo Geral

Produzir amido-AGE modificado com alto grau de substituição molar, para que juntamente com celulose crua, extraída da madeira, produza um biocompósito reticulado com características hidrofóbicas.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar o amido solúvel com o AGE em meio alcalino sob temperatura branda e conferir o grau de substituição molar obtido.
- Produzir um biocompósito utilizando o amido-AGE modificado e celulose crua reticulando com Dimetacrilato Etileno Glicol e realizar testes de caracterização para avaliar as propriedades higroscópicas no biocompósito obtido.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O AMIDO

O amido é o principal carboidrato de reserva em todas as plantas superiores. Em seu estado nativo, o amido é insolúvel em água fria, apresentando grânulos parcialmente cristalinos e cuja morfologia, composição química e estrutura molecular são característicos de cada espécie em particular (BELLO-PÉREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006).

O amido deve muito de sua funcionalidade às duas macromoléculas que o compõem, amilose e amilopectina (figura 1), assim como à organização física das mesmas dentro da estrutura granular (BELLO-PÉREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006). A amilose é um polímero essencialmente linear composto de D-glucopiranoses em ligações α -1,4 e algumas poucas ligações α -1,6 (Figura 1.A), apresenta massa molecular média menor que 0,5 milhão g/gmol, forma filmes fortes e géis firmes (THOMAS; ATWELL, 1999).

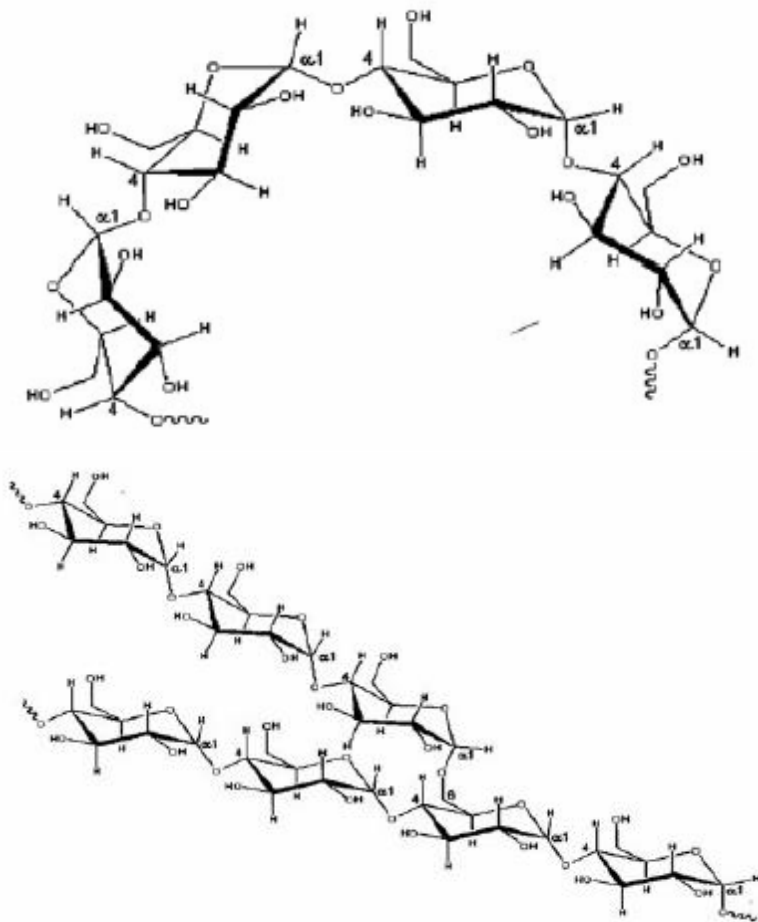
A amilose é capaz de interagir com o iodo que produz um complexo de inclusão helicoidal, tendo aproximadamente seis moléculas de glicose por giro, na qual a molécula de iodo está na cavidade central da hélice do polissacarídeo. Este complexo apresenta cor azul comum à absorção máxima das longitudes de onda de 620 a 680 nm. Baseado na quantidade de amilose, os amidos podem ser classificados em diferentes grupos: amidos cerosos, que contêm pequena quantidade de amilose (aproximadamente 1%), amidos normais, que contêm entre 17 a 24% de amilose e amidos de alta amilose com 70% ou mais deste polímero (BELLO-PÉREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006).

A amilopectina é uma macromolécula altamente ramificada, formada por unidades de D-glicose, ligadas em α -1,4 e com 4 a 6% de ligações α -1,6 nos pontos de ramificação entre as cadeias de glicose (Figura 1.B), apresenta massa molecular de 50 a 500 milhões g/gmol, formam filmes fracos e, quando em contato com solução de iodo, apresenta coloração avermelhada (CEREDA et al., 2001; THOMAS; ATWELL, 1999).

Uma molécula de amilopectina consiste de uma cadeia principal C, que carrega o grupo redutor da molécula, e numerosas cadeias ramificadas denominadas cadeias A e B. As cadeias A são aquelas que são conectadas a outras cadeias via ligações α -1,6, mas não carregam qualquer ramificação. Cadeias B são aquelas conectadas a outras cadeias

também via ligação α -1,6, que também possuem uma ou mais cadeias A ou B ligadas a ela através de ligações α -1,6 (CEREDA et al., 2001).

Figura 1 – Macromoléculas do amido: amilose (superior) e amilopectina (inferior).



Fonte: Bello-Pérez; Montealvo; Acevedo (2006).

As ramificações presentes na cadeia de amilopectina consistem em um grande número de cadeias laterais lineares curtas, arranjadas em

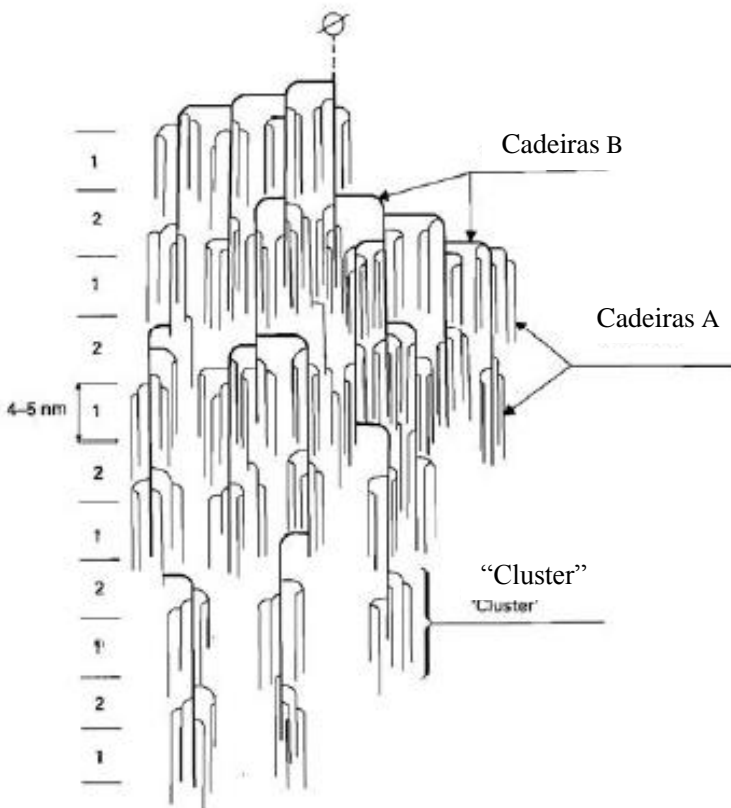
dupla hélice, formando cachos ou *clusters* (Figura 2). Estas estruturas são extremamente compactas, resultado em regiões cristalinas, conhecidas pela resistência à hidrólise, tanto ácida quanto enzimática (lamela cristalina). Estas regiões se alternam com regiões amorfas, mais suscetíveis à hidrólise ácida, que são pouco ramificadas e menos compactadas, na cadeia da amilopectina (lamela amorfa) (CORDENUNSI, 2006).

A maioria dos amidos contém 20-30% de amilose e 70-80% de amilopectina, razão que varia com a fonte botânica. O arranjo estrutural destas macromoléculas permite a formação de áreas cristalinas e amorfas nos grânulos. As áreas cristalinas mantêm a estrutura dos grânulos, controlam o seu comportamento na água e os tornam relativamente resistentes ao ataque enzimático e químico (BILIADERIS, 1991; CIACCO; CRUZ, 1982). A fase gel ou região amorfa, em contraste com a cristalina, é menos densa, mais suscetível às modificações químicas e enzimáticas e absorve água mais prontamente em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização (BILIADERIS, 1991).

O arranjo da amilose e da amilopectina nos grânulos leva à formação de zonas de deposição mais ou menos densas. A região onde se concentra a amilopectina é mais densa ou cristalina. Sendo mais compacta, dificulta a entrada de moléculas como as de água e enzimas, apresentando-se mais resistente ao processo de hidrólise (CEREDA et al., 2001).

Enquanto a estrutura da amilopectina hidratada parece arredondada, a da amilose mantém uma estrutura estabilizada pela água, de cadeia espiralada, em cujas voltas podem-se acomodar átomos de iodo, ou moléculas de monoglicérides como monoesterato de glicerina ou outras cadeias carbônicas de 16 a 18 átomos, alterando consideravelmente as propriedades do amido (BOBBIO; BOBBIO, 2001).

O tamanho e a forma do grânulo estão relacionados com a fonte botânica do amido isolado. Em geral, o tamanho do grânulo pode variar de menos que 1 μm até mais que 100 μm . Geralmente, o tamanho do grânulo se refere ao diâmetro médio do grânulo. Para isso é utilizada uma classificação de tamanho em grânulos grandes ($> 25 \mu\text{m}$), médios (10-25 μm) e muito pequenos ($< 5 \mu\text{m}$).

Figura 2 – Modelo de *clusters* da amilopectina.

Fonte: Blanshard (1987).

O tamanho da partícula, inclusive a distribuição do tamanho, são algumas das características que fortemente influenciam nas propriedades funcionais do grânulo de amido. Grânulos menores têm um maior poder de expansão, menor solubilidade, maior capacidade de retenção de água e baixa suscetibilidade enzimática à α -amilase (BELLO-PÉREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006). A figura 3 esquetiza um modelo de cristalinidade do amido.

Segundo Lineback e Rasper (1998), o amido em solução aquosa, é birrefringente em luz polarizada e apresenta o modelo típico

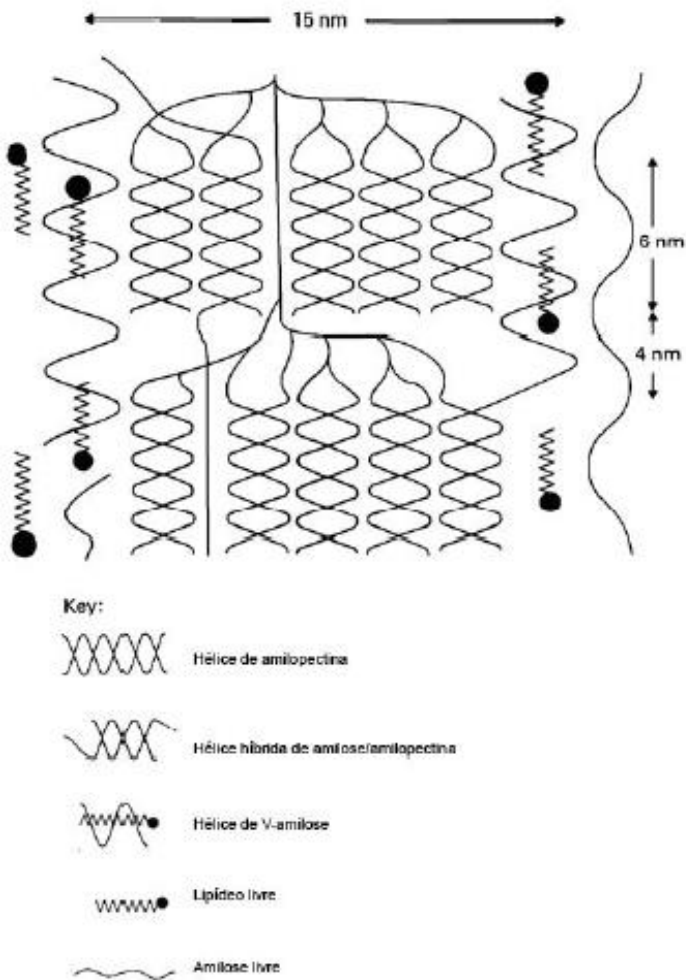
da cruz de Malta. O hilo, o ponto original de crescimento do grânulo, está no centro da cruz.

O amido extraído dos vegetais pode apresentar substâncias acompanhantes como lipídeos, proteínas e cinzas em sua composição. A quantidade desses constituintes no amido depende da composição da planta e do modo de extração e purificação (PERONI, 2003). Tais substâncias influenciam diretamente nas propriedades físico-químicas, funcionais e no processo de modificação do amido (CEREDA et al., 2001; CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003). Embora estejam presentes em quantidade residuais, lipídeos e proteínas podem influenciar a gelificação e ter efeito drástico na alteração das características aromáticas do amido (THOMAS; ATWELL, 1999).

A utilização de amido depende, em grande parte, de suas propriedades coloidais. Quando uma dispersão de amido é aquecida, os grânulos absorvem água, incham e produzem pastas viscosas que, ao se resfriarem, formam géis. Essas propriedades dependem da origem do amido e determinam seu aproveitamento em um processamento específico (CIACCO; CRUZ, 1982). A interação entre moléculas de amido durante o aquecimento na presença de água induz modificações nas propriedades do amido, sendo estas dependentes da qualidade de água presente, da temperatura e tempo de tratamento (GOMES et al., 2004).

As modificações do amido nativo são feitas para proporcionar produtos amiláceos com as propriedades necessárias para uso específico. As várias formas de se conseguir modificar os amidos nativos são de alterar uma ou mais das seguintes propriedades: temperatura de pasta, relação sólidos/viscosidade, resistências das pastas de amido à quebra de viscosidade por ácidos, calor e/ou agitação mecânica, tendência à retrogradação, caráter iônico e hidrofílico (SWINKELS, 1996).

Figura 3 – Modelo da cristalinidade do amido que mostra o possível posicionamento e interação de vários componentes.

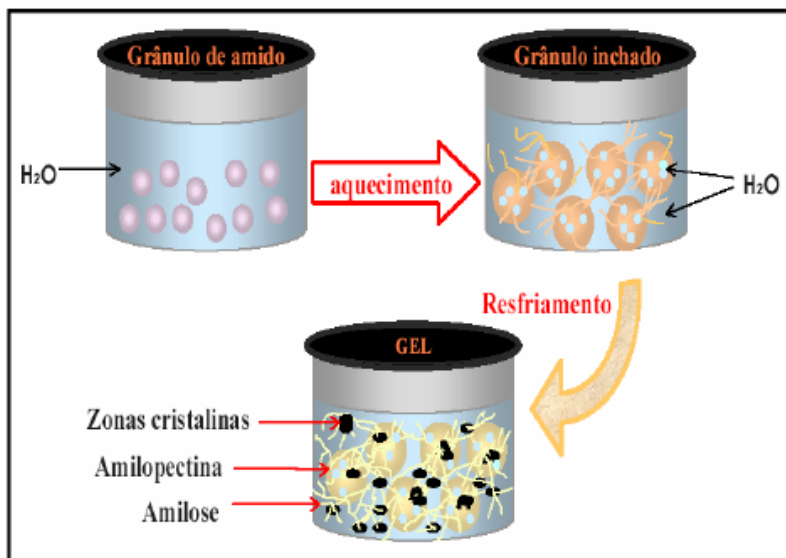


Fonte: Blanshard (1987)

2.2 GELATINIZAÇÃO DO AMIDO

A gelatinização do amido causa mudanças irreversíveis em suas propriedades, tais como o inchamento dos grânulos, perda da estrutura cristalina e solubilização do amido (SILVA, 2001). A Figura 4 esquematiza as alterações dos grânulos de amido em suspensão submetidos a processos térmicos.

Figura 4 – Alterações dos grânulos de amido em suspensão submetidos a processos térmicos.



Fonte: Pereira (2004).

Para cada amido, tem-se uma faixa de temperatura de gelatinização características, correspondente ao ponto de máxima viscosidade do amido. Esse intervalo de temperatura é medido a partir do início do desaparecimento das zonas cristalinas do grão até seu fim, e é visível em microscópio com luz polarizada (BOBBIO; BOBBIO, 2001).

Quando o amido está presente em água fria, os grânulos se incham ligeiramente de 10 a 20% devido à difusão e absorção da água nas regiões amorfas, mas esse inchamento é um processo reversível ao serem desidratados. Contudo, quando os grânulos são aquecidos em água a temperaturas maiores, se alcança um ponto onde os grânulos

inchados apresentam um fenômeno irreversível, perdendo a ordem estrutural (perda da birrefringência), que é devido à fusão dos cristais. Quando os grânulos continuam se expandindo, a amilose é lixiviada para a fase aquosa intergranular. Estas mudanças moleculares levam a um aumento significativo na viscosidade da amostra. Em conjunto, a ruptura da estrutura granular, o inchamento devido à hidratação e a solubilização das moléculas de amido, mostram o término da gelatinização (BELLO-PERÉZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006; TESTER; MORRISON, 1990).

2.3 GELIFICAÇÃO E RETROGRADAÇÃO DO AMIDO

Após a gelatinização ou formação de pasta, as moléculas de amilose têm uma forte tendência a associarem-se através da formação de pontes de hidrogênio com outras moléculas de amilose adjacentes, isto ocorre quando a solução se esfria ou se mantém por longo período de tempo. Ao esfriar, a dispersão de amido gelatinizado se converte em uma pasta viscoelástica turva ou em concentrações de amido suficientemente altas (> 6% p/p) em um gel elástico e opaco. A amilose exsudada dos grânulos inchados forma uma rede, por associação das cadeias que rodeiam os grânulos gelatinizados. A gelificação do amido é determinante na qualidade de muitos processos alimentícios (BELLO-PÉREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006).

Durante a gelificação e a retrogradação ocorrem mudanças nos grânulos de amido, que são os principais determinantes do comportamento de pastas desses amidos, as quais têm sido medidas principalmente pelas mudanças de viscosidade durante o aquecimento e resfriamento de dispersões de amido usando equipamento como viscoamilógrafo Brabender ou Rápido Visco Analisador (RVA), que registram a alteração da viscosidade de um sistema amido-água, sob agitação, em relação à temperatura e tempo (CEREDA et al., 2001).

No viscoamilógrafo (RVA) durante a fase de temperatura constante (95 °C) os grânulos começam a se quebrar e a solubilização dos polímeros continua. Neste ponto ocorre uma redução ou quebra na viscosidade. Durante a fase de resfriamento, polímeros de amilose e amilopectina solubilizados começam a se reassociar e outro aumento na viscosidade, conhecido como tendência à retrogradação é registrado (MATSUGUMA, 2006).

2.4 CRISTALINIDADE DOS GRÂNULOS

O estudo da difração de raio-x é um instrumento utilizado para evidenciar a estrutura granular do amido. Essa estrutura, formada por áreas cristalinas e amorfas dos grânulos, controlam fatores importantes como o comportamento do amido em água e a suscetibilidade ao ataque enzimático dos grânulos (BILIADERIS, 1991). Quando um cristal é irradiado com raio-x, os raios-x rompem para formar um padrão diferenciado da estrutura cristalina. Essa técnica tem sido usada em estudos da natureza cristalina dos amidos (THOMAS; ATWELL, 1999).

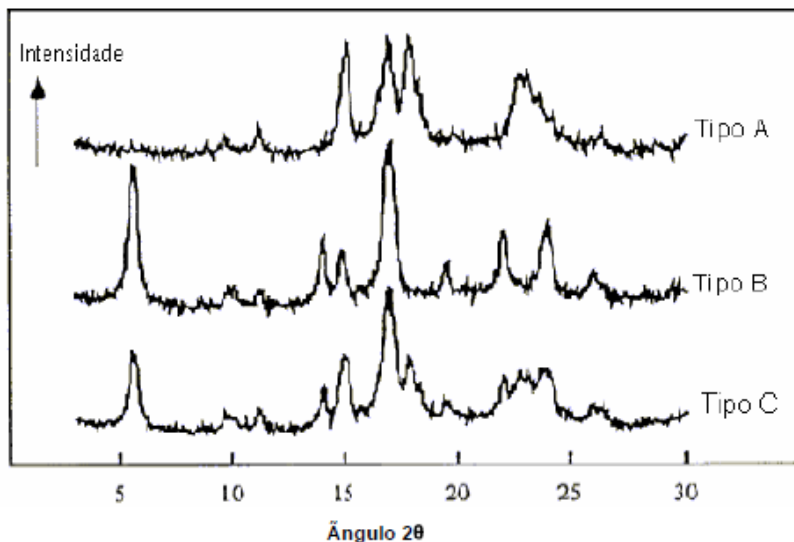
Os grânulos de amido, por serem parcialmente cristalinos, proporcionam padrões específicos de difração de raio-x, que variam de acordo com a fonte vegetal. O padrão A é característicos de cereais, o padrão B de tubérculos, de frutas, de milho com alto teor de amilose e dos amidos retrogradados e o padrão C, é considerado uma mistura dos padrões A e B e é característico de amidos de leguminosas (BELLO-PÉREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006; CEREDA et al. 2001; BILIADERIS, 1991). A Figura 5 demonstra o diagrama das difrações de raio-x dos padrões A, B e C.

O padrão A e C são similares exceto no ângulo $15,4 \text{ \AA}$ que aparece um pico no padrão C. O padrão B apresenta um pico forte em $5,16 \text{ \AA}$, picos em $15,8$; $6,14$; $4,0$ e $3,7 \text{ \AA}$ e picos com menores intensidade entre 7 e 9 \AA e 2 e 4 \AA . O grânulo de amido quando submetido a mudanças físicas ou químicas pode apresentar alteração no padrão (ZOBEL, 1964).

2.5 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO AMIDO

Derivados de amido são utilizados em produtos alimentares como espessantes, gelificantes e agente encapsulante, na fabricação de papel como um aditivo *wet-end* para resistência a seco, dimensionamento superficial e revestimento de cola, como adesivos (ondulação, bolsa, garrafa de rotulagem, laminação, cigarros, envelopes, tubos de enrolamento e pasta de papel), para a cola da urdidura de têxteis e para o dimensionamento de fibra de vidro.

Figura 5 – Diagrama das difrações de raio-x dos padrões A, B e C.



Fonte: Bertolini (1995).

Vários produtos amiláceos são usados para controlar a perda de fluidos de perfuração subterrânea em *workover*, e fluidos de conclusão (para o gás, óleo ou de produção de água). Amidos modificados são usados também em comprimidos e formulações cosméticas. Alguns amidos são incorporados nas matérias plásticas para aumentar a fragmentação e degradação ambiental. Amidos termoplásticos e compósitos poliméricos de amido podem substituir os plásticos baseados em petróleo em algumas aplicações. Aplicações mais recentes incluem o uso de amido não digerível como nutracêuticos. O futuro do amido pode incluir uma função em detergentes (CHIU; SOLAREK, 2009).

As propriedades requeridas para uma aplicação em particular, a disponibilidade do amido e da economia desempenham um papel na escolha de um determinado amido nativo para posterior modificação química e/ou física. Milho normal, ceroso, milho de alta amilose, mandioca, batata e amido de trigo são os amidos mais disponíveis e acessíveis, mas as variedades de arroz, incluindo arroz ceroso, ervilha (liso e rugoso), sagu, aveia, cevada, centeio, amaranto, batata doce e outras féculas exóticas indígenas para as áreas nas quais eles são produzidos podem ser utilizados como fontes comerciais localizadas. Reprodutores híbridos convencionais e da engenharia

genética tem potencial para oferecer ainda mais opções (MORAWETZ, 1995; McGRAW-HILL, 1995; SAUER; HARA, 1990; WOLFF et al., 1951).

A modificação química do amido geralmente envolve eterificação, esterificação, ou oxidação de grupos hidroxilas disponível nas unidades de α -D-glicopiranosil que formam os polímeros de amido. Reações usadas para produzir amidos mais comercialmente-modificados foram revisadas por outros (MACK; SHREVE, 1942; MULLEN; PACSU, 1942). Muitos derivados comerciais são produzidos pela adição de reativos, reagentes orgânicos para suspensões aquosas de amido, para o controle da alcalinidade (pH 7-9 para esterificação e pH 11-12 para a eterificação) e temperatura (normalmente < 60 °C). Sulfato de sódio ou cloreto de sódio é adicionado frequentemente para restringir a expansão dos grânulos de amido durante a reação. A neutralização da lama reativa, geralmente por ácido clorídrico ou sulfúrico, seguido por lavagem com água da torta de filtro e secagem, produz um pó. Geralmente, o grau de substituição (GS) de amido comercial é inferior a 0,2. Seco ou reações semi-seco e reações nas suspensões em etanol ou isopropanol são conhecidas. Embora estes métodos permitam uma maior substituição, sais e reagente de modificação como subprodutos permanecem no produto final. Um método contínuo de hidroxipropilação em um reator de misturador estático tem sido descrita (MULLEN; PACSU, 1943; WHISTLER; SCHIELTZ, 1943). Outro processo envolve o uso de um reator tubo-cilíndrico para a esterificação, eterificação e modificação ácida (WHISTLER, 1944). Um reator agitado, vibrante, de leito fluidizado para modificar amido com óxido de etileno gasoso tem sido descrito (WOLFF, 1951). Extrusão reativa para preparar amidos succinatos tem sido estudada (KERR, 1950). Um processo de extrusão para a preparação de amidos reticulado, carboximetil como absorventes de água, foi desenvolvido (WOLFF, 1957).

A menos que algum tipo de tratamento de insolubilização, reticulação ou um substituinte hidrofóbico for adicionado, a substituição crescente acabará por fazer o amido solúvel em água à frio. Consequências estéricas de grupos substituintes leva à ruptura de pontes de hidrogênio e um enfraquecimento da estrutura granular (WOLFF, 1958). Tudo o que quebra ligações glicosídicas, por exemplo, desbaste em condições ácidas ou oxidação sob condições alcalinas, também enfraquecem a estrutura granular (CHIU; SOLAREK, 2009).

Reagentes monofuncionais fornecem grupos substituintes não-iônicos, catiônicos, aniônicos e hidrofóbicos ou covalentemente reativos, que afetam drasticamente as propriedades do amido particular que está sendo modificado. O tipo de modificação altera a temperatura de gelatinização e características de pasta do amido e estabiliza a pasta resultante do cozimento de uma suspensão por meio do controle ou bloqueio de associações entre as moléculas de amilose e amilopectina dissolvidas. Esses chamados estabilizadores de modificações resultam em melhoria de congelamento-descongelamento e estabilidade de armazenamento refrigerado, uma propriedade importante para os sistemas de alimentação. Calorimetria diferencial exploratória (DSC), que mede a energia necessária para interromper amido recristalizado ou retrogradado após o armazenamento à baixa temperatura, ou repetidos ciclos de congelamento-descongelamento, apresentou provas de que a modificação química reduz ou elimina a agregação e/ou associação de moléculas de amido durante o armazenamento de pastas (SAGAR; MERRILL, 1995).

Hidroxipropil amido preparado por eterificação com óxido de propileno e acetatos de amidos preparados por esterificação com anidrido acético são comumente usados em aplicações alimentícias. Maior estabilidade é conseguida através da utilização de amido com alto teor de amilopectina, por exemplo, amido de milho ceroso. Hidroxipropilação é mais eficaz do que a acetilação em dar estabilidade à baixa temperatura. Propriedades semelhantes de retrogradação reduzida são fornecidas pela hidroxietilação com óxido de etileno, mas essa modificação não é permitida em aplicações alimentícias. Modificação química proporciona maior estabilidade e propriedades de formação de película de amidos parcialmente degradado utilizado em papel no dimensionamento superficial ou como revestimento, dimensionamento de urdiduras (*warp*) em têxteis e adesivos. Em aplicações de alimentos, essas modificações podem ser combinadas com tratamentos de reticulação para fornecer uma gama de produtos com uma gama de propriedades (MERRILL; SAGAR, 1995).

Reagentes difuncionais são capazes de reticular polímeros de amido reagindo com mais de um grupo hidroxila e, assim, reforçar os grânulos. Os agentes mais comuns de reticulação para aplicações em alimentos são cloreto de fosforila (oxicloreto de fósforo), anidrido acético adípico misturados e trimetafosfato de sódio. Epicloridrina pode ser usado para aplicações industriais. A estabilidade das ligações cruzadas fornecidas por esses respectivos reagentes varia. As ligações

cruzadas diéster adipato é o mais instável, especialmente em pH mais elevado. Reticulação restringe expansão dos grânulos de amido, e reduz a solubilidade e mobilidade das moléculas de polímero. Cola de amido levemente reticulada (1×10^{-3} a 5×10^{-2} % de reagente de reticulação com base no peso de amido), têm texturas menores, maior viscosidade, maior resistência ao cisalhamento pseudo-plástico e baixo pH, e uma maior estabilidade global do que o amido nativo de que são feitos. Reticulação covalente é parcialmente compensada pela hidrólise das moléculas de amido que pode ocorrer em pH baixo. Amidos mais altamente reticulados (>0,5% reagente) não gelatinizam em água fervente ou em condições de esterilização e são normalmente utilizados em aplicações em pó. Reticulação das dispersões ou de amidos inchados podem ser usadas para melhorar a resistência à água de filmes de amido, por exemplo, condensação de formaldeído acetona são usados em adesivos à base de amido em ondulação (papelão corrugado). Tem sido relatado que a reticulação de amilose, contendo grânulos de amido de milho e batata une as moléculas de amilose e amilopectina das moléculas (RIVARD et al., 1995).

Polímeros de amido são muitas vezes despolimerizado parcialmente para produzir produtos que gerem menos viscosidade sob cozimento do amido, esses produtos são conhecidos como amidos fluidizados ou diluídos. Despolimerização pode ser efetuada por um ácido ou um oxidante. Esse tratamento é geralmente realizado em amido granular. Amidos fluidizados (diluídos) são resultados do tratamento de uma suspensão de amido granular com ácido clorídrico diluído ou sulfúrico a 40-60°C. Dextrina são mais altamente degradadas e são produzidos pelo aquecimento de amido acidificados em cerca de 100-200 °C. Alguma *transglicosilação* também ocorre neste processo, resultando em moléculas de polímero mais altamente ramificados. A hidrólise ácida catalisada de amido de batata, milho de alto teor de amilose e ceroso em metanol aquoso, etanol, propanol, butanol e misturas de álcoois foram examinado (BORCHERS et al., 1993-I). Uma ampla gama de dextrina limite com valores específicos de DP foram produzidas usando 0,36-5,0% de ácido clorídrico a 5-65 °C. As regiões cristalinas dos grânulos de amido foram convertidas em regiões amorfas durante esta hidrólise de conversão ácida de ésteres de amido não reticulados (BORCHERS et al., 1993-II) ou éteres com etanol aquoso (6 % em massa de água) em 50-150 °C e sob pressão produziu degradação e amido solúvel em água fria (BORCHERS et al., 1993-III). Aplicativos sugeridos para os produtos, que formam filmes claros e transparentes,

foram para o revestimento de parede, colóides protetores para a polimerização em emulsão e encapsulamento. Polímeros de amido também podem ser despolimerizados utilizando várias enzimas (amilases). Essas conversões são normalmente feitas em amido cozido (em pasta) e, normalmente, a um grau muito maior, ou seja, para produzir D-glicose e/ou malto-oligossacarídeos (CHIU; SOLAREK, 2009).

2.6 AMIDO NA INDÚSTRIA DE PAPEL

2.6.1 Uso Atual

As fontes principais são o amido de milho, batata, milho ceroso, trigo e mandioca. Amidos refinados são fornecidos em forma de pó ou como grânulos levemente agregados (SWINKELS, 1985). Amido não modificado (nativo) é raramente usado na indústria de papel, exceto como um ligante para laminados e no processo de ondulação.

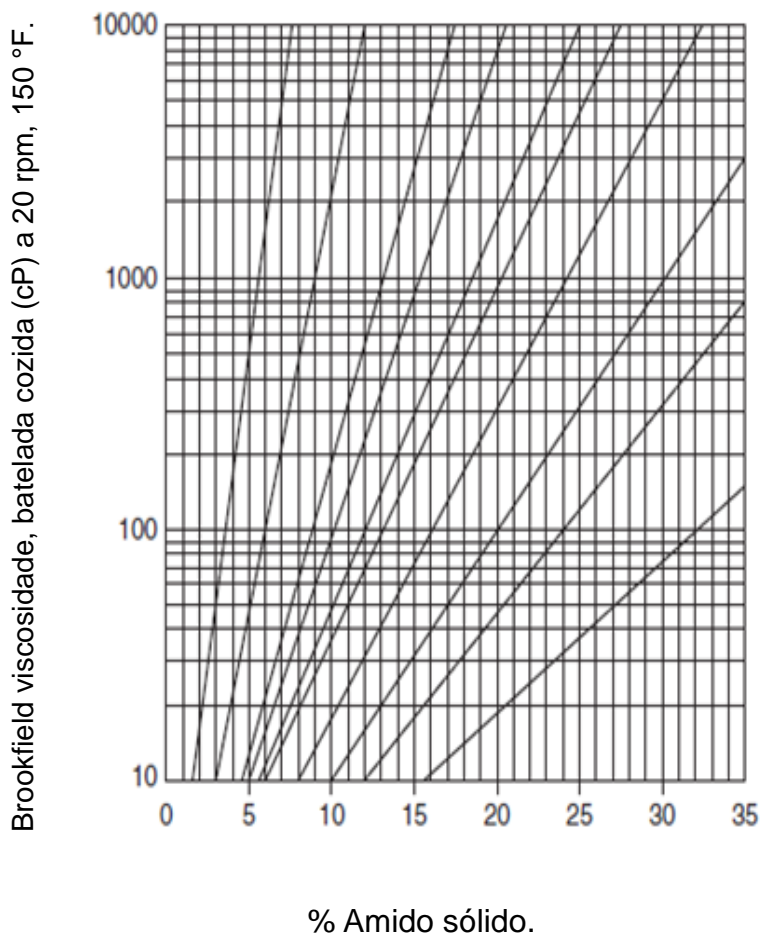
Amidos (diluído) ácido-hidrolizado são produzidos através de despolimerização por ácido clorídrico ou outros (SINGH; ALI, 1987; PESSA et al., 1992). Sua baixa estabilidade viscosa restringe sua utilização em fábricas de papel. Eles são usados principalmente para colagem superficial na prensa ou na calandra (MAURER, 2009).

Amidos oxidados são obtidos por reação com hipoclorito de sódio ou água oxigenada (HEBEISH et al., 1989; FORSELL et al., 1995). Eles estão disponíveis em uma ampla faixa de viscosidades específicas amplamente utilizadas como superfícies de baixo custo, como agentes de dimensionamento ou aglutinantes de revestimento. Amidos branqueados, um subgrupo com um teor de carboxilas abaixo de 0,3%, parcialmente reticulado devido ao seu teor de carbonilas (PARAVUORI et al., 1995) resulta na ligação acetal no grânulo de amido. Amidos branqueados exigem a conversão térmica sob pressão ou alto cisalhamento durante o cozimento para a dispersão completa. Eles são exclusivamente utilizados como goma de superfície. Nos últimos anos, o uso de amidos oxidados diminuiu devido às suas propriedades de dispersão, o que afeta a retenção de pigmentos e eleva o SST (Sólidos Suspensos Totais) e o conteúdo das descargas na fábrica de papel. Amidos de milho oxidados podem conter uma pequena quantidade de compostos AOX a partir da reação de lipídios associada com o cloro. A oxidação e a despolimerização do amido também podem ser realizadas na fábrica de papel antes da utilização do produto na máquina de papel (WING, 1994).

Éteres de amido são produzidos por uma reação de substituição nucleofílica com um monômero etilicamente insaturado, seguida por hidrólise ácida catalisada por ajuste da viscosidade (VAN WARNERS et al., 1994). Substituintes amplamente utilizados são os óxidos de etileno, epícloridrina, óxido de propileno ou de reagentes que contenha um halogênio reativo. A reação inicial em suspensão à temperaturas elevadas é completada por um processo gás/sólido, a fim de evitar o excesso de inchamento dos grânulos de amido, para suprimir reações laterais do monômero e para cumprir as restrições ambientais sobre as descargas da planta (KUIPERS et al., 1996; VAN WARNERS et al., 1994). Éteres de amido são disponíveis em faixas de viscosidades específicas (Figura 6). Eles são os produtos de escolha para a maioria dos revestimentos e aplicações de colagem superficial. Ésteres de amido são obtidos por reação com anidrido acético ou ácido clorídrico (KHALIL et al., 1995). A sua utilização na fabricação de papel é limitada, pois eles saponificam em pH alcalino.

Amidos catiônicos são obtidos por reação de substituição nucleofílica com aminas terciárias ou quaternárias, utilizando processos de produção úmida ou seca (EL-ALFY et al., 1991; HELLWING et al., 1992). Eles são utilizados principalmente como auxílio na retenção ou na drenagem no processo de formação do papel. Outra aplicação crescente é o uso de amido catiônico na cola de superfície, principalmente por usinas que têm limites rigorosos de descarga de resíduos. O trabalho de desenvolvimento está sob a formulação e utilização de revestimentos catiônicos, mas até agora a sua aplicação tem sido limitada por problemas de compatibilidade, dificuldades com a dispersão de pigmentos catiônicos e um fornecimento insuficiente de dispersantes catiônicos. O amido catiônico pode ser produzido na fábrica de papel para uso como aditivo em limitação de umidade (MAURER, 2009).

Figura 6. Relação entre conteúdo de sólidos e viscosidade para uma série amido-éter comercial.



Fonte: TAPPI (1997).

Amidos aniônicos são obtidos por reação com ácido fosfórico e fosfato de metal alcalino ou por derivatização com grupos carboximetil (KHALIL et al. 1990; LAPASIN et al., 1992). Esta modificação é basicamente usada para introduzir propriedades anfotéricas em amido de milho catiônico para aplicação no limite de umidade na máquina de papel. Amidos aniônicos com substituição carboximetil são usados como espessantes em revestimentos coloridos ou como aglutinantes em

tintas para as qualidades especiais de papel. Amidos oxidados são inerentemente aniônicos, mas sem ação de espessamento. A fécula de batata já carrega carga aniônica natural suficiente para fornecer as propriedades anfótericas após cationização (MUHRBECK et al., 1991).

Amidos enxertados são produzidos por copolimerização de radical livre com monômeros etilenicamente insaturados (MARK, 1963). Os produtos são misturas de copolímero, homopolímero e amido que não reagiu (HEBEISH et al., 1996; HEBEISH et al., 1988; TOUZINSKI; MAURER, 1972). Um aglutinante de amido-látex pode ser obtido por enxertia de amido com estireno e butadieno (CARR, 1992; ABELL, 1992). Tem havido algum uso de amido enxertado como dimensionamento de superfície (*surface size*), especialmente na prensa de dimensionamento (*size press*). A utilização de copolímeros de enxertado de amido como único ligante de revestimento ainda não foi bem sucedido comercialmente, uma vez que nas fábricas de papel, muitos preferam a mistura de amido e material sintético para atender a metas de viscosidade específicas e propriedade do produto. A exigência de que o produto esteja livre de monômero não reagido define uma restrição sobre a utilização do amido enxertado (MAURER, 2009).

Amidos hidrofóbicos são gerados por uma variedade de reações, por exemplo, esterificação com octenil-substituído succinico e anidrido (JARNSTROM et al. 1995). Eles podem ter as propriedades de um tensoativo polimérico, que irá gerar uma rede fraca com látex disperso em uma formulação de revestimento. Sua ação é comparável à de espessantes associativos e destina-se a alcançar a *Engenharia da Reologia* por afetar separadamente características reológicas de alto e baixo cisalhamento de revestimentos coloridos. Amidos hidrofóbicos ainda não são amplamente utilizados na fabricação de papel (MAURER, 2009).

Aldeído-amidos são preparados por tratamento com ácido periódico/ions periodato, que oxida seletivamente os grupos hidroxilas adjacentes nos átomos de carbono 2 e 3 do grupo aldeído. Dialdeído-amido pode reagir com celulose, formando ligações covalentes hemiacetal e acetal (VEELAERT et al., 1994). É usado principalmente como um agente de resistência à umidade na produção de tecidos entre outras qualidades sanitárias (MAURER, 2009).

Amido Waxy de milho é obtido a partir de uma variedade genética de milho, que contém apenas amilopectina. Seus grânulos incham com mais facilidade e as suas moléculas de polímero têm alto

massa molecular e são naturalmente resistentes à retrogradação. Amidos Waxy catiônicos são usados como um aditivo na fabricação de papel onde fornecem sempre um aumento na retenção de pigmento e colagem do papel (MAURER, 2009).

Amido de milho de alto teor de amilose é obtido diretamente a partir de variedades de milho com alto teor de amilose. Amilose pode ser isolada a partir do amido regular usando butanol ou álcoois alifáticos superiores para a cristalização ou soluções específicas de sal para a precipitação seletiva. Alto custo dos produtos e a dificuldade em alcançar e manter uma boa dispersão são sérios limites ao uso de amilose no processo de fabricação de papel (MAURER, 2009).

Dextrina são produzidos por aquecimento de amido seco (torragem) na presença de um catalisador ácido. Eles são produzidos em uma gama de especificações de viscosidade e cor. Dextrinas são utilizados principalmente como adesivos em conversão de papel, como laminação e produção de envelope. A dextrina de baixa viscosidade é usada na Europa como um ligante de revestimento Totalmente Livre de Cloro (TLC) para aplicação em papel TCF (MAURER, 2009).

Amidos fibrosos são produzidos por pulverização de dispersão de amido alcalino sob agitação em uma solução concentrada de sulfato de amônio (HERNANDEZ et al., 1981; HART et al., 1982). Fibras de amilose ou filmes são também produzidos por extrusão de uma massa quente em um banho coagulante. Amidos fibrosos (amido celulósico) podem ser utilizados como aditivo na colagem de papel, mas seu uso é raro (MAURER, 2009).

Amidos pré-gelatinizados são formados quando uma dispersão de amido é seco em um rolo aquecido ou por ar quente (flash) seco. Surfactantes adicionados ajudarão na reidratação. O uso de um amido pré-gelatinizado simplifica a preparação de revestimento coloridos, mas esta prática é restrita devido ao alto custo e dificuldades na obtenção de um produto homogêneo (MAURER, 2009).

Amidos mecanicamente modificados são obtidos por extrusão (TOMASIK et al., 1995; CHINNASWAMY et al., 1991; NARKRUGSA et al., 1992). A alta temperatura, e a alta força de cisalhamento experimentadas em amidos oferecem outras opções de modificação do amido, mas aplicações em fábricas de papel são raras (MAURER, 2009).

2.6.2 Tendências para utilização do amido

As tendências recentes na indústria de papel tiveram um impacto no fornecimento de amido. A implementação do controle estatístico do processo levou a uma maior consciência de que a produção de papel de alta qualidade depende do uso de materiais de alta qualidade. Como consequência, há maior ênfase em especificações de aceitação para o abastecimento de amido de acordo com a norma ISO, e orientações e testes mais rigorosos, a fim de garantir permanentemente a qualidade uniforme (MAURER, 2009).

A tendência anterior na indústria de papel de limitar as compras de amido modificado e efetuar graus de modificações no local mudou a fábrica de papel. A variação nos produtos assim obtidos, foi frequentemente maior do que em produtos fornecidos pelo fabricante de fécula. Como resultado, há agora mais preferência para utilizar amidos modificados com propriedades específicas de aplicação. O crescimento da reciclagem de papel deve levar a um aumento do uso de amido como um ligante de revestimento, em substituição de materiais sintéticos (MAURER, 2009).

Novos produtos amiláceos podem ser derivados de copolimerização em emulsão de monômeros sintéticos ou substituindo todos os polímeros sintéticos. As aplicações com potencial poderiam estar na floculação, cola, modificações das características reológicas, ligação a uma vasta gama de substratos, formação de filme e no tratamento de efluentes. Um requisito essencial será a remoção de resíduos perigosos e aprovação da Food and Drug Administration (FDA) para uso em notas de papel específico (MAURER, 2009).

Introdução de novos produtos amiláceos exigirá amplamente de serviços técnicos, especialmente para a adaptação aos sistemas fechados via úmida de máquinas de papel, para uso com polpa despigmentada e para as condições de alto cisalhamento de revestimento de papel em alta velocidade (MAURER; KEARNEY, 1988).

2.6.3 Requisitos para aplicação do amido

Dispersões de amido têm encontrado ampla utilização na fabricação de papel e conversão de papel, devido às suas propriedades únicas, adesivos renováveis de baixo custo, viscosidade controlada, suas

características reológicas específicas, propriedades de retenção de água, carga eletrostática, formação de filme e colagem após a secagem (MAURER, 2009).

Amidos são química ou fisicamente modificados para obtenção de propriedades específicas de viscosidade, a carga, a ligação às fibras e pigmentos, e força de ligação. A viscosidade de uma dispersão de amido depende da concentração, substituição química, na molécula de amido e massa molecular (ZOBEL, 1988). Amido natural tem uma ligeira carga aniônica eletrostática. A carga pode ser modificada por substituição química que introduz metades ionizadas aniônica e/ou catiônica e gera uma taxa específica ou propriedades anfotéricas. Propriedades da película de formação e vínculo dependem da massa molecular, o estado da dispersão do amido de suas propriedades de retenção de água. As melhorias são obtidas por substituição química (MAURER, 2009).

Amidos modificados, no entanto, são apenas moderadamente diferentes nas suas capacidades para fornecer a força de ligação e alongamento. Umidade afeta a força de alongamento dos filmes de amido e muitas vezes é um fator dominante. O aumento de umidade de 35% para 65% pode diminuir a resistência do filme por mais de 40% (LLOYD; KIRST, 1963). Vários são os produtos amiláceos, portanto, que se distingue mais por suas características reológicas e carga que por sua força de ligação. As associações comerciais do amido, papel e indústrias da agricultura têm padrão definido e métodos analíticos para a caracterização do amido (MAURER, 2009).

2.6.4 Especificações de viscosidade

O amido é um produto natural e, como tal, não é uniforme. O tipo (ceroso, *waxy*, alta amilose, etc.), a variedade genética e fatores ambientais de qualidade do solo e do clima durante a estação de crescimento para a fonte de amido pode influenciar as características reológicas do produto. Os efeitos adicionais resultantes de diferenças nas gorduras associadas (lipídios) e conteúdo de fosfato. Como consequência, o controle da viscosidade é necessário para ajustar o amido em uma viscosidade alvo e para minimizar as diferenças que resultam de diferenças nas propriedades da matéria-prima (MAURER, 2009).

Para aplicações de amido na fase úmida da fabricação de papel, um alto peso molecular e uma correspondente alta viscosidade são

desejáveis. Para aplicações para a superfície do papel seco, o amido é parcialmente despolimerizado e substituído para atingir as propriedades reológicas específicas necessárias para a cobertura de superfície e revestimento. É importante que essas características reológicas sejam mantidas por um tempo razoável antes da aplicação. Há uma forte tendência natural para reassociação da dispersão de amido (retrogradação), especialmente quando o amido não foi quimicamente modificado (MAURER, 2009).

A viscosidade de uma pasta de amido é muitas vezes caracterizada de forma diferente pelo fabricante de amido e usuários na indústria do papel. Na fábrica, os testes servem para controlar a viscosidade do amido no processo de modificação. Como exemplo, o teste é usado para determinar quando terminar uma reação de oxidação do amido para a redução da viscosidade. Na fábrica de papel, teste de viscosidade é necessário para caracterizar as propriedades de fluido das formulações de revestimento à base de amido (MAURER, 2009).

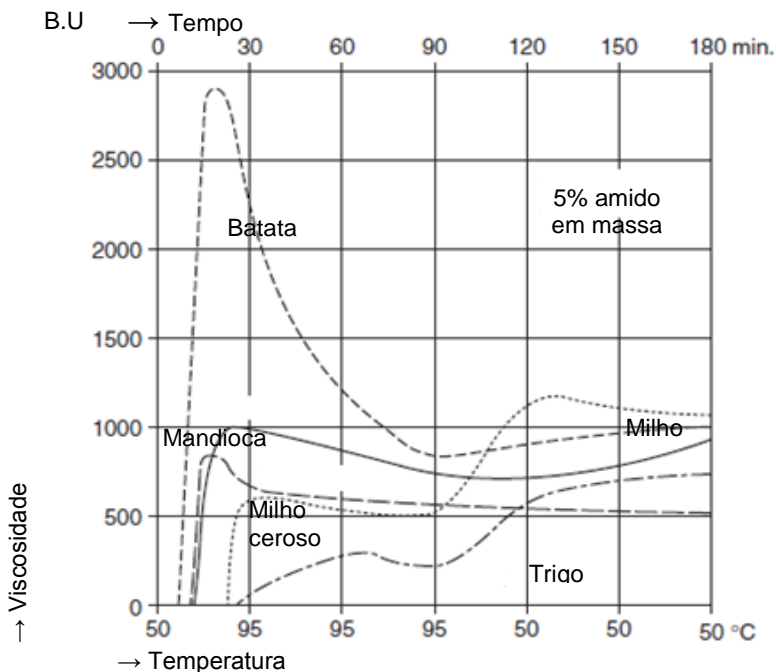
O Amilo Viscográfico *Brabender* e o Rápido Visco Analisador (DEFFENBAUGH et al., 1989-I; DEFFENBAUGH et al., 1989-II; HAASE et al., 1995) são ferramentas para monitorar o processo de dispersão de amido, em função da temperatura, tempo e intensidade de cisalhamento. O traçado típico da viscosidade é mostrado na Figura 7. Uma inclinação ascendente indica a viscosidade inicial do inchaço do grânulo. Rescisão de aquecimento e resfriamento irá reduzir o tamanho dos grânulos inchados, mas um certo enfraquecimento da estrutura terá ocorrido. Aquecimento incrementará a dispersão. A temperatura em que a inclinação aumenta indica o início do inchaço irreversível do amido e o aparecimento de gelatinização (a temperatura de pasta). Após atingir um pico, grânulos inchados começam a se desintegrar, como indicado por uma inclinação descendente de viscosidade. Aquecimento prolongado perto da temperatura de ebulição irá dispersar o amido, mas uma dispersão molecular completa raramente é alcançada em condições atmosféricas, com exceção de um amido altamente despolimerizado. A viscosidade aumenta novamente quando a temperatura é reduzida devido à retrogradação (gelificação). Amidos são caracterizados pela temperatura em que uma inclinação maior aparece durante o resfriamento da pasta, e pela magnitude da inclinação. Amidos não modificados ou ligeiramente modificados apresentam contínua acumulação de viscosidade, mesmo em temperatura constante, devido à forte retrogradação. Passos nas porções ascendentes ou descendentes da viscosidade traçada indica a presença de misturas de

amidos. Desintegração e a dispersão do grânulo de amido também são afetadas pela energia mecânica. Como consequência, a leitura de viscosímetros tem que ser operada a uma taxa constante de cisalhamento (TAPPI, 1997).

O processo de inchamento do grânulo e desintegração pode ser observado ao microscópio com uma fase de aquecimento Kofler (LESZCZYNSKY, 1987). Numa fase crítica de expansão, anisotropia óptica (birrefringência) e a difração de raios-x desaparecem, indicando perda de cristalinidade (HARI et al., 1989).

Pastas de amidos obtidas por aquecimento em um viscosímetro de medição raramente são completamente dispersas, mas são uma mistura de frações granulares e moléculas dispersas. A cinética da fase de transição de amidos nativos e modificados é analisada por DSC (YEH; LI, 1996).

Figura 7. Traços Viscoamilográfico Brabender para amidos comerciais (5% amido em massa em água).



Fonte: TAPPI (1997).

Frequentemente são utilizados testes de viscosidade do amido em um único ponto na planta por pipetas capilar (EWING et al., 1960), funis capilares (FETZER; KIRST, 1959), o viscosímetro Hot Scott, e vários métodos para determinar a fluidez alcalina (DeGROOT, EWING, 1996). Para valores absolutos das propriedades reológicas, viscosímetros rotativos com cilindros coaxiais são usados (JANAS, 1991). A indústria de papel usa principalmente o viscosímetro Brookfield e o viscosímetro Hercules para a determinação da viscosidade de cisalhamento-dependente, pseudoplasticidade e tixotropia. Viscosímetros oscilatórios e capilares são utilizados para a caracterização mais detalhada da viscosidade, tais como valor de rendimento, propriedades elásticas e viscoelásticas (BOHLIN et al., 1986).

Em um teste mais fundamental, a viscosidade inerente alcalina, que está relacionada a massa molecular, é determinada (CANNON et al., 1960). Este teste usa o viscosímetro capilar Cannon-Ubbelohde. A recente alteração é baseada na utilização de um viscosímetro de cilindros (HEITMANN; MERSMANN, 1995).

O amido quimicamente estabilizado e de viscosidade ajustada terá propriedades reológicas previsíveis. Para os amidos modificados, o logaritmo da viscosidade se correlaciona diretamente com a concentração de amido, como demonstrado para amidos hidroxietilado na Figura 6. Em contraste, o amido não modificado pode produzir mudanças notáveis no comportamento reológico com apenas uma leve variação na concentração (MAURER, 2009).

2.6.5 Especificações

Produtos naturais carregam uma ligeira carga aniônica devido aos sítios oxidados e a presença de grupos ácidos (SJOSTROM, 1989; DINIZ, 1995). A extensão de carga depende das propriedades de grupos funcionais ligados, o pH, e o teor de eletrólitos da água de suspensão. Alguns amidos têm anexado grupos fosfato ionizáveis. A fécula de batata contém 0,06-0,09% de fósforo, enquanto que o amido de milho tem apenas 0,015-0,02%. Grupos carboxílicos e grupos de fosfato de ionização geram uma carga (aniônica) negativa em valores de pH acima do ponto isoelétrico específico (isoelétrico), que prevalece em um pH de ~6,5 (MAURER, 2009).

Nos últimos anos temos visto um grande aumento na utilização de produtos de amido com uma carga catiônica. Tais amidos são utilizados para controlar a floculação de fibras e formação da folha

durante o processo de fabricação de papel, para melhorar a retenção de pigmentos minerais na fabricação de papel, e aumentar a calibragem alcalina. Eles também são usados para melhorar a ligação de fibras de celulose e pigmentos na folha, para conferir resistência desejada para impressão offset, e tratar águas residuais da fabricação de papel e operações de revestimento de superfície. Um novo desenvolvimento é o uso de amido catiônico para produzir revestimentos catiônicos (VON RAVEN, 1988; KOGLER et al., 1992).

Outras melhorias na retenção de pigmento na folha de papel e de formação de folha reforçada são obtidas quando são utilizados amidos anfóteros. Os grupos fosfato têm de ser adicionados ao amido catiônico de milho para produzir propriedades anfotéricas. Fécula catiônica de batata tem naturalmente uma fonte de carga aniônica devido ao seu conteúdo de fosfato. Nos últimos anos, amidos de milho ceroso, que consiste inteiramente de amilopectina, foram modificados para o uso como agentes catiônicos ou anfotéricos para fabricação de papel e cola de superfície (MAURER, 2009).

Efeitos de eletrocinética que produzem floculação e retenção são controlados pelo potencial *zeta* da fase de suspensão (ARNO et al., 1974). Na prática recente, a transmissão de corrente (potencial) é usada para caracterizar as partículas carregadas e ao acompanhamento da carga úmida (PRUSZINSKI, 1995). A carga pode ser avaliada na célula de medição por adição de uma solução de material com carga oposta, o que permite a quantificação da carga e da determinação da quantidade de polímero adicionado necessário para a neutralização da carga (RICHTER et al., 1989). O instrumento foi adaptado para uso on-line (BAUMGARTNER; BLEY, 1994). O sistema úmido é normalmente ajustado para perto do ponto iso-iônico, de preferência ligeiramente aniônica, que produz a melhor retenção e resistência do papel. Encargos sobre dispersão de material coloidal também podem ser quantificada por titulação com polieletrólito com o uso de um indicador adequado (MAURER, 2009).

2.6.6 Controle da retrogradação

Um requisito essencial para a utilização do amido na fabricação de papel é a prevenção da retrogradação do amido. A dispersão de amido é transitória. Durante o processo de cozimento, cristálicos dos grânulos de amido são derretidos, ligações de hidrogênio são quebradas e as moléculas de amido são hidratadas e dispersas. No entanto, no

resfriamento, a amilose e a amilopectina dos segmentos lineares podem se reassociar, revertendo o processo de dispersão (MAURER, 2009).

A conformação de amilose em dispersão aquosa depende de sua massa molecular. Quando a massa molecular da amilose se encontra fora da faixa de dissolução ($6500 < MW < 160.000$), ele se comporta como uma espiral (cadeia) aleatória, e que quando a sua massa molecular está dentro desta faixa, facilmente agregados, formam uma espiral rígida de amilose retrogradada (KODAMA; NODA, 1978). Durante o resfriamento da dispersão, ligações de hidrogênio são refeitas entre segmentos das moléculas da cadeia de amilose e de amilopectina. O processo de retrogradação leva à formação de partículas de amilose, quando uma solução diluída de dispersão de amido é realizada na faixa de temperatura de 67-89°C, com um máximo de 77°C. Uma rota alternativa de retrogradação leva à formação de um gel (rede) em temperaturas abaixo de 55°C (MAURER, 2009).

No armazenamento, o gel pode encolher devido à perda de água (sinérese). Amilose sofre retrogradação mais rápida do que a amilopectina (KALICHEVSKI et al., 1990).

Cinéticas do processo de retrogradação foram estudadas pela neutralização rápida de uma dispersão de amido alcalina, e registrando o início da turbidez em técnicas de espalhamento de luz. O processo de retrogradação pode ser monitorado por calorimetria diferencial exploratória (DSC) (ROULET et al., 1990), infravermelho com transformada de Fourier (VAN SOEST et al., 1994; WILSON et al., 1987), espectroscopia de ressonância nuclear magnética (TEO et al., 1992) e espectroscopia *Raman* (BULKIN et al., 1987). A formação de complexos de amilose e sua decomposição em alta temperatura são indicadas por mudanças na entalpia de gelatinização, como mostrado por calorimetria diferencial exploratória (DSC) (KUBIK; WULFF, 1993; GUJITA et al., 1992; ISLAM; MOHD, 1994). O grau de retrogradação é quantificado por digestão com *α -amilase*. Amido retrogradado não é acessível à hidrólise catalisada por enzimas e permanece como um resíduo (TSUGE et al., 1992).

A retrogradação é reforçada quando o amido foi completamente disperso e submetido à hidrólise limitada. São particularmente sensíveis os produtos de cozimento de alta temperatura com o excesso de vapor, e de oxidação a alta temperatura com persulfato de amônia ou água oxigenada. O amido de milho pouco hidrolisado será retrogradado mais rapidamente do que o amido original ou o produto de hidrólise mais

extensa, por causa de um ideal na relação entre o peso molecular (tamanho), raio do grânulo e facilidade de associação. Retrogradação é realçada pela ligeira acidez a um pH de 6,5. Amidos de baixo custo para uso na fábrica de papel são, portanto, tamponado a um pH de 7,5 ou superior (MAURER, 2009).

Amidos com alto teor de amilose, como o amido de milho (28% de amilose) retrograda mais do que amido com menor teor de amilose, como a fécula de batata (20% de amilose). Redispersão de amido retrogradado necessita de intensa energia, devido às extensas ligações. Temperaturas de 115°C a 120°C são necessárias para solubilizar os géis de amilose ou cristais. Géis de amilopectina podem ser novamente dispersados em temperaturas acima de 55°C (MAURER, 2009).

Íons multivalentes nas dispersões de amido, principalmente os de alumínio, cálcio, sulfato e oxalato, irá induzir retrogradação devido à complexação ou competição pela água de hidratação. Os íons podem ser introduzidos pela água de processo ou do forte acúmulo por lixiviação de papel durante a colagem superficial ou revestimento. O efeito desestabilizador de íons segue a regra *Schulze-Hardy* (MAURER, 2009).

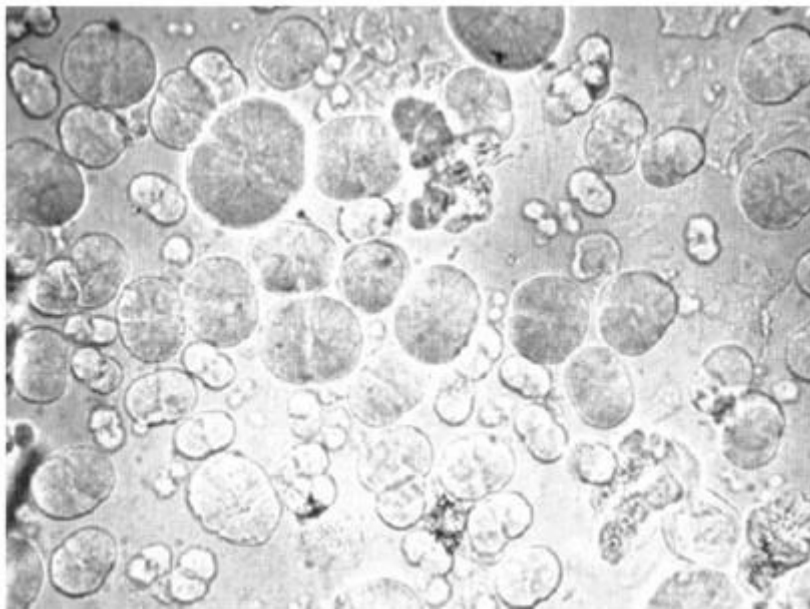
Retrogradação do amido pode ser adiada, mantendo a dispersão na faixa de temperatura de 60°C a 65°C ou acima de 91°C. Qualquer contaminação que possa formar caroço de amilose tem de ser evitado. O encaroçamento pode ocorrer quando restos de celulose e hemicelulose estão presentes na dispersão aquosa de amido, ou quando lipídios, outros materiais graxos, ou outros compostos que são alifáticos ou têm grupos terminais alifáticos estão presentes ou foram adicionados (DAVIES et al., 1980; ELIASSON et al., 1988; BULPIN et al., 1982). O amido de milho tem um teor de gordura residual de 0,4 a 0,6%, o que induz a retrogradação, formando compostos de inclusão com a amilose. Reações similares podem ocorrer com o trigo e a fécula de batata (NIERLE; EL BAYA, 1990; NIERLE et al., 1990; MORRINSON; COVENTRY, 1989). Quaisquer compostos alifáticos com quatro ou mais grupos metileno são potenciais agentes complexantes e encaroçantes. Outras fontes para esses agentes podem ser revestimentos antiespumantes ou lubrificantes. A temperatura de dissociação de complexos de amilose aumenta com ácidos graxos e com o aumento do comprimento da cadeia do ácido graxo, mas a entalpia de dissociação é independente do comprimento da cadeia (RAPHAELIDIS; KARKALAS, 1988).

Partículas de amilose para o fabricante de papel (partículas de amilose reformada, RAPS) aparecem em duas formas, tipos I e II. O início da retrogradação é indicado quando uma dispersão de amido, clara e transparente, se torna opaca (turva). Partículas amilose tipo I são pequenas. Elas são em forma de pequenos arcos ou fatias de torta. A retrogradação de soluções de amido do Tipo I reduz a viscosidade e compromete a força de vínculo. As partículas não são rejeitadas no aplicador de lâmina (*coater blade*) ou na prensa. As partículas de amilose do Tipo II são grandes (30 a 100 μm) e em forma de balão. A presença de partículas do tipo II eleva a viscosidade de uma formulação de revestimento e diminui a força vinculativa. As partículas são rejeitadas pela prensa e no aplicador de lâmina (*coater blade*), que pode induzir a riscar e tornar a superfície revestida com defeito. O teor de matéria orgânica em suspensão de revestimento coloridos aumenta com o tempo durante a recirculação, uma vez que as partículas retrogradadas não são absorvidas pelo papel e são mantidos na pasta. Uma ilustração do tipo I e tipo II de partículas de amilose são mostrados na Figura 8. A maioria dos amidos preparados para utilização na fabricação de papel são modificados pelo fornecedor de amido para retardar, atrasar ou eliminar a retrogradação. Os cátions mais utilizados são de modificações de substituição, oxidação e esterificação nucleofílica (MAURER, 2009).

2.6.7 Requisitos de pureza

Amido para uso na fabricação de papel tem que atender aos requisitos de pureza específicos para óleo residual, proteína, farelo e teor de cinzas. Amidos industriais têm um teor de proteína (N X 6,25), variando de cerca de 0,05% na fécula de batata para 0,3-0,6% no amido de milho, dependendo da eficiência de separação durante a produção. O excesso de proteínas irá induzir a formação de espuma em dispersões de amido e afetar a qualidade e a resistência da superfície revestida. Amido para uso na indústria de papel não deve conter mais de 0,4% de proteínas. Amidos oxidados tendem a ter o menor teor de proteína. O óleo residual fará retrogradação devido à formação de complexos com a amilose (MAURER, 2009).

Figura 8. Tipo I e Tipo II partículas de amilose (RAPS) a X300.



Fonte: MAURER, (2009).

Amidos frequentemente contêm uma quantidade significativa de sal (cloreto de sódio ou sulfato de sódio) como um resíduo do processo de modificação. Pequenas quantidades de sal em uma dispersão quente de amido irão atacar aço de baixo grau inoxidável e pode causar corrosão grave dos tanques, tubulações e equipamentos de aplicação de revestimento. O teor de sal de cloretos não deve exceder 0,2% ou 2000 ppm (MAURER, 2009).

2.6.8 Conversão Química

Dispersão de amido, redução extensa da viscosidade e modificação química podem ser combinados. Alguns processos necessitam de um vaso de retenção ou bobina após a dispersão inicial do amido, por cozimento a jato (Jet cooking). Em um processo amplamente usado para a preparação de uma pasta de amido para uso como um revestimento de superfície ou revestimento de ligação (cola), 0,05-0,3% de persulfato de amônio (APS) (com base no peso de amido) é usado para atingir uma viscosidade pretendida. O processo é iniciado num Jet cooking onde o vapor de alta pressão é injetado em suspensão de amido

acrescido de oxidante (HARVEY, 1995). A temperatura de dispersão é cerca de 152°C e o tempo de retenção é de cerca de 2 minutos. Prótons liberados pela decomposição do persulfato ou do peróxido facilita a degradação hidrolítica adicional para a redução da viscosidade. Além da APS, persulfato de potássio (KPS), peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio são usados. Ocasionalmente, um catalisador, como o sulfato de cobre ou outro sal de metal de transição é adicionado para promover reações de radicais livres e o esgotamento do oxidante. Os produtos obtidos por oxidação com KPS diferem daqueles obtidos com peróxido de hidrogênio (MAURER, 2009).

A dispersão coloidal resultante de produtos/conversão química oxidativa pode rapidamente retrogradar, o qual faz a neutralização imediata do produto ácido a um pH 8,0-8,5, obrigatoriamente.

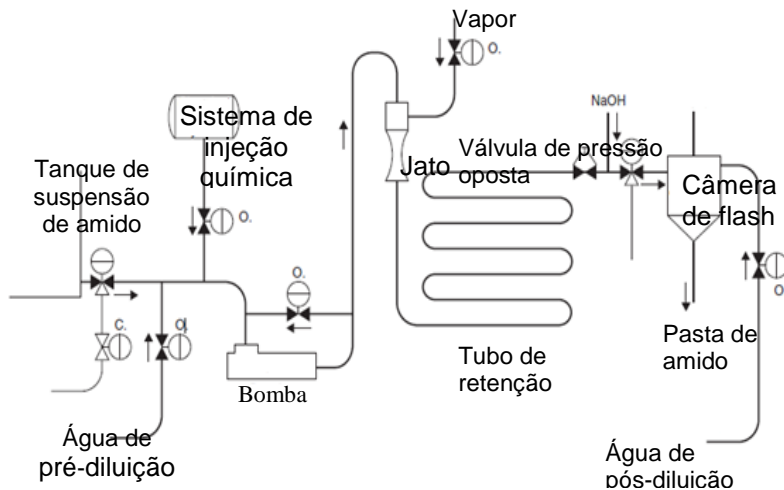
Descoloração da pasta diminui quando o bissulfito de sódio é adicionado à pasta de amido e/ou sulfito de sódio. Íons multivalentes na pasta podem induzir a desestabilização coloidal, e podem exigir a adição de um sequestrante (MAURER, 1995).

Suspensões de amido para a conversão química/térmica são preparadas pela dispersão de amido seco em água fria em concentrações de até 35%. A suspensão é mantida por agitação e bombeamento através de um loop. O processo requer a pressurização do conversor com água quente antes da introdução do amido. A água de um desvio é aquecida pela injeção de vapor e bombeada para a bobina contra a válvula de pressão oposta. Esta operação será continuada até que todo o ar seja expulso e os equipamentos tenham atingido a temperatura de conversão. A água sai da bobina através de uma câmara de flash atmosférica, onde o vapor é liberado. Após concluir a etapa de pressurização, a suspensão de amido com oxidante adicionado é direcionada para o conversor.

A pasta de amido substitui a água na bobina de retenção, passa pela válvula de pressão oposta e é separado do vapor na câmara de flash. Ele é processado ligeiramente alcalino (pH 8,0 a 8,5), injetando uma solução de base para a câmara de flash ou pouco depois (Figura 9). O processo de cozimento é iniciado e finalizado com o sinal de um controlador de nível do tanque de recepção para a pasta convertida. No encerramento, o conversor é automaticamente comutado para operação com água, que expulsa a pasta de amido remanescente da bobina. Descarga da água é direcionada para o esgoto. No final do ciclo, o sistema volta a uma posição de stand-by. Um computador ou um

programador é usado para controlar a seqüência do ciclo (MAURER, 2009).

Figura 9. Sistema de conversão Termo-Químico de amido.



Fonte: TAPPI, (1997).

Todo o vapor que é injetado na suspensão de amido tem de ser condensado para alcançar o tempo de retenção sob pressão desejada para a reação. Ar liberado da suspensão de amido afetará a retenção. O vapor utilizado para a reação é superaquecido (MAURER, 2009).

Uma temperatura mínima de 88°C é necessária para o armazenamento de pasta de amido oxidado termicamente a fim de evitar a retrogradação. Vários agentes de controle de retrogradação têm sido recomendados para a estabilização. A adição de 0,5 a 1,0% de estearato de cálcio previne o acúmulo de viscosidade, mas realmente pode levar à precipitação de amilose, devido à dissolução gradual do estearato (ionização) e formação de complexos com o ácido esteárico. Melhor preservação das propriedades adesivas é obtida com o uso de derivados de ácidos graxos (HARVEY, 1985; BRIUWER, 1993; LORENZAK et al., 2000; BORCHERS, 2005).

O amido Catiônico pode ser preparado na fábrica de papel (HARVEY, 1985; BRIUWER, 1993). Amido cozidos em *Jet cooking* (com ou sem adição APS) é refrigerado por injeção de água de diluição ou por troca de calor. A massa resultante é misturada com um alcalóide,

por exemplo, hidróxido de sódio, e um monômero catiônico, por exemplo, (3-cloro-2-hidroxipropil) cloreto trimetilamônio, e alimentado através de um segundo reator com temperatura e retenção controlada. Em meio alcalino, o agente clorado cationizante converte em um epóxido, que reage com o amido. O grau de substituição (GS) pode ser controlado na faixa de 0,005-0,04, dependendo da entrada dos reagentes e tempo no reator. A etapa de resfriamento após o cozimento a jato (*jet cooking*) inicial impede a hidrólise indesejada do monômero catiônico em alta temperatura (MAURER, 2009).

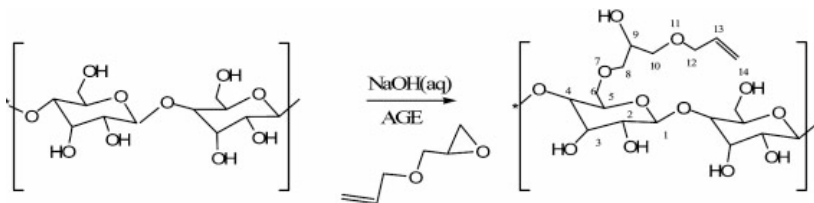
Algumas fábricas de papel tentaram produzir um produto catiônico no local por complexação de amido com polímero catiônico (HARVEY, 1985; BRIUWER, 1993). O amido foi cozido junto com um óleo amina quaternizado para torná-lo catiônico. O produto tem funcionalidade catiônica, mas pode conter reagentes não reagidos que seriam absorvidos pelo material aumentando a demanda química de oxigênio (DQO) da água de processo. Aminas de menor peso molecular no reagente podem atuar também como um dispersante e formador de espuma. Recentemente, poli(vinilamina) e quitosana têm sido introduzidos como reagentes para cationização do amido (MAURER, 2009).

2.7 AMIDO – AGE MODIFICADO.

De acordo com Duanmu et al. (2007-2) a síntese do amido com éter 2,3 epoxipropílico (alil glicidil éter - AGE) modificado com alto grau de substituição molar ($GS > 2,0$) produz um derivado de amido, com potencial para conferir propriedade de barreira à água ao papel.

A reação de síntese do amido (Figura 10), ocorre em meio aquoso alcalino (NaOH), o Na^+ protona o íon H^+ da hidroxila contida no sacarídeo que constitui o amido (α -D-glicopironose = AGU). Esse H^+ é atacado pelo oxigênio que constitui o anel epóxido do AGE, liberando o carbono 2 do anel epóxido para o ataque do oxigênio da hidroxila do sacarídeo antes atacado pelo Na^+ , caracterizando a adição, com isso pode-se notar o efeito catalisador do NaOH. O autor variou a proporção molar de NaOH:AGU, primeiro realizaram a reação com razão 1,1:1 e não sortiu efeito catalisador desejado; com 2:1 houve uma diminuição do GS, o que foi creditado ao efeito de hidrólise de ligações AGU-AGE já formadas; finalmente estipulou um ótimo de 1,5:1 de NaOH:AGU, sendo com essa proporção o maior valor de GS.

Figura 10. Mecanismo de reação para a síntese do amido modificado.



Fonte: Duanmu et. al. (2007-1)

Huijbrechts et. al. (2007) usaram sulfato de sódio (Na_2SO_4) juntamente com NaOH em temperaturas abaixo da de gelatinização ($44\text{ }^\circ\text{C}$), com isso o autor evitou o inchamento e a deformação do grânulo, ele investigou se a penetração do AGE no amido era dificultada pela não deformação do grânulo, bem, esse fato não comprometeu a reação, e o AGE mostrou-se bastante reativo mesmo numa razão molar baixa de AGU:AGE o que consequentemente resultou num valor baixo de GS. Outro aspecto investigado foi em qual carbono do AGU era priorizada a substituição, para isso a razão de AGU:AGE foi baixa para promover mono substituição, assim ele observou que era no C_6 onde primeiramente acontece a substituição seguido, igualmente, nos C_2 e C_3 .

A temperatura influencia inversamente a reação, segundo Duanmu et. al. (2007-A) com a diminuição da temperatura, mantendo-se as outras condições, o valor do GS aumenta. Isso foi relatado, pois em reações com temperaturas de $65\text{ }^\circ\text{C}$ o autor obteve valor de GS maior comparado a $85\text{ }^\circ\text{C}$ e este maior comparado a $95\text{ }^\circ\text{C}$. Porém a temperatura tem forte influência na viscosidade da pasta; temperaturas baixas (abaixo da faixa de temperatura de gelatinização) o amido regular é pouco solúvel, não formando uma mistura homogênea, em temperaturas mais elevadas o amido torna-se mais solúvel (na faixa de temperatura de gelatinização), porém forma um gel e este têm viscosidade elevada, e em temperaturas muito altas (bem acima da faixa de temperatura de gelatinização) o amido pode ser degradado, apresentando uma coloração acinzentada e quando resfriado ele retrograda.

O fator mais determinante na reação é o razão molar de AGU:AGE, Duanmu et. al. (2007-A) obtiveram $\text{GS} = 3,0$ num período de 14 h usando uma razão molar de 1:9 de AGU:AGE, quando utilizou 1:7 obteve $\text{GS} = 2,3$ em 24 h, com 1:3 um $\text{GS} = 1,3$ foi obtido em 24 h,

todos ensaios com 1:1,5 AGU:NaOH e 85 °C. Huijbrechts et. al. utilizou 1:0,7 de AGU:AGE e obteve GS = 0,2, mesmo em temperatura baixa (44 °C) e sem desintegrar o grânulo num período de 16 h.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

- Amido de batata solúvel P.A.;
- AGE – éter alil glicidil P.A. (*éter 2,3 epoxipropílico*);
- Solução aquosa de NaOH 10% m/m;
- Acetona;
- BPO - Peróxido de benzoila;
- EGDMA - Dimetacrilato de etileno glicol;
- Etanol p.a.;
- Água destilada;
- Banho orbital;
- Tanque para banho-maria;
- Banho ultratermostatizado;
- Agitador mecânico;
- Termo-prensa hidráulica;
- Molde de aço, com área de prensagem de $78,54\text{cm}^2$ (5cm de raio);
- Celulose Kraft;
- Celulose branqueada;

3.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO-AGE MODIFICADO

Em um erlenmeyer de 250 mL foi adicionada 20 mL da suspensão com 2,0 g de amido solúvel (10% m/v em base seca). O erlenmeyer era posto em aquecimento e agitação num banho orbital até atingir a temperatura de 50 °C, em seguida era adicionado à solução de NaOH (10% m/m – 7,4 g de solução). A reação é iniciada com a adição do AGE ($\rho = 0,97$), ainda em agitação, e a temperatura de 50 °C pelo tempo de 12 h. A proporção molar de AGU:AGE foi de 1:3, ou seja, 2,0 g de amido solúvel e 4,1 ml de éter. Esta primeira reação (P) serviu de prévia para que pudéssemos observar as características da massa de amido formada e qual procedimento adotávamos para purificar e secar, resultando na forma que é descrita a seguir.

Decorrido o tempo de reação, segundo tabelas 1 e 2, o produto era resfriado em temperatura ambiente, ao erlenmeyer foi adicionado acetona para precipitar o amido, repetiu-se três vezes o processo para assegurar a extração de todo o éter não reagido, a massa obtida era posta para secar numa estufa aquecida à 50 °C, por aproximadamente 24 h, e o amido sintetizado agora sólido foi pulverizado manualmente. Esse processo era repetido até que toda a massa de amido modificado pudesse ser pulverizada.

Num segundo momento foram realizadas quatro sínteses na mesma metodologia antes mencionada, com uma proporção molar de AGU:AGE em 1:9 e tempo de reação de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1. Primeira rodada de síntese. Amostras, tempo de reação de cada amostra e reagentes utilizados.

n°	Tempo (h)	Proporção molar (AGU:AGE:NaOH)	Quantidade (AGU:AGE)
1.1	06	(1:9:1,5)	(2,0g:12,3ml)
1.2	08	(1:9:1,5)	(2,0g:12,3ml)
1.3	10	(1:9:1,5)	(2,0g:12,3ml)
1.4	12	(1:9:1,5)	(2,0g:12,3ml)

Na segunda rodada de síntese foi usado o tanque de banho-maria (Figura 11), e a reação ocorreu em um becker de 2 L, assim 20 g amido dissolvidos em 200 mL de água (10% m/m em base seca) foram usados em cada síntese, e 74,0 g da solução de NaOH foram adicionados. O planejamento experimental 2^2 é descrito na Tabela 2.

Figura 11. Conjunto banho-maria/agitador mecânico utilizado na síntese do amido.



Tabela 2. Planejamento experimental 2^2 – Amostras, tempo de reação de cada amostra e reagentes utilizados.

n°	Tempo (horas)	Proporção molar AGU:AGE:NaOH	Quantidade (AGU:AGE)
2.1	08	(1:7:1,5)	(20,0g:96,0mL)
2.2	12	(1:7:1,5)	(20,0g:96,0mL)
2.3	08	(1:5:1,5)	(20,0g:69,0mL)
2.4	12	(1:5:1,5)	(20,0g:69,0mL)

3.2.1 FT-IR

Os espectros foram coletados num espectromômetro de infravermelho da marca *ABB* modelo *FTLA 2000* pertencente a Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. A pastilha foi preparada em brometo de potássio (KBr).

3.2.2 TGA

A análise termogravimétrica mede a variação da massa da amostra que ocorrem em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) sobre o tempo. A programação de uma hora foi ajustada com um rampa de aquecimento com: aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto, por 15 min, chegando a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$; seguido de um resfriamento até os 27,5 min atingindo $75\text{ }^{\circ}\text{C}$; finalmente um aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ por min até completado uma hora, com temperatura final de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A análise foi feita em um *TGA-50 Shimadzu* pertencente ao Laboratório de Controle de Qualidade do departamento de Farmácia da UFSC.

3.2.3 RMN- ^1H

O amido é dissolvido em óxido de deutério D_2O (10% m/m), e os espectros de RMN- ^1H foram coletados com espectrômetro da marca *Varian* modelo *NMR AS 400* de 400 MHz, pertencente a Central de Análises do Departamento de Química da USFC.

3.3 APLICAÇÃO DO AMIDO-AGE MODIFICADO NA FORMAÇÃO DOS COMPÓSITOS

3.3.1 Compósito não reticulado.

O compósito não reticulado foi produzido com a mistura manual do amido modificado (ensaio 2.3) com celulose branqueada. Primeiramente 3,0 g celulose eram pesadas e mergulhadas em 200 mL de água, para que entumecesse e com o auxílio de uma espátula a celulose era então desmanchada, por fim era despejada em uma tela, e prensada com a mão para que fosse feito o desague.

Juntamente com a celulose desmanchada e ainda úmida, o amido foi adicionado em um Becker com 10 ml de etanol, este entumecia o amido modificado melhor que água, facilitando a mistura dos dois materiais.

A mistura era então posta no molde já pré-aquecido a 110 °C, como a tampa alcançava o fundo do molde, dois anéis metálicos eram postos entre a tampa e a base, um com 3 mm e outro com 2 mm de espessura, dando uma altura de 5 mm, para que ao prensar o material não fosse esmagado e assim não desaguando a mistura. Caso o desague acontecesse, a parte líquida (água e etanol) iria transbordar pelas laterais do molde carregando juntamente consigo o amido modificado.

Num segundo momento o anel metálico de 3 mm de espessura era retirado e prensado novamente e por fim uma última prensada era feita sem qualquer anel. Esse processo tinha por finalidade não perder o amido do compósito pelo transbordamento do líquido, mas secar somente com o calor. Cada etapa era feita a 2,0 t de força por 10 min.

Após a prensagem o molde foi removido e seu resfriamento se deu à temperatura ambiente, assim que foi possível manuseá-lo, o compósito foi obtido. A amostra pronta aguardou por no mínimo 3 dias em condições ambientes antes de seguir para a Análise de Permeabilidade ao Vapor d'Água (PVA).

Além dos compósitos não reticulados foram produzidos um de pura celulose e um reticulado como meio de comparação. A reticulação seguiu a mesma metodologia do compósitos reticulados descritos a seguir.

Tabela 3. Compósitos produzidos para a análise de permeabilidade ao vapor d'água (PVA). O amido-AGE utilizado foi o obtido na síntese 2.3.

Ensaio	Celulose (g)	Amido-AGE (g)	Reticulado
1	3,0	0	Não
2	3,0	1,5	Sim
3	3,0	1,5	Não
4	3,0	1,5	Não
5	3,0	1,5	Não
6	3,0	2,0	Não
7	3,0	2,0	Não
8	3,0	2,0	Não

3.3.2 Compósito reticulado.

O amido modificado (ensaios 2.1 e 2.2 conforme Tabela 2) foi dissolvido em 50 mL de etanol, posto em um Becker de 500 mL aquecido a 50 °C em banho-maria, e agitado mecanicamente a 200 rpm por 10 min.

Em seguida 10 mL da solução etanoica reticulante era adicionada, esta possuía EGDA e BPO, manteve-se os 50 °C e 200 rpm por mais 20 minutos. A massa EGDMA e BPO seguiu a proporção de amido, para cada 1,5 g de AGU era utilizados 1,0g de EGDMA e 0,06 g de BPO.

Quatro gramas de celulose Kraft trituradas foram embebidas em 30 mL de etanol e adicionadas ao meio reacional, ainda a 50 °C e 200 rpm a mistura ficou por mais 20 min. O Becker então é removido do

banho e posto na estufa a 70°C por 30 min, evaporando parte do etanol restante.

A mistura parcialmente seca que se encontrava no Becker foi colocada no molde pré-aquecido a 110 °C, assim como as amostras não reticuladas os anéis metálicos era usados entre a tampa e a base, e cada estágio era prensado a 2 toneladas de pressão e 10 min de intervalo.

As amostras prontas aguardaram por no mínimo 3 dias em condições ambientes antes de seguir para o Cobb Test.

Tabela 4: Compósitos reticulados formados em triplicata. Os sinais de positivo e negativo indicam o nível de enquadramento no planejamento experimental.

Ensaio	1.A	1B	2A	2B
GS	2,097(+)	2,097(+)	1,780 (-)	1,780 (-)
Massa (g) AGU	1,5(-)	3,0(+)	1,5(-)	3,0(+)

3.3.3 Permeabilidade ao vapor d'água – PVA

A metodologia utilizada foi baseado na normativa ASTM E96 1995, “Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials”

O princípio do teste está em criar um diferencial de umidade relativa em dois ambientes separados pelo material a ser analisado. Uma capsula de material plástico era usada, a amostra era colocada na parte superior, e fixada com um anel do mesmo material. A área exposta é de 19,625 cm² (raio de 2,5 cm), ou 19,625x10⁻⁴ m².

Dentro da cápsula havia sílica gel seca, com 2% de umidade relativa e com cerca de 1 cm de altura do fundo. A cápsula, a amostra e a sílica gel foram pesadas separadamente, assim como a massa total do conjunto.

Essa cápsula era então posta dentro de um cuba em acrílico, contendo no fundo, em uma travessa, 500 mL de uma solução saturada

de KCl, a qual em equilíbrio com a atmosfera de dentro da cuba proporcionaria umidade relativa de 75%.

A cada hora, durante as 12 primeiras horas, e após 24 h, a cápsula era novamente pesada. A variação da massa se dava pela absorção do vapor d'água pela sílica que permeou pelo material.

$$PVA = \frac{(\Delta M/\Delta t)}{A} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde: PVA - permeabilidade ao vapor d'água ($\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$);

$(\Delta M/\Delta t)$ – variação da massa pelo tempo, corresponde coeficiente angular ($\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$);

A – área exposta (m^2).

3.3.4 Teste de absorção de água - COBB TEST

A metodologia utilizada foi baseada na normativa TAPPI T 441 om-09, de 2009, “Water absorptiveness of sized (non-bibulous) paper, paperboard, and corrugated fiberboard”.

O método de preparo do compósito neste trabalho difere da instrução contida nesta normativa TAPPI T 205 “Forming Handsheets for Physical Tests of Pulp, indicada, mas não exigida na normativa do Cobb Test (T 441), devido a indisponibilidade de equipamentos padronizados exigidos, porém por ser de simples aplicação e resposta direta optou-se em adotá-la.

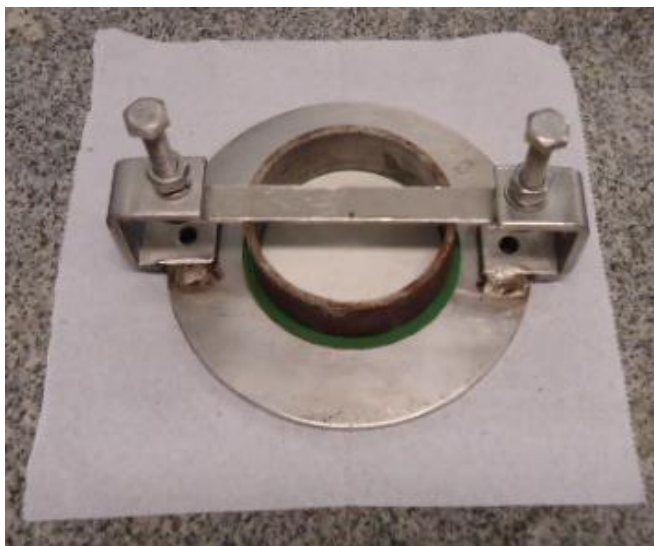
O Cobb Teste mostra o quanto de água um material celulósico dos tipos *sized paper*, papel cartão e papel corrugado, absorve quando submetido a uma coluna de água de 1 cm de altura à pressão atmosférica, por um período de tempo específico pra cada tipo de material. Neste caso o tempo foi o indicado para o papel cartão que é de 30 min. O resultado é dado em gramas de água por metro quadrado de material.

Para realizar o teste foi usado um aparato formado por uma base lisa de aço de 11 cm de diâmetro, e 25 mm espessura; um segmento de tubo de aço com 20 mm de espessura, 7,0 cm de diâmetro interno e 3,5 cm de altura; um anel de borracha com 7,0 cm interno e 8,0 cm externo.

Na base metálica dois parafusos foram sustentados por hastes de metal soldadas na base, esse parafusos rosqueiam para baixo

forçando uma barra metálica em cima do tubo de metal que por sua vez está em cima do anel de borracha e este em cima da amostra a ser analisada, prensando-os sobre a base lisa e vedando as extremidades da amostra. A amostra era cortada com 7,2 cm de diâmetro e seu peso anotado. Como mostra a Figura 12.

Figura 12. Aparato utilizado no Cobb Test.



Com a amostra fixa, verte-se 36,5 mL de água destilada a temperatura ambiente, proporcionando 1 cm de coluna de água, decorrido os 30 min a água era despejada, a amostra era retirada do aparato, posta sob duas toalhas de papel esticadas na bancada, e mais duas eram colocadas em cima da amostra.

Após um breve período de intervalo de 10 s, uma barra cilíndrica de metal de 22 cm de altura, 8,0 cm diâmetro e pesando 9,96 kg foi usado como rolo, rolando ele por cima das tolhas de papel onde dentro estava a amostra uma vez em cada sentido, ida e volta, lentamente, e com cuidado para não exercer nenhuma pressão, removendo a água livre da amostra encharcada.

Com o peso final da amostra era obtido o quanto de água foi absorvido, sendo a área de 36,5 cm², ao valor era multiplicado por 273,9 para transformar o resultado em g/m² de água absorvida.

3.6.5 Tratamento estatístico

Segundo Neto et.al. para um planejamento 2^2 completo, deve-se primeiramente especificar os níveis em que cada fator deve ser estudado, assim para o maior GS foi atribuído o sinal positivo (+) e para o menor o negativo (-), na primeira rodada de aplicação para a massa de amido AGE utilizada: 3,0 g positivo (+) e para 1,5 g negativo (-); na segunda rodada de aplicação: 0,8g positivo (+) e para 0,4g negativo (-). O grau de liberdade (v_i) é dado pelo o número de réplicas (N) menos um.

Os efeitos principais, GS e M , de cada variável é por definição, a média dos efeitos desta no nível superior subtraído do inferior, e o efeito de interação, $GSxM$, é a média dos efeitos cruzados. Como mostrado a seguir, onde y_i é o valor observado em cada replica dos ensaios, \bar{y} é a média aritmética obtida em cada ensaio, e os sinais positivo e negativo indicam o ensaio de acordo com o nível atribuído para as variáveis.

$$GS = \frac{(\bar{y}_{++} + \bar{y}_{+-}) - (\bar{y}_{--} + \bar{y}_{-+})}{2} \quad \text{Eq. 2}$$

$$M = \frac{(\bar{y}_{++} + \bar{y}_{-+}) - (\bar{y}_{--} + \bar{y}_{+-})}{2} \quad \text{Eq. 3}$$

$$GSxM = \frac{(\bar{y}_{++} + \bar{y}_{--}) - (\bar{y}_{+-} + \bar{y}_{-+})}{2} \quad \text{Eq. 4}$$

Para saber se o efeito que cada variável produz era estatisticamente significativa, ou seja maior que o erro experimental, os efeitos deveriam ser superiores em valor absoluto ao produto entre erro-padrão de cada efeito com o ponto da distribuição de Student (t_v). Para 95% de confiança, e 8 níveis de grau de liberdade (sendo 4 ensaios com 2 graus de liberdade cada, somados é igual a 8): $t_8 = 2,306$.

O erro-padrão de um efeito (\hat{V}) é dado pela raiz quadrada da razão entre a variância dos efeitos (S^2) e o número de réplicas de cada ensaio. A variância dos efeitos é dado pela média ponderada das variâncias de cada ensaio (s^2) com o grau de liberdade, e o erro padrão de cada ensaio (s) é dado pela raiz quadrada desta.

$$\hat{V} = \sqrt{\frac{S^2}{N}} \quad \text{Eq. 5}$$

$$S^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(v_i) \times s_i^2}{(v_i)} \quad \text{Eq. 6}$$

$$s^2 = \frac{1}{v_i} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$$

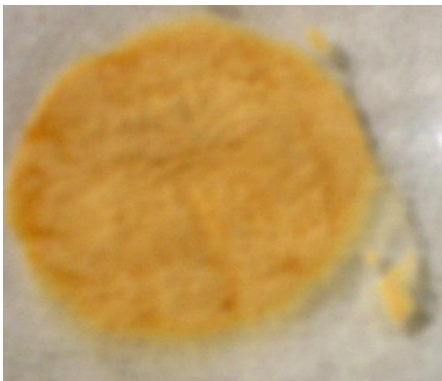
Eq. 7

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 AMIDO-AGE OBTIDO

Ao adicionar acetona ao Becker onde a reação acontecia na então solução fortemente avermelhada uma massa espessa de amido modificado precipitava, cerca de 200 ml de acetona eram o suficiente para precipitar toda amostra. Quando 20 g de amido eram utilizados 1,5 L de acetona eram necessários. Essa amostra quando seca ficou quebradiça num aspecto de casca, o que foi possível pulverizar a mão até que o pó de coloração amarelado passasse numa peneira de 325 μm .

Figura 13: Amido modificado obtido após pulverização.



O amido-AGE modificado pode ser obtido através da reação em meio alcalino, usando amido solúvel P.A. em temperatura inferior daquela usada por *Duanmu et. al.* (2007-2), justamente por esse amido ser pré-gelatinizado.

4.1.1 FT-IR

As bandas de absorção em $\sim 930\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1080\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas para o estiramento C-C e C-O-C, respectivamente, o pico $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ é atribuído à vibração do estiramento C-H. Smits et. al. (1998) atribuíram bandas de absorção em 1048 e 1022 cm^{-1} para as regiões amorfa e cristalina do grânulo do amido, respectivamente, para o grupo alil atribui-se bandas em $\sim 1600-1750\text{ cm}^{-1}$ e, $\sim 3050\text{ cm}^{-1}$, que podem ser úteis para comparação dos produtos.

Foram realizadas análises para os ensaios 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, (AGE:AGU 9:1) com tempos respectivos de 6, 8, 10, 12 horas, os três primeiros foram secos a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o último a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Conforme a figura 15

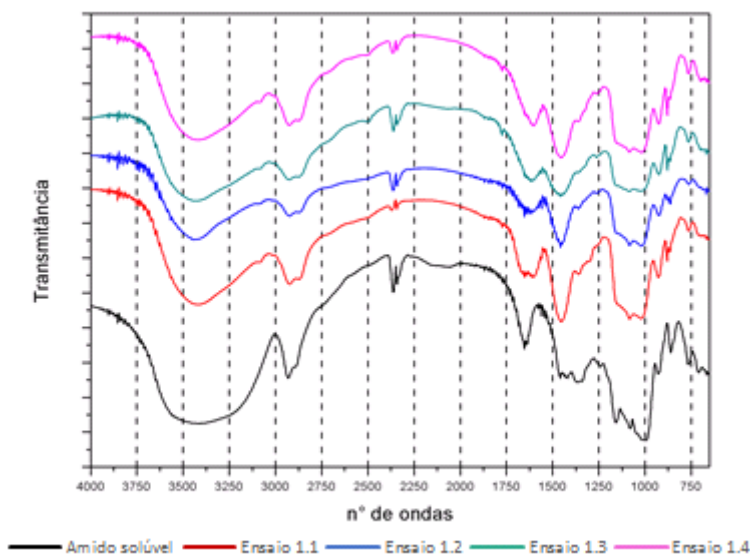
é possível visualizar o espectro das amostras juntamente com o do amido solúvel. Houve uma ligeira mudança no valor da transmitância em todas as bandas relacionadas. O surgimento de um pico fraco por volta de $\sim 3050\text{ cm}^{-1}$ e a mudança do perfil de transmitância entre $\sim 1600\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ referidos anteriormente ao grupamento alil, que juntamente com mudança em $\sim 1080\text{ cm}^{-1}$, referente ao grupamento C-O-C, indicam que a enxertia de AGE ocorreu. Também foram perceptíveis variações em $\sim 930\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ referentes a C-C e C-H, respectivamente. Entre as amostras houve pouca ou nenhuma diferença nos perfis de transmitância, o que sugere menor relevância na variação do tempo de síntese.

Tabela 5: Relação entre estiramento e comprimento de onda FT-IR

Estiramento	Nº de ondas (cm^{-1})
C-C	~ 930
C-O-C	~ 1080
C-H	~ 2900
-C-C=C	$\sim 1600\text{--}1750$
-C-C=C	~ 3050

Fonte: Duanmu et. al.

Figura 14: Gráfico qualitativo obtido pelo FT-IR do amido solúvel e das amostras obtidas na rodada 1 de sínteses.



4.1.2 TGA

A curva DrTGA (derivada da TGA) do amido solúvel adquirido, figura 16, mostrou uma perda de 7,624% de massa no primeiro aquecimento, essa curva mostrou apenas um pico o que pode ser interpretado como sendo a perda de água da amostra. As curvas DrTGA dos materiais sintetizados exibiram perdas de massa crescente de acordo com a crescente proporção de AGE em relação a AGU utilizadas nos ensaios, com valores de 6,91%, 7,261% e 7,616% para os ensaios P, 2.4, 2.2, respectivamente figuras 16, 17 e 18. Esses valores são inferiores ao obtido do amido solúvel, porém os três apresentarão mais de um pico de DrTGA, caracterizando reações sobrepostas, ou seja, a possível volatilização de compostos diferentes da água, podendo ser porções de acetona (temperatura de ebulição 56 °C) que foi utilizada para precipitar o amido sintetizado ou o AGE (temperatura de ebulição 112 °C) não reagido, que persistiram na massa da amostra após a secagem.

A curva de DrTGA do amido solúvel exibe uma perda de massa abrupta 67,972% nos intervalos aproximados de tempo

(temperatura °C) entre 47 min (270 °C) e 57 min (370 °C). Nas curvas dos ensaios P, 2.4, 2.2, esses valores foram significativamente menores comparados ao amido solúvel, porém semelhantes entre si, mais exatamente 39,187%, 42,158% e 43,059% respectivamente, figuras 17, 18, 19, que pode ser dito como mais estável termicamente no que diz respeito à perda de massa.

Os intervalos de tempos dessas perdas de massa abrupta cresceram, com tempos iniciais inferiores, com valores aproximados de 40 min (200 °C); 35 min (150 °C); 30 min (100 °C) para os ensaios P, 2.4, 2.2, respectivamente figuras 17, 18, 19 porém com tempo (temperatura) de término semelhantes a 57min (370 °C). Essas DrTGA mostram um alargamento devido ao aumento dos intervalos de tempo e temperatura, e a aparição de mais de um pico, mais evidente no ensaio P, menor no ensaio 2.4 e praticamente imperceptível em 2.2.

Apresentando dois picos o perfil de decomposição está fazendo referência a dois eventos distintos, que pode ser dois materiais diferentes, com perfis de decomposição diferentes, porém em temperaturas sobrepostas. Isso pode ser explicado pelas diferentes porções possíveis de monômeros de anidro-D-glicose reagidos com o AGE e não reagidos, que está diretamente relacionado com o grau de substituição. A curva DrTGA do amido solúvel apresenta um único pico portanto um composto puro, para o ensaios P, que foi feito com uma proporção de AGE:AGU de 3:1, e que de acordo com Duanmu et. al. resultaria num menor grau de substituição, o autor obteve $DS = 1,5$ a 65 °C e 24h, resultou em dois picos distintos que ficaram evidentes possivelmente pelas proporções de monômero reagido e não reagido serem próximas, o que sendo quimicamente diferentes possuem temperaturas e perfis de decomposição diferentes. Quando aumentado a proporção de AGE:AGU para 1:5 o grau de substituição aumentaria, a proporção de monômero reagido aumentaria e de não reagido diminuiria, conseqüentemente um pico na curva DrTGA referente ao monômero não reagido decairia em detrimento ao do reagido, o que ficou de acordo com a curva obtida, e assim na proporção de AGE:AGU de 7:1 o pico do monômero não reagido praticamente desaparece e o perfil se aproxima ao de um composto puro, de acordo o valor obtido por Duanmu et. al (2007-2) que foi $GS = 2,3$ em 24 h e 85 °C.

A perda de massa é insuficiente para concluir se há a persistência de acetona ou AGE não reagido, ou ainda, distinguir o grau de substituição, mas apresenta indícios de compostos diferentes da água,

ou a umidade absorvida da atmosfera, observado no primeiro aquecimento, e apresenta também indícios de modificação parcial na natureza química do amido, que foi observado no segundo evento. Assim análises de FT-IR e RNM-H¹ tornam-se necessárias para a devida interpretação.

Figura 15: Curvas TGA e DrTGA do amido solúvel.

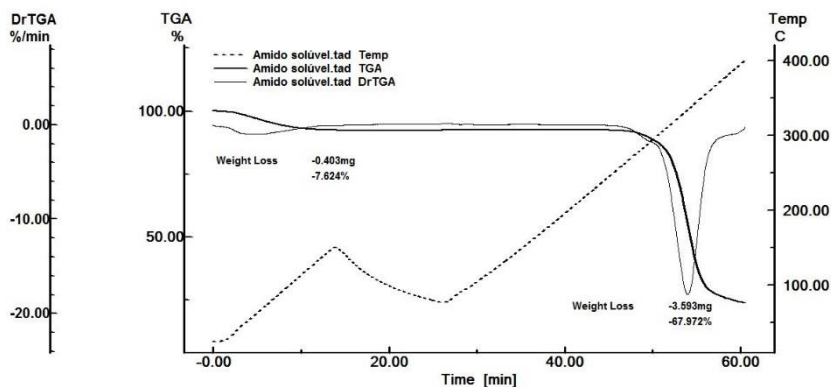


Figura 16: Curvas TGA e DrTGA do amido-AGE modificado com razão molar de 3:1 (AGE:AGU) com tempo de reação de 12 horas (ensaio P).

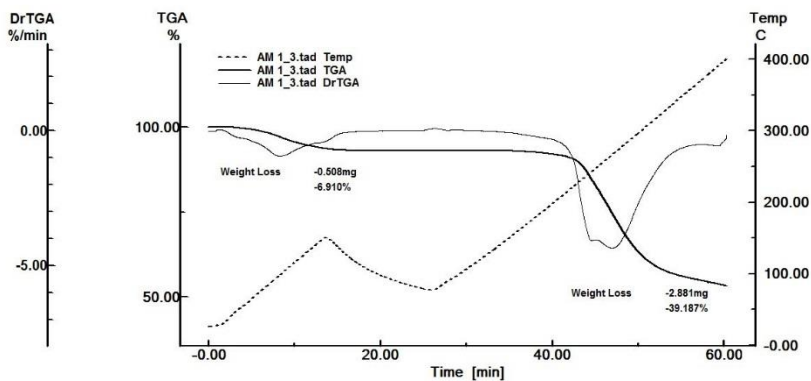


Figura 17. Curvas TGA e DrTGA do amido-AGE modificado com razão molar de 5:1 (AGE:AGU) com tempo de reação de 12 horas (ensaio 2.4).

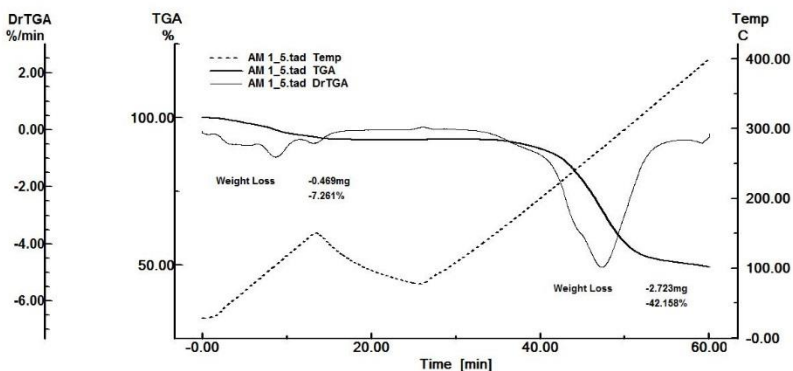
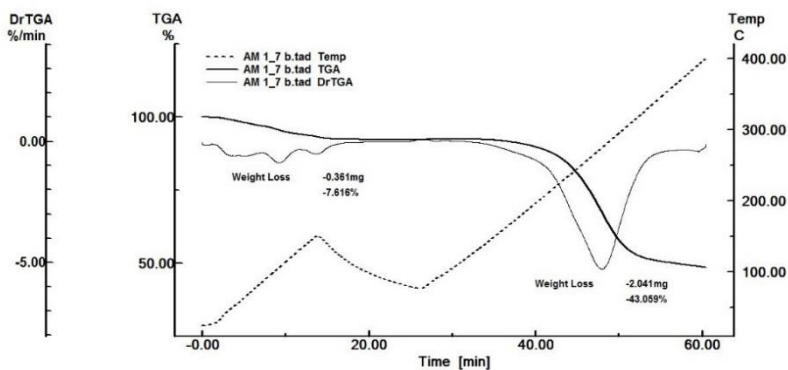


Figura 18. Curvas TGA e DrTGA do amido-AGE modificado com razão molar de 7:1 (AGE:AGU) com tempo de reação de 12 horas (ensaio 2.2).



4.1.3 RMN-¹H

A seguir são apresentados os espectros obtidos para o amido solúvel e para os quatro ensaios da segunda rodada de síntese do amido-AGE modificado. Neles podemos visualizar o sinal resultante da RMN-¹H, os intervalos de interesse S1 e S2, as integrais desses intervalos e os valores das áreas abaixo das integrais.

Para uma estimativa aproximada do grau de substituição considerou-se o valor da área abaixo da integral obtida do sinal entre 3,00 a 4,20 ppm (S2) correspondente aos prótons do AGU (C² a C⁶) somados aos sete prótons do AGE (C⁸ a C¹²) e o valor do sinal por volta

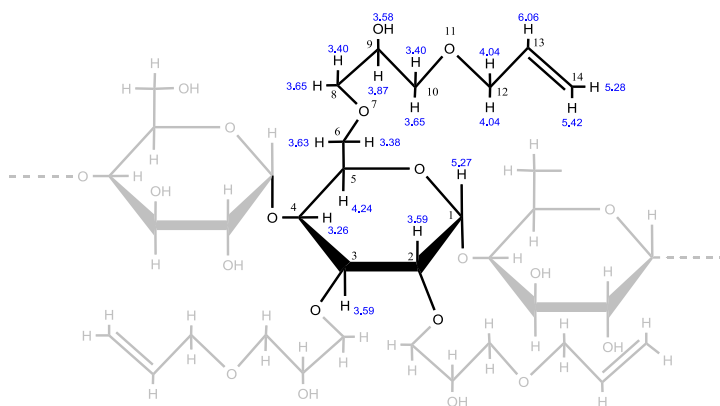
de 5,8ppm (S1) para o próton do AGE (C¹³). Assim tem-se que sete vezes o valor de S1 é igual ao valor dos setes H⁺ do AGE (C⁸ a C¹²) de acordo com sua composição molecular. Subtraindo de S2 sete vezes o valor de S1 obtém-se o valor do sinal para os prótons ligados aos AGU (C² a C⁶). O GS fica sendo a razão de AGE por AGU de acordo com a equação 8.

$$GS = \frac{7 \times S1}{S2 - (7 \times S1)} = \frac{H^+(AGE)}{H^+(AGU + AGE) - H^+(AGE)} = \frac{H^+(AGE)}{H^+(AGU)} \quad \text{Eq. 8}$$

A previsão dos deslocamentos dos prótons H⁺ obtidas através do software ChemBioDraw Ultra, para o amido-AGE modificado (Figura 24), são apresentados para que uma melhor correlação entre o método de cálculo do GS adotado e a interpretação dos espectros possa ser feita.

Figura 19. Estimação do deslocamento do próton H⁺ no produto de síntese.

ChemNMR ¹H Estimation



Estimation quality is indicated by color: **good**, **medium**, **rough**

Fonte: ChemBioDraw Ultra.

Figura 20: RMN-1H do amido-AGE modificado com razão molar de 7:1 (AGE:AGU) com tempo de reação de 8 horas (ensaio 2.1).

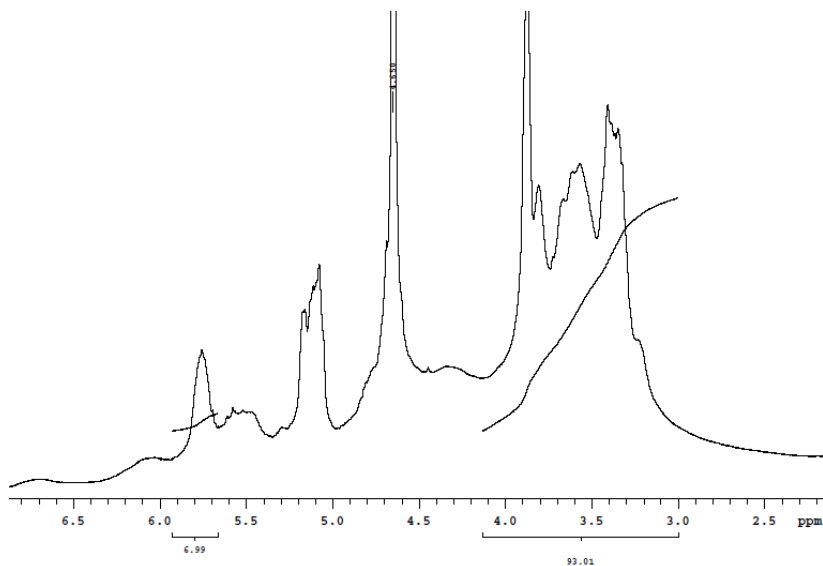


Figura 21: RMN-1H do amido-AGE modificado com razão molar de 7:1 (AGE:AGU) com tempo de reação de 12 h (ensaio 2.2).

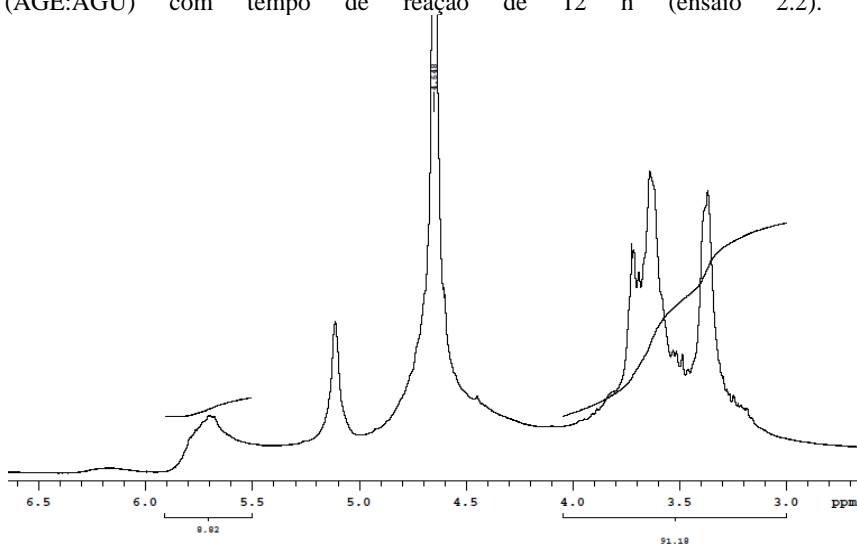


Figura 22: RMN-1H do amido-AGE modificado com razão molar de 5:1 (AGE:AGU) com tempo de reação de 8 horas (ensaio 2.3).

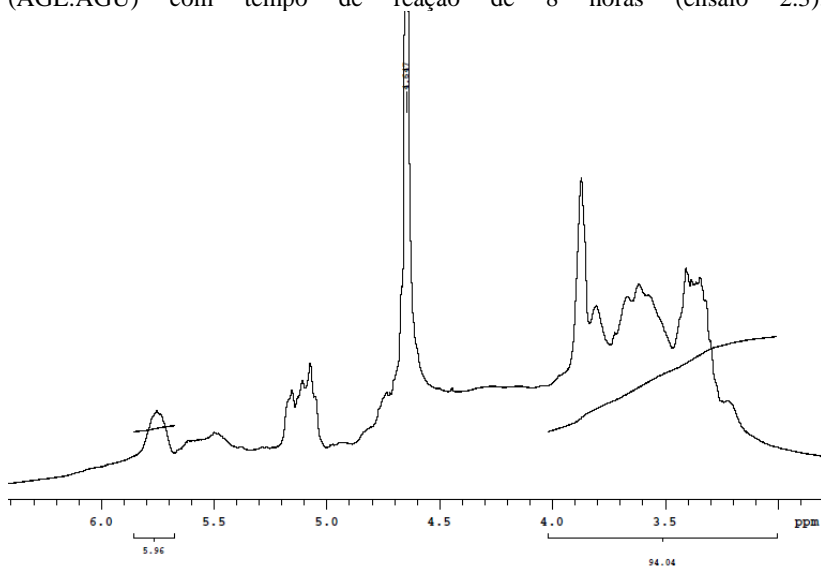
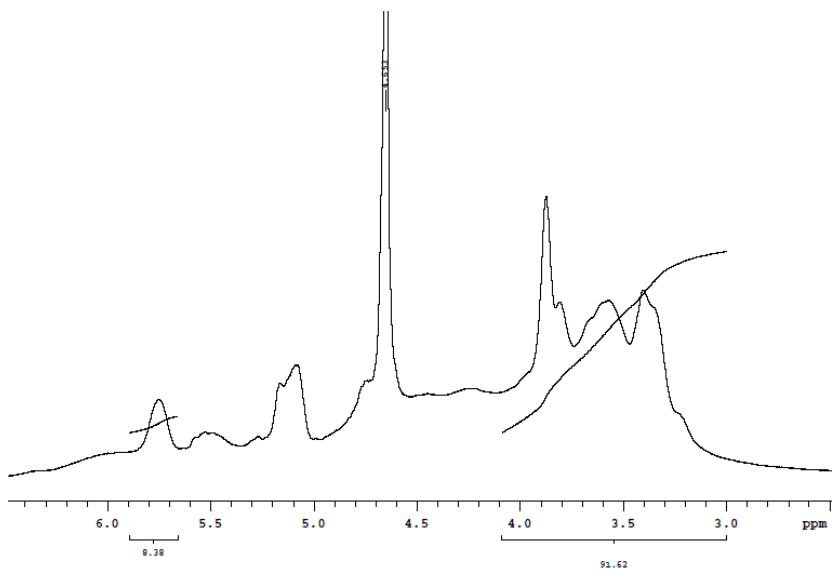


Figura 23: RMN-1H do amido-AGE modificado com razão molar de 5:1 (AGE:AGU) com tempo de reação de 12 horas (ensaio 2.4).



Como se busca uma razão entre a quantidade de AGE e de AGU, somente foram considerados as áreas dos picos antes mencionados. Esses valores são em porcentagem, para que assim a relação entre eles possa ser obtida diretamente. Obtendo dessa forma os seguintes valores de GS.

Tabela 6. Valores para o GS obtidos por RMN-¹H para a segunda rodada de síntese.

Ensaio	S1	S2	GS
2.1	6,99	93,01	1,110
2.2	8,82	91,18	2,097
2.3	5,96	94,04	0,797
2.4	8,38	91,62	1,780

Os valores de GS obtidos ficaram em patamares também obtidos por *Duanmu et. al.*(2007-2), assim pode-se afirmar que amido-AGE com auto grau de modificação (GS>2,0) foi obtido

4.2. COMPÓSITO OBTIDO.

4.2.1 Permeabilidade ao vapor d'água – PVA

O PVA mostrou uma ligeira redução na permeabilidade com a utilização do amido-AGE modificado. Isso se deve principalmente a redução da porosidade do material que o amido proporciona. Este fica retido entre as fibras de celulose que por sua natureza produz um material altamente poroso.

Tabela 7. Variação da massa em gramas (ΔM), em cada intervalo de tempo (em horas) dos compósitos obtidos no PVA.

T (h)	Δm_1 (g)	Δm_2 (g)	Δm_3 (g)	Δm_4 (g)	Δm_5 (g)	Δm_6 (g)	Δm_7 (g)	Δm_8 (g)
0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0,0678	0,0964	0,122	0,1498	0,1792	0,2065	0,2318	0,2576
2	0,0738	0,1059	0,1329	0,1604	0,1885	0,2139	0,2387	0,2623
3	0,0587	0,0845	0,1095	0,1365	0,1628	0,1866	0,2118	0,2379
4	0,0452	0,074	0,101	0,1287	0,1556	0,1804	0,2081	0,2365
5	0,0514	0,0795	0,1051	0,1331	0,159	0,1862	0,2115	0,2366
6	0,0455	0,0713	0,0974	0,1237	0,1498	0,1742	0,198	0,2204
7	0,0547	0,0849	0,1117	0,1396	0,1674	0,1913	0,2145	0,238
8	0,052	0,0822	0,11	0,1393	0,1661	0,1922	0,2172	0,2439
9	0,0678	0,0964	0,122	0,1498	0,1792	0,2065	0,2318	0,2576
10	0,0738	0,1059	0,1329	0,1604	0,1885	0,2139	0,2387	0,2623
11	0,0587	0,0845	0,1095	0,1365	0,1628	0,1866	0,2118	0,2379
12	0,0452	0,074	0,101	0,1287	0,1556	0,1804	0,2081	0,2365
24	0,0514	0,0795	0,1051	0,1331	0,159	0,1862	0,2115	0,2366

Figura 24. Variação da massa da amostra 1 = Δ peelo tempo = horas) obtidos no PVA.

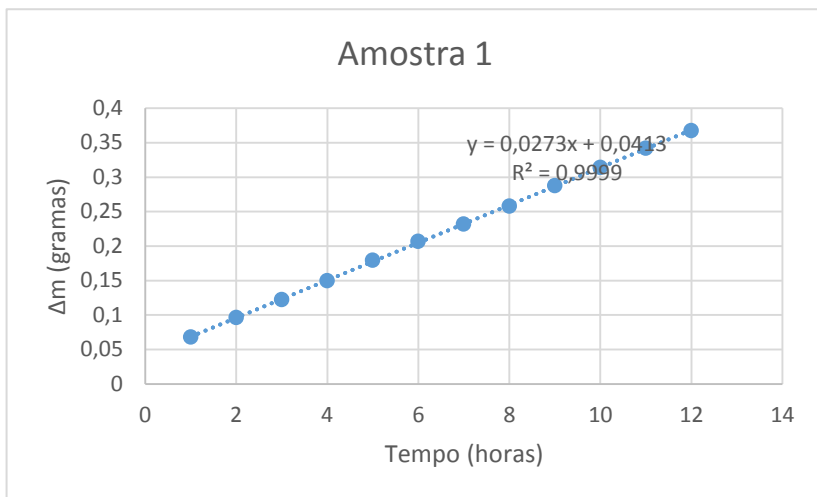


Figura 25. Variação da massa da amostra 2 pelo tempo obtidos no PVA.

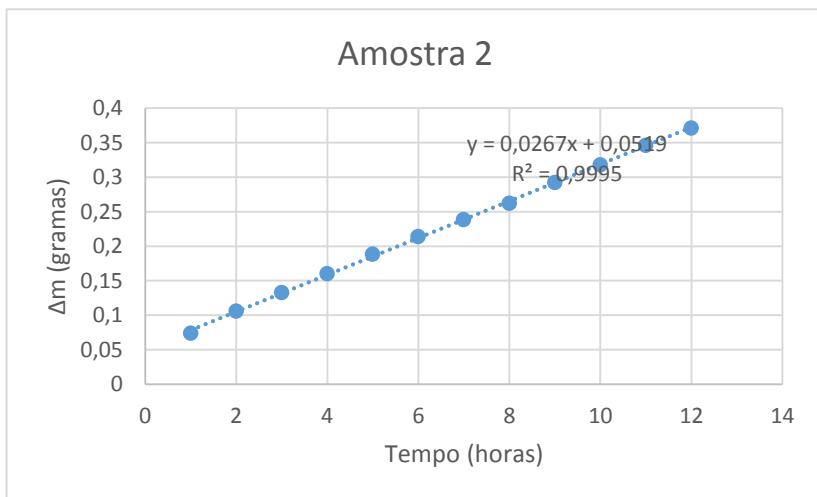


Figura 26. Variação da massa da amostra 3 pelo tempo obtidos no PVA.

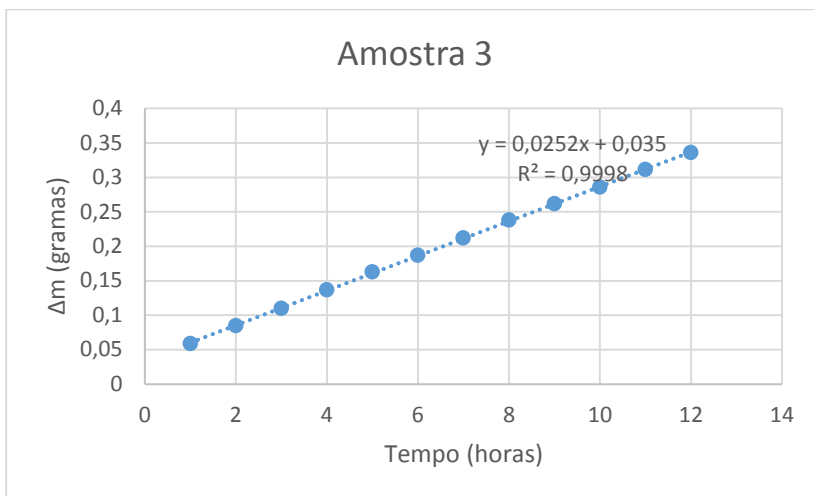


Figura 27. Variação da massa da amostra 4 pelo tempo obtidos no PVA.

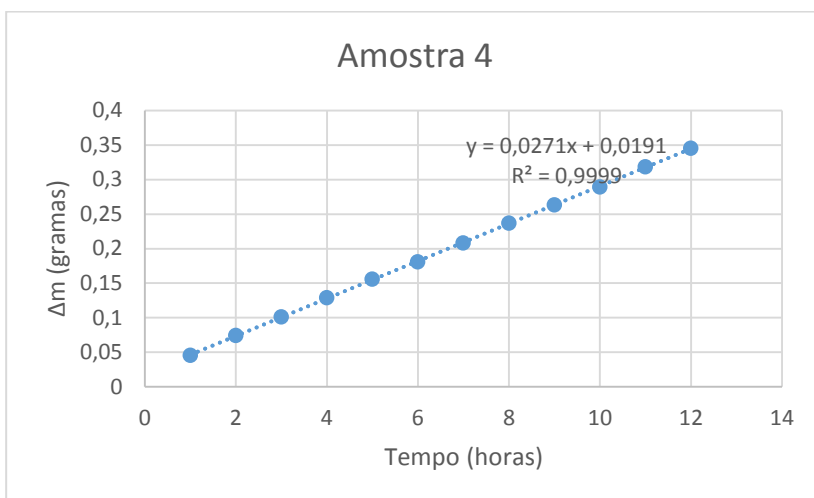


Figura 28. Variação da massa da amostra 5 pelo tempo obtidos no PVA.

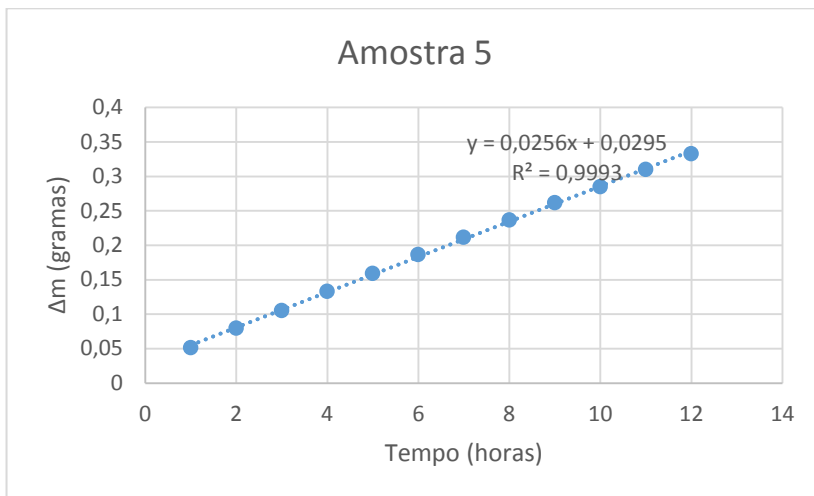


Figura 29. Variação da massa da amostra 6 pelo tempo obtidos no PVA.

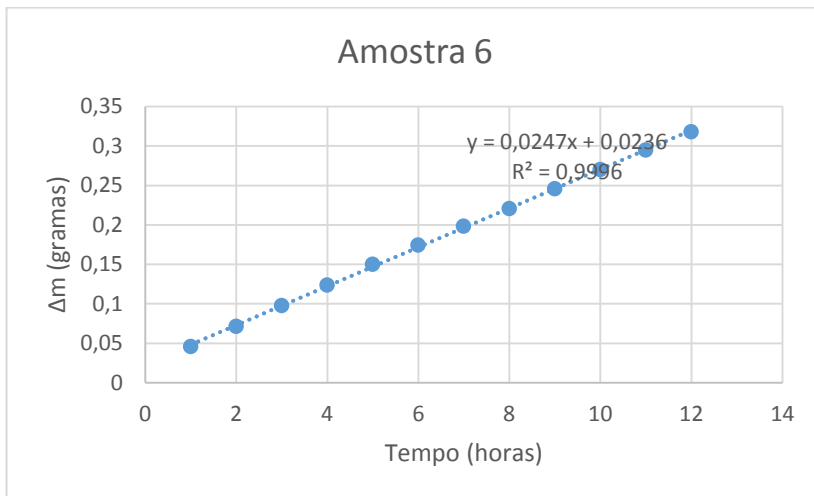


Figura 30. Variação da massa da amostra 7 = ΔM 7) pelo tempo obtido no PVA.

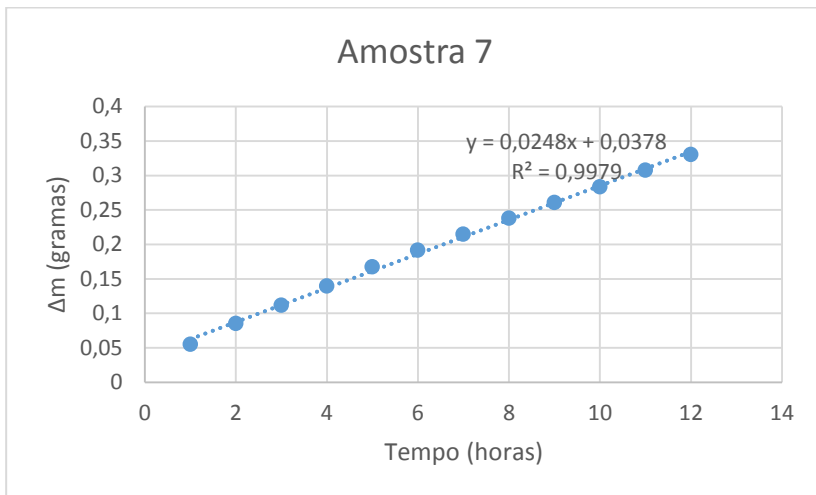


Figura 31. Variação da massa da amostra 8 = ΔM 8) pelo tempo obtidos no PVA.

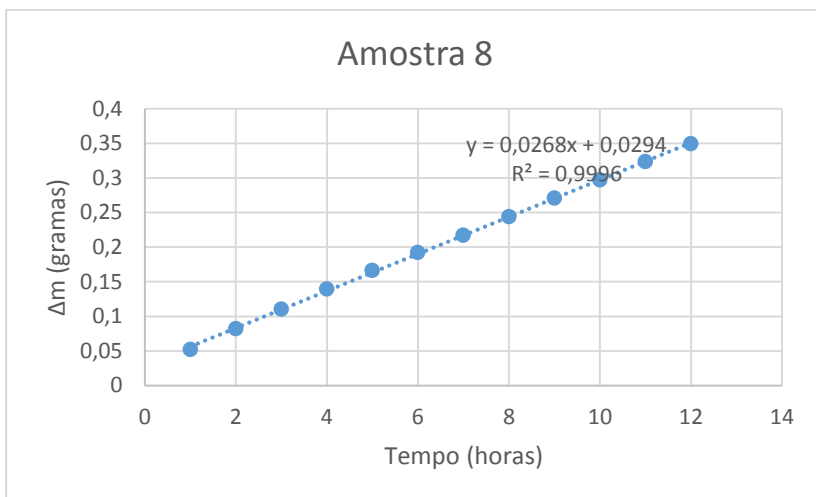


Tabela 8. Resultados do PVA.

Amostra	m/t (g.h ⁻¹)	Média	PVA
1	0,0273	-	13,91082
2	0,0267	-	13,60501
3	0,0252	0,025967	13,22142
4	0,0271		
5	0,0256		
6	0,0247	0,025433	12,95966
7	0,0248		
8	0,0268		

4.2.2 Teste de Absorção de Água – COBB TEST

Tabela 9. Resultado do COBB TEST.

Réplicas	m ₀ (g)	m _f (g)	Δm (g)	Gramatura (g/m ²)
1A1	3,0321	8,9952	5,9631	1548,856
1A2	2,9872	8,1732	5,1860	1347,01
1A3	3,194	9,5268	6,3328	1644,88
1B1	3,2271	8,18	4,9529	1286,466
1B2	3,3329	6,7009	3,368	874,804
1B3	3,5002	7,5363	4,0361	1048,33
2A1	3,3445	12,214	8,8695	2303,764
2A2	3,4729	11,064	7,5911	1971,71
2A3	3,5369	10,2054	6,6685	1732,076
2B1	3,7221	9,164	5,4419	1413,479
2B2	3,8665	10,4709	6,6044	1715,427
2B3	3,9012	9,8051	5,9039	1533,479

Tabela 10. Dados estatísticos do COBB TEST

Ensaio	Média (g/m ²)	s (g/m ²)	s ² (g ² /m ⁴)
1 ^a	1513,58	152,03	23114,82
1B	1069,86	206,67	42714,26
2 ^a	2002,51	287,08	82418,60
2B	1554,12	152,02	23112,93

Assim obteve-se para a variância populacional, S^2 , dos efeitos um valor de 42840,1574 (g²/m⁴) e erro-padrão dos efeitos, \hat{V} , um valor de 119,4991 (g/m²).

Tabela 11. Efeitos obtidos do COBB TEST dos compósitos onde o amido foi aplicado como carga.

Efeito	Valor (g/m ²)	\hat{V} (g/m ²)
GS	-486,565	+/- 119,4991
M	-445,965	+/- 119,4991
GSxM	2,424	+/- 119,4991

Como o erro-padrão dos efeitos tem o valor de 119,4991 g/m², o critério de significância ficou em 275,565 g/m².

Como pode ser visto ambos efeitos principais são significantes, porém o efeito de interação não. Podemos concluir que tanto o aumento no grau de substituição do amido quanto o aumento na massa utilizada produzem efeitos significantes na redução de absorção de água pelo material.

O efeito de interação foi considerado estatisticamente nulo, ou seja, os efeitos principais das variáveis GS e M são independentes uma da outra, neste caso, uma variável produz efeito semelhante em ambos os níveis da outra.

5. CONCLUSÃO

A obtenção do amido-AGE modificado em pó somente foi possível após um grande tempo de secagem na estufa, e pulverização manual. A cor característica, que varia do vermelho ao amarelo, é percebida no momento em que a solução de NaOH é adicionada ainda no meio reacional. Quando em meio líquido e também quando o amido saiu da estufa, notava-se uma cor vermelha forte, após a pulverização a cor torna-se amarela, isso não representa uma mudança de cor real, mas uma interferência pelo tamanho do grão, por questão de ótica.

A análise de FT-IR do amido-AGE obtido mostrou mudanças nos valores da transmitância em todas as bandas relacionadas, dando indícios de a enxertia do AGE aconteceu. O que serviu para uma análise qualitativa, mas não para a obtenção do GS.

A análise de TGA mostrou perfis bastante diferenciados entre as amostras de amido-AGE analisadas. Isso se deve à mudança da estabilidade térmica resultante da modificação química sofrida pelo amido. No primeiro aquecimento foram volatilizados frações da amostras representada pela porção AGE e etanol que persistiram após a secagem. Como o amido entra em equilíbrio com a umidade do ar, nesse primeiro aquecimento vê-se também a volatilização da água contida na amostra. No caso do amido não modificado, a perda de massa nesse primeiro momento se deve somente a água absorvida da umidade do ar. A análise de TGA indicou modificações diferenciadas para as diferentes amostras de amido-AGE obtidas, novamente qualitativa.

A obtenção do GS foi através do RNM-¹H, assim como na literatura. Os resultados do GS por RNM-¹H pode ser obtida diretamente a partir da razão das integrais das áreas dos picos dos prótons oriundos do AGE enxertado com os do amido

O PVA mostrou uma ligeira redução na permeabilidade com a utilização do amido-AGE modificado. Isso se deve principalmente a redução da porosidade do material que o amido proporciona. Este fica retido entre as fibras de celulose que por sua natureza produz um material altamente poroso.

No Cobb Test, percebeu-se a influência na absorção de água que o amido-AGE modificado e reticulado proporcionou ao material analisado. Essa influência foi relevante estatisticamente. Porém a grande variação entre as amostras se deve à gramatura (g/m^2) do material acima da recomendada pela normativa T 441 utilizada. Essa gramatura elevada

se deve à metodologia de formação desses compósitos, onde ao usar menos celulose não era possível distribuir homogeneamente a massa no molde. Quando foi usada uma menor massa de celulose o material formado apresentava espessuras diferentes ao longo da superfície do material com alguns furos. Neste teste não foi possível a análise do material de pura celulose pois ele se desfazia ao absorver água, o que inviabilizava uma medida de absorção de água corretamente.

O amido-AGE modificado com auto grau de substituição foi obtido neste trabalho sendo que a medida do grau de substituição molar se dá diretamente por RNM-¹H. Quanto ao efeito que este causa no material foi observado uma redução significativa na absorção total de água. Já no que diz respeito ao PVA, o efeito se deve pelo preenchimento parcial dos espaços vazios entre as fibras celulósicas.

Como sugestão para trabalhos futuros, o foco deve ser dado na formação desses compósitos. Uma melhor abertura das fibras celulósicas e o incremento de uma etapa de desague por sucção resultaria num material com menor porosidade, uma interação melhor com o amido e como consequência um material mais hidrofóbico.

A normativa TAPPI 205 “Forming Handsheets for Physical Tests of Pulp” fornece todo detalhamento na confecção das folhas de teste, tornando os resultados do Cobb Test mais confiáveis com uma menor variação da absorção de água entre as réplicas. Fornece também detalhamento na construção dos aparatos utilizados: desintegrador (para a celulose), máquina formadora da folha e prensa.

A ideia da enxertia de radicais hidrofóbicos no amido mostrou-se ser válida para o propósito de criar um compósito hidrofóbico utilizando materiais biodegradável e renovável. Porém o AGE é um compósito de difícil manuseio pois é cancerígeno, mutagênico, inflamável além de outros riscos a saúde.

É recomendado para trabalhos futuros utilizar outro reagente, outra rota reacional, que forneça radicais hidrofóbicos, prestando atenção no quanto a biodegradabilidade do amido decairia, caso a hidroxila consumida não fosse reconstituída. O qual não é o caso da reação com o AGE.

6. REFERÊNCIAS

ABELL, S. **Proc. TAPPI Coating Conf.** 1992:95.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E96 – 95**, Standard test methods for water vapor transmission of materials (1995).

ARNO, J.N.; FRANKLE, W.E.; SHERDAN, J.L. **TAPPI J.** 1974; 57(12):97.

BAUMGARTNER, H.; BLEY, L. **Wochenbl. Papierfabr.** 1994; 122:894.

BELLO-PÉREZ, L.A.L.; MONTEALVO, M.G.M.; ACEVEDO, E.A. Almidón: definición, estructura y propiedades. In: LAJOLO, F.M.; MENEZES, E.W. **Carbohidratos em alimentos regionales iberoamericano**. São Paulo: Edusp, 2006. Cap. 1, p. 17-46.

BERTOLINI, A.C. **Avaliação de fécula e farelo de mandioca como substrato para produção de ciclodextrinas**. 1995. 142 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1995.

BILIADERIS, C. G. The structure and interactions of starch with food. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, Ottawa, v. 69, p. 60-78, 1991.

BOHLIN, L.; ELIASSON, A.C.; MITTA, T. **Starch/Stärke**. 1986; 38:120.

BORCHERS, G.; DAKE, I.; DINKELAKER, A.; SACHETTO, J-P.; ZDRAHALA, R.; RISMA, S.; LOOMIS, G.; TATARKA, P.D.; MAUZAC, O. **International Patent Appl. WO 93/20110**. 1993-I.

BORCHERS, G.; DAKE, I.; SACHETTO, J-P, MAUZAC, O.; **International Patent Appl. WO 93/20140**. 1993-II.

BORCHERS, G.; DAKE, I.; DINKELAKER, A.; SACHETTO, J-P, ZDRAHALA, R.; RISMA, S.; LOOMIS, G.; TATARKA, P.D.; MAUZAC, O. **Int. Patent Appl. WO 93/20141**. 1993-III.

BORCHERS, B. **Wochenbl. Papierfabr.** 2005; 133:1159.

BROUWER, P.H. **Wochenbl. Papierfabr.** 1993; 121:1032.

BULPIN, P.V.; WELSH, E.J.; MORRIS, E.R. **Starch/Stärke**. 1982; 34:335.

CANNON, M.R.; MANNING, R.E.; BELL, J.D. **Anal.Chem**. 1960; 32:355.

CARR, M.E. **Starch/Stärke**. 1992; 44:219.

CEREDA, M.P (Coord.) **Propriedades gerais do amido**. Campinas: Fundação Cargill, 2001. V.1, 224 p. (Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas).

CEREDA, M.P; VILPOUX, DEMIATE, I.M. Amidos modificados. In: CEREDA, M.P (Coord.). **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. Campinas: Fundação Cargill, 2003. Cap. 12, p. 246-332. (Séries Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas).

CIACCO, C.F.; CRUZ, R. **Fabricação de amido e sua utilização**. São Paulo: Secretaria da Indústria, comércio, Ciência e Tecnologia, 1982. 152 p. (Série Tecnologia Agroindústria, 7).BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O. Carboidratos. **Química do processamento de alimentos**. 3. Ed. São Paulo: Varela, 2001. Cap. 4, p. 47-77.

CHINNASWAMY, R.; HANNA, M.A. **Starch/Stärke**. 1991; 43:396.

CHIU, C-W.; SOLAREK, D. Modification of Starches, In: BeMILLER, J.; WHISTLER, R. **Starch: Chemistry and technology**. 3 ed., International: Elsevier Inc., 2009. cap. 17; p. 629-648.

CORDENUNSI, B.R. Utilização de novas técnicas de microscopia na caracterização do amido. In: LAJOLO, F.M.; MENEZES, E.W. **Carboidratos em alimentos regionales iberoamericano**. São Paula: Edusp, 2006. Cap. 2, p. 49-62.

DAVIES, T.; MILLER, D.C.; PROCTER, A.A. **Starch/Stärke**. 1980; 32:149.

DEFFENBAUGH, L.B.; WALKER, C.E. **Starch/Stärke**. 1989-I; 41:461.

DEFFENBAUGH, L.B.; WALKER, C.E. **Cereal Chem.** 1989-II; 66:493.

DeGROOT, H.S.; EWING, F.G.; **Paper Trade J.** 1966; (36):32.

DINIZ, J.M. **Langmuir.** 1995: 3617.

DUANMU, J.; GAMSTEDT, E.K.; ROSLING, A. **Hygromechanical properties of composites of crosslinked allyglycidyl-ether modified starch reinforced by wood fibres.** *Composites Science and Technology*, v.67, p. 3090-3097, 2007-1.

DUANMU, J.; GAMSTEDT, E.K.; ROSLING, A. **Synthesis and Preparation of Crosslinked Allyglycidyl Ether-Modified Starch-Wood Fibre Composites** *Starch/Stärke* 59, p. 523–532, 2007-2.

ELIASSON, A.C.; FINSTAD, H.; LJUNGER, G. **Starch/Stärke.** 1988;

EL-ALFY, E.A.; SAMAHA, S.H.; TERA, F.M. **Starch/Stärke.** 1991; 43:235.

EWING, F.G.; DeGROOT, H.S. **Paper Trade J.** 1960; (12):48.
40:95.

FORSSELL, P.; HAMUNEN, A.; AUTIO, K.; SUORTTI, T.; POUTANEN, K. **Starch/Stärke.** 1995; 47:371.

FUJITA, S.; LITA, T.; FUJIYAMA, G. **Starch/Stärke.** 1992; 44:456.

GLITTENBERG, D.; HEMMES, J.L.; BERGH, N.O. **Paper Technol.** 1995; 36 (11):

GOMES, A.M.M.; SILVA, C.E.M.; RICARDO, N.M.P.S.; SASAKI, J.M.; GERMANI, R. Impact of annealing on the physicochemical properties of unfermented cassava starch (*polvilho doce*). **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 56, p. 419-423, 2004.

HAASE, N.U.; MINTUS, T.; WEIPERT, D. **Starch/Stärke.** 1995; 47:123.

HARI, P.K.; GARG, S.; GARG, S.K. **Starch/Stärke.** 1989; 41:88.

- HART, J.R.; JUERGENS, S.G.; McCORMACK, W.E. **US Patent 4 340 442**. 1982.
- HARVEY, R.D. **US Patent 4 544 021**. 1985.
- HARVEY, R.D. **Proc. TAPPI Coating Conf**. 1995: 491.
- HARVEY, R.D.; WELLING, L.J. **TAPPI J**. 1976; 59(12):192.
- HEBEICH, A.; EL-THALBUTH, I.A.; REFAI, R., RAGHEB, A. **Starch/Stärke**. 1989; 41:293.
- HEBEISH, A.; EL-RAFI, M.H.; HIGAZY, A.; RAMADAN, M. **Starch/Stärke**. 1996; 48:175.
- HEBEICH, A.; EL-ALFY, E.; BAYAZEED, A.; HEBEISH, A.; BAYAZEED, A.; EL-ALFY, E.; KHALIL, M.I. **Starch/Stärke**. 1988; 40; (191):223.
- HEITMANN, T.; MERSMANN, A. **Starch/Stärke**. 1995; 47:426.
- HELLWING, G.; BISCHOFF, D.; RUBO, A. **Starch/Stärke**. 1992; 44:69.
- HERNANDEZ, H.R.; GRIEF, D.S.; BARNA, A.N.; THORTON, D.S. **US Patent 4 243 480**. 1981.
- ISLAM, M.N.; MOHD, B.M.N. **Starch/Stärke**. 1994; 46:388.
- JANAS, P. **Starch/Stärke**. 1991; 43(168):172.
- JARNSTROM, L.; LASON, L.; RIGDAHL, M. **Nordic Pulp Pap. Res. J**. 1995; 10(3):183.
- KALICHEVSKI, M.T.; ORFORD, P.D.; RING, S.G. **Carbohydr. Res**. 1990; 198:49.
- KAUNONEN, A. **Pap. Puu**. 1989; 71:46
- KERR, R.W.; In: KERR R.W. ed. **Chemistry and Industry of Starch**. 2nd edn. New York, NY : Academic Press ; 1950: 652 .
- KHALIL, M.I.; HASHEM, A.; HEBEISH, A. **Starch/Stärke**. 1995; 47:394.

- KHALIL, M.I.; HASHEM, A.; HEBEISH, A. **Starch/Stärke**. 1990; 42:60.
- KODAMA, M.; NODA, H. **Biopolym.** 1978; 17:985.
- KOGLER, W.; SPIELMANN, D.; HUGGENBERG, L. **Proceedings of the TAPPI Coating Conference**. 1992: 313.
- KUBIK, S.; WULFF, G. **Starch/Stärke**. 1993; 45:220.
- KUIPERS, N.J.M.; STAMHUIS, E.J.; BEENACKERS, A.C. **Starch/Stärke**. 1996; 48:22.
- LAPASIN, R.; PRICL, S.; TRACANELLI, P. **J. Appl. Polym. Sci.** 1992; 46:1713.
- LESZCZYNSKI, W. **Starch/Stärke**. 1987; 39:375.
- LINEBACK, D.R.; RASPER, V.P. Wheat carbohydrates. In: POMERANZ, Y. **Wheat: chemistry and technology**. St. Paul: American Association of Cereal chemists, 1988. Chap. 6, p. 277-372.
- LLOYD, N.E.; KIRST, L.C. **Cereal Chem.** 1963; 40:154.
- LORENZAK, P.; STANGE, A.; NIESSNER, M.; ESSER, A. **Wochenbl. Papierfabr.** 2000; 128:14.
- MACK, D.E.; SHREVE, R.N. **Ind. Eng. Chem.** 1942; 34: 304.
- MARK, H. **TAPPI J.** 1963; 46:653.
- MAURER, H.W. **US Patent 3 475 215**. 1979.
- MAURER, H.W.; KEARNEY, R.L. **Starch/Stärke**. 1998; 50:396.
- MAURER, H.W. Starch in the Paper Industry, In: BeMILLER, J.; WHISTLER, R. **Starch: Chemistry and technology**. 3 ed., International: Elsevier Inc., 2009. cap. 18; p. 658-698.
- MATSUGUMA, S.L. **Caracterização do amido de mandioca-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*) nativo e modificado por oxidação**. 2006. 100p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2006.
- MERRILL, E.W.; SAGAR, A.D. **US Patent 5 459 258**. 1995.

Modern Plastics Encyclopedia' 96. New York, NY: McGraw-Hill. 1995.

MORAWETZ, H. **Polymers: The Origin and Growth of a Science** . New York, NY: Wiley; 1985: 37 p.

MORRINSON, W.R.; COVENTRY, A.M. **Starch/Stärke**. 1989; 41:24.

MULLEN, J.W.; PACSU, E. **Ind. Eng. Chem.** 1942; 34: 1209.

MULLEN, J.W.; PACSU, E. **Ind. Eng. Chem.** 1943; 35: 381.

MUHRBECK, P.; SVENSSON, E.; ELIASSON, A.C. **Starch/Stärke**. 1991; 43:466.

NARKRUGSA, W.; BERGHOFER, E.; CAMARGO, L.C.A. **Starch/Stärke**. 1992; 44:81.

NETO, B.B.; SCARMINO, I.S.; BRUNS, R.E.; **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**, 4ªed. Porto Alegre: Bookman, 414p 2010.

NIERLE, W.; EL BAYA, A.W. **Starch/Stärke**. 1990; 42:268.

NIERLE, W.; EL BAYA, A.W.; KERSTING, H.J.; MEYER, D. **Starch/Stärke**. 1990; 42:471.

PAROVUORI, P.; HAMUNEN, A.; FORSELL, P.; AUTIO, K.; POUTANEN, K. **Starch/Stärke**. 1995; 47:19.

PEREIRA, L.B. **Caracterização e suspensões e géis de amido de amaranto:** efeito da adição de sacarose e NaCl nas propriedades reológicas e térmicas. 2004. 167 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade de Campinas, Campinas, 2004.

PERONI, F. H. G. **Características estruturais e físico-química de amidos obtidos de diferente fontes botânicas**. 2004. 118 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Alimentos) – Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita filho”, São José do Rio Preto, 2003.

- PESSA, E.; SUORTTI, T.; AUTIO, K.; POUTANEN, K. **Starch/Stärke**. 1992; 44:64.
- PRUSZINSKI, P. **Pulp Paper Can** . 1995; 96(3):73.
- RAPHAELIDIS, S.; KARKALAS, J.; **Carbohydr. Res.** 1988; 172:65.
- RIVARD, C.; MOENS, L.; ROBERTS, K.; BRIGHAM, J.; KELLEY, S. **Enz. Micro. Technol.** 1995; 17: 848 .
- RICHTER, R. et al. **Wochenbl. Papierfabr.** 1989; 117:682.
- ROULET, P.; MACLNNES, W.M.; GUMY, D.; WUERSCH, P. **Starch/Stärke**. 1990; 42:99.
- SAGAR, A.D.; MERRIL, E.W. **J. Appl. Polym. Sci.** 1995;58:1647.
- SAUER J.A; HARA M. In: KASCH H.H, ed. **Crazing in Polymers**. Vol. 2. Berlin, Germany: Springer-Verlag; 1990: 69 – 118.
- SINGH, V.; ALI, S.Z. **Starch/Stärke**. 1987; 39:492.
- SJPSTROM, E. **Nordic Pulp Pap. Res. J.** 1989; 4(2):90.
- SILVA, S. A., et al. Estudo termogravimétrico e calorimétrico da algaroba. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 4, p. 460-464, 2001.
- SMITS, A. L. M.; RUHNAU, F. C.; VLIEGENTHART, J. F. G.; VAN SOEST, J. J. G.: **Ageing of starch based systems as observed with FTIR and solid state NMR spectroscopy. Starch/Stärke** **1998**, 50 (11-12), 478–483.

SWINKELS, J.J.M. **Industrial starch chemistry**: properties, modifications and applications of starches. Veendam: Avebe, 1996. 48 P.

SWINKELS, J.J.M. **Starch/Stärke**. 1985; 37:1.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **T 441 om-09**: Water Absorbency of Bibulous Paper, 2009.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **T 205 sp-02**: Forming handsheets for physical tests of pulp, 2002.

TESTER, F.R; MORRISON, W. R. Swelling and gelatinization of cereal starches. I. effects of amylopectin, amylose, and lipids. **American Association of Cereal Chemistry**, St. Paul, v.67, p. 551-557, 1990.

TEO, C.H.; SEOW, C.C. **Starch/Stärke**. 1992; 44:288.

THOMAS, D.J.; ATWELL, W. **Practical for guides the food industry**. starch. St. Paul: Eagan Press, 1999. 94 p

TSUGE, H.; TATSUMI, E.; OHTANI, N.; NAKAZIMA, A. **Starch/Stärke**. 1992; 44:29.

TOUZINSKI, G.F.; MAURER, H.W. **US Patent 3 640 925**. 1972.

TOMASIK, P.; WANG, Y.J.; JANE, J. **Starch/Stärke**. 1995; 47:96.

VAN WARNERS, A.; STAMHUIS, E.J.; BEENACKERS, A.C.; **Ind. Eng. Chem. Res**. 1994; 33:981.

VAN WARNERS, A.; LAMMERS, G.; STAMHUIS, E.J.; BEENACKERS, A.A.C.M. **Starch/Stärke**. 1990; 42:427.

VAN SOEST, J.J.G.; DeWIT, D.; TOURNOIS, H.; VLIEGENTHART, J.F.G. **Starch/Stärke**. 1994; 46:453.

VEELAERT, S.; POLLING, M.; de WITT, D. **Starch/Stärke**. 1994;

Viscosity of Starch and Starch Products, **TAPPI Test Method T 676 cm-97**. 1997.

VON RAVEN, A. **TAPPI J.** 1988; 71:141.

WILSON, R.H.; KALICHEVSKY, M.T.; RING, S.G.; BELTON, P.S. **Carbohydr. Res.** 1987; 166:162.

WING, R.E. **Starch/Stärke**. 1994; 46:414.

WHISTLER, R.L.; SCHIELTZ, N.C. **J. Am. Chem. Soc.** 1943; 65: 1436.

WHISTLER, R.L.; HILBERT, G.E. **Ind. Eng. Chem.** 1944; 36: 796.

WOLFF, I.A.; OLDS, D.W.; HILBERT, G.E. **Ind. Eng. Chem.** 1951; 43: 911.

WOLFF, I.A.; OLDS, D.W.; HILBERT, G.E. **Ind. Eng. Chem.** 1957; 49: 1247.

WOLFF, I.A.; DAVIS H.A.; CLUSKEY, J.E.; GUNDRUM, L.J.; RIST, C.E. **Ind. Eng. Chem. Res.** 1951; 43: 915.

WOLFF, I.A. **Ind. Eng. Chem.** 1958; 50: 1552 .

YEH, A.I.; LI, J.Y. **Starch/Stärke**. 1996; 48:17.

ZOBEL, H.F. X-ray analysis of starch granules In: Wistler, R.L. **Methods in carbohydrates chemistry**, New York: Academic Press, 1964. V. 4, chap, 29, p. 109-143.

ZOBEL, H.F. **Starch/Stärke**. 1988; 40:44