

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CÂMPUS DE BOTUCATU

**CATIONIZAÇÃO DE AMIDOS DE TUBEROSAS TROPICAIS PARA
FABRICAÇÃO DE PAPÉIS**

LIDIA KAZUMI HORIMOTO

Dissertação apresentada à Faculdade de
Ciências Agronômicas da Unesp - Câmpus de
Botucatu, para obtenção do título de Mestre em
Agronomia Energia na Agricultura)

BOTUCATU - SP

fevereiro 2006

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CÂMPUS DE BOTUCATU

**CATIONIZAÇÃO DE AMIDOS DE TUBEROSAS TROPICAIS PARA
FABRICAÇÃO DE PAPÉIS**

LIDIA KAZUMI HORIMOTO

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Cabello

Dissertação apresentada à Faculdade de
Ciências Agronômicas da Unesp - Câmpus de
Botucatu, para obtenção do título de Mestre em
Agronomia Energia na Agricultura)

BOTUCATU - SP

fevereiro 2006

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA DE AQUISIÇÃO E
TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO - SERVIÇO TÉCNICO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO
UNESP - FCA - LAGEADO - BOTUCATU (SP)

Horimoto, Lidia Kazumi, 1977-
H811c Cationização de amidos de tuberosas tropicais para fa-
bricação de papéis / Lidia Kazumi Horimoto. - Botucatu,
[s.n.], 2006.
viii, 70 f. : il. , gráfs., tabs.

Dissertação (Mestrado) -Universidade Estadual Paulista,
Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2006
Orientador: Cláudio Cabello
Inclui bibliografia

1. Amido. 2. Mandioca - Utilização. 3. Papel - Confeccão -
Química. 4. Batata-doce - Utilização. 5. Batata-baroa -
Utilização. I. Cabello, Cláudio. II. Universidade Estadual
Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Campus de Botucatu).
Faculdade de Ciências Agrônômicas. III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: "CATIONIZAÇÃO DE AMIDOS DE TUBEROSAS TROPICAIS
PARA FABRICAÇÃO DE PAPÉIS"

ALUNA: LIDIA KAZUMI HORIMOTO

ORIENTADOR: PROF. DR. CLAUDIO CABELLO

Aprovado pela Comissão Examinadora



PROF. DR. CLAUDIO CABELLO



PROF. DR. CLAUDIO ÂNGELI SANSÍGOLO



DR. JOSÉ LUIS AGAPITO FERNANDES

Data da Realização: 17 de fevereiro de 2006.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Cláudio Cabello pela orientação, paciência, atenção e contribuições indispensáveis a este trabalho;
- Ao Prof. Dr. Cláudio Angeli Sansígolo do Departamento de Ciências Florestais da FCA/UNESP pela utilização e apoio do Laboratório de Celulose e Papel;
- À técnica de laboratório Aura Cristina Bruder Pereira pela amizade, sugestões, auxílio e principalmente apoio para a realização deste trabalho;
- Às industria Flor de Lótus e CHARGEMASTER por cederem as amostras de amido catiônicos para análises e comparação;
- À equipe do CERAT pela ajuda e colaboração em todos os momentos deste trabalho;
- Aos meus pais e irmãs pelo carinho e amizade;
- Aos funcionários da biblioteca da FCA pela eficiência, ajuda e atenção;
- À CAPES pela concessão da bolsa de estudos;
- Ao Stanley pelo apoio incondicional em todos os momentos importantes de minha vida;
- E a todos que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS.....	VII
LISTA DE FIGURAS.....	VIII
RESUMO	01
SUMMARY	02
1 INTRODUÇÃO.....	04
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	06
2.1 Estrutura dos grânulos de amido	06
2.2 Estrutura química do amido.....	09
2.2.1 Amilose.....	09
2.2.2 Amilopectina	10
2.2.3 Organização dos grânulos.....	11
2.3 Propriedades dos amidos	13
2.4 Características dos amidos de mandioca	16
2.5 Características dos amidos de batata doce.....	17
2.6 Características dos amidos de mandioquinha salsa	18
2.7 Amidos modificados.....	18
2.8 Amidos modificados catiônicos	19
2.9 Aplicação dos amidos catiônicos na fabricação de papel.....	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1 Extração dos amidos de batata doce e mandioquinha salsa.....	27
3.2 Caracterização das matérias primas.....	27
3.2.1 Umidade	27
3.2.2 Nitrogênio.....	27
3.2.3 Cinzas	28
3.2.4 Amido	28
3.2.5 Amilose.....	28
3.3 Planejamento Experimental.....	29
3.4 Preparação das amostras de amido catiônicos.....	29

3.4.1 Tratamento com etanol 25%.....	31
3.4.2 Tratamento com etanol 1:1	31
3.4.3 Tratamento com água quente.....	31
3.5 Análises viscosográficas das pastas de amido	32
3.6 Análises das amostras cationizadas	33
3.6.1 Grau de substituição	33
3.6.2 Rendimento percentual.....	33
3.7 Preparo de solução de amido catiônico para aplicação em processo de formação de folha de papel.....	34
3.8 Aplicação de diferentes quantidades de amido catiônico para formação de folhas de papel.....	34
3.9 Análises físico-mecânicas nos corpos de prova formadas com amido catiônico	35
3.9.1 Permeância ao ar.....	35
3.9.2 Espessura	35
3.9.3 Corte das folhas de papel.....	36
3.9.4 Resistência e índice de rasgo.....	36
3.9.5 Resistência ao arrebentamento e índice de arrebentamento	37
3.9.6 Resistência e índice de tração.....	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 Composição química dos amidos	40
4.2 Resultados da derivatização dos amidos	42
4.2.1 Tratamento com etanol a 25%.....	42
4.2.2 Tratamento com etanol a 50%.....	46
4.2.3 Tratamento com água	46
4.3 Propriedades da pasta	47
4.4 Aplicações de diferentes quantidades de amido catiônico para formação de folhas de papel.....	51
4.5 Testes físico-mecânicos das folhas de papel aplicadas com amido catiônico de mandioca, batata doce e mandioquinha salsa.....	53
5 CONCLUSÕES.....	56
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

7 APÊNDICE 69

LISTA DE TABELAS

	Página
1 Características de pasta de alguns amidos nativos	14
2 Concentração dos reagentes e respectivos códigos das amostras utilizadas para o preparo de amido catiônico de mandioca	30
3 Concentração dos reagentes e respectivos códigos das amostras utilizadas para o preparo de amido catiônico de batata doce.....	30
4 Concentração dos reagentes e respectivos códigos das amostras utilizadas para o preparo de amido catiônico de mandioquinha salsa	30
5 Composição química dos amidos de mandioca, batata doce e mandioquinha salsa dos amidos apresentando os valores médios e desvio padrão	40
6 RE e DS das amostras M 02. BD 02 e MS 02 com 6 horas de reação tratados com etanol a 25%	46
7 RE e DS das amostras M 02. BD 02 e MS 02 com 6 horas de reação tratados com etanol a 50%	46
8 RE e DS das amostras M 02. BD 02 e MS 02 com 6 horas de reação tratados com água.....	47
9 Propriedade de pasta dos amidos de mandioca, batata doce e mandioquinha salsa nativos e catiônicos.....	48
10 Valores médios das análises físico-mecânicas das amostras M 02 (6 horas de reação) aplicadas em diferentes concentrações.....	52
11 Valores dos testes físico-mecânicos aplicados em folhas de papel com amidos catiônicos de mandioca, batata doce e mandioquinha salsa com diferentes tratamentos....	54

LISTA DE FIGURAS

	Página
1 Estrutura química da molécula de glicose	07
2 Estrutura química da amilose e amilopectina	09
3 Estrutura do grânulo segundo Gallant et al (1997)	12
4 Organização molecular das amilopectinas segundo Smith et al (1997)	12
5 Viscoamilograma típico de uma amostra de amido de mandioca obtido no RVA.....	32
6 Esquema do corte das folhas de papel para os testes físico-mecânicos.....	36
7 Perfis dos valores de RE (%) e DS em amido de mandioca tratado com diferentes relações molares de hidróxido de sódio e monômero, em função do tempo	42
8 Perfis dos valores de RE (%) e DS em amido de batata doce tratado com diferentes relações molares de hidróxido de sódio e monômero, em função do tempo	43
9 Perfis dos valores de RE (%) e DS em amido de mandioquinha salsa tratado com diferentes relações molares de hidróxido de sódio e monômero, em função do tempo	44
10 Curva viscoamilográfica de amidos de mandioca submetidos a diferentes tratamentos ...	50
11 Curva viscoamilográfica de amidos de batata doce submetidos a diferentes tratamentos	50
12 Curva viscoamilográfica de amidos de mandioquinha salsa submetidos a diferentes tratamentos	51

RESUMO

Apesar dos amidos serem quimicamente iguais, a organização e funcionalidade desses polímeros dependem das propriedades físico-químicas de cada fonte botânica. Esses amidos podem sofrer diferentes modificações com a finalidade de aperfeiçoar certas características para aplicações industriais específicas. Dentre os amidos modificados, os catiônicos são largamente utilizados na fabricação de papel/papelão a fim de aumentar sua resistência física e mecânica. Neste trabalho, amidos de mandioca, batata doce e mandioquinha salsa foram cationizados com o reagente 3-cloro-2-hidroxipropil-trimetilamônio que em meio alcalino reage com o amido tornando-o carregado positivamente. As amostras foram submetidas a diferentes tempos de reação (0,5 a 24 horas) e relação molar de hidróxido de sódio/monômero. Os melhores parâmetros encontrados para as amostras foram de 6 horas de reação e relação molar de 2,0 NaOH/monômero, que resultaram em maiores DS (grau de substituição) e rendimento percentual, determinados a partir do teor de nitrogênio presente em cada amostra. Em seguida os amidos catiônicos com os melhores parâmetros foram submetidos a diferentes tratamentos após a derivatização: etanol a 25%, etanol a 50% e água a temperatura de 35°C, para avaliar a interferência dos sais residuais no grau de substituição das amostras derivatizadas. A seguir essas amostras de amidos catiônicos de mandioca, batata doce e mandioquinha salsa foram aplicadas em folhas de papel, onde testes físicos-mecânicos como resistências ao rasgo, arrebentamento, tração, permeância ao ar entre outros foram realizados com a finalidade de verificar a influência da adição de diferentes tipos de amido.

CHEMICAL MODIFICATIONS IN STARCHES FROM TROPICAL CROPS FOR USING IN PAPERMAKING PROCESS

Botucatu, 2005.

Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: LIDIA KAZUMI HORIMOTO

Adviser: CLÁUDIO CABELLO

SUMMARY

In spite of starches are chemically the same, the organization of biopolymers and the functionality of the starches depend on physical and chemical properties of each botanical source, which can undergo modifications with the purpose of improving certain characteristics for specific industrial applications. Among the modified starches, the cationic are widely used in the papermaking process in order to increase their physical and mechanical resistances. In this study, cassava, sweet potato and Peruvian carrot starches were cationized with 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride reagent, that in a high pH reacts with starch become it positively loaded. The samples were submitted to different reaction time (0.5 to 24 hours) and the NaOH/monomer mole ratio. The best parameters found for the samples were of 6 hours of reaction time and 2.0 NaOH/monomer mole ratio, which resulted in larger degree of substitution (DS) and reaction efficiency (RE), determined by the

content of nitrogen present in each sample. Then the cationic starches with the best parameters were submitted to different treatments after derivatization: ethanol at 25%, ethanol at 50% and water at the temperature of 35°C, in order to evaluate the interference of the residual salts in the degree of substitution of the derivatized samples. In the sequence, these samples of cationic cassava, sweet potato and Peruvian carrot starches were applied in sheets of paper, where physical and mechanical tests such as air resistance, bursting strength, tensile strength, internal tearing resistance, among others, were performed with the purpose of verifying the influence of the addition of different types of starch.

Keywords: cationic starches, papermaking additive, etherification

1 INTRODUÇÃO

O amido é um polissacarídeo abundante na natureza, sendo a principal fonte de nutrientes das plantas superiores. Pode ser encontrado em todas as plantas, porém, somente algumas poucas fontes vegetais apresentam características que são de interesse para a extração em grande escala, utilizando equipamentos e processos de baixo nível de sofisticação. Atualmente é utilizado em diversos segmentos industriais, principalmente alimentício, papelero, têxtil, mineração, construção, farmacêutico, cosmético, entre outros (GALLIARD e BOWLER, 1987).

Cada amido possui características próprias que dependerá de diversos fatores como fonte vegetal, idade da planta, relação amilose/amilopectina, forma e tamanho dos grânulos. As propriedades funcionais dos amidos dependem também da estrutura molecular dos seus biopolímeros e da forma como eles estão organizados nos grânulos. Esta relação entre a estrutura molecular e correspondentes propriedades funcionais estão sendo objeto de estudos e pesquisas visando uma maior exploração das potencialidades dos amidos (FREDRIKSSON et al., 1997). Certas características podem ser modificadas a fim de atender a necessidades específicas e dessa maneira, com o avanço da tecnologia, o consumo e a produção de amidos com modificações químicas tem se elevado nas últimas décadas.

A indústria brasileira produziu em 2004 cerca de 8,4 milhões de toneladas de papel (BRACELPA, 2004), e com o crescente consumo, torna-se cada vez maior a necessidade de criação de novos produtos que sejam capazes de baratear o custo, aumentar a qualidade do papel e velocidade das máquinas, além de diminuir a quantidade de poluentes

descartados pelas indústrias de fabricação de papel. Dentre os diversos aditivos utilizados na indústria papelreira, o amido têm demonstrado ser um importante aditivo, pois possui diversas características que podem ser modificadas química e fisicamente a fim de atender a necessidades específicas (KUAN et al. 1988)

Dentre os amidos modificados, os catiônicos são largamente utilizados na fabricação de papel/papelão, pois após tratamento químico, o amido adquire grupos químicos com cargas positivas que vão favorecer a ligação das fibras-celulósicas com estes amidos resultando em diversos benefícios como aumento da resistência mecânica do papel produzido, redução dos níveis de DBO das águas residuárias, melhora da retenção de líquidos, entre outros (MAHER e CREMER, 1986).

Devido à preponderância de indústrias de fabricação de papel no Hemisfério Norte, os amidos catiônicos mais utilizados são os provenientes de milho (KWEON et al., 1996) sendo os originários de tuberosas tropicais objeto de poucos estudos.

Considerando que quimicamente os amidos são iguais, e o que os diferenciam são suas estruturas e arranjos moleculares, os amidos de tuberosas tropicais se apresentam como uma alternativa que viria a estimular a indústria de amidos modificados.

O presente trabalho teve como objetivos, estabelecer os melhores parâmetros para a produção de amidos catiônicos através de processo úmido utilizando amidos provenientes de mandioca, batata doce e mandioquinha salsa, e utilizá-los em ensaios em corpos-de-prova na etapa de formação da folha (*wet end*) para avaliar os benefícios destes aditivos nas propriedades físico-mecânicas nas folhas de papel.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Estrutura dos grânulos de amidos

Os grânulos de amidos estão localizados nas raízes, tubérculos, caules, folhas, sementes, frutas e polens das plantas, onde, através da fotossíntese constitui a mais importante reserva de nutrição das plantas superiores. Nas células vegetais, os grânulos são formados dentro de estruturas especiais denominadas amiloplastos, envolvidos por uma matriz protéica denominada estroma. A forma dos grânulos pode ocorrer de diferentes formas como esférica, oval, poligonal e irregular, que são características de cada fonte botânica (ZOBEL, 1992; ROBYT, 1997). Os amidos provenientes da mandioca são redondos, ovais, truncados, poligonais e cilíndricos de acordo com Rickard et al. (1991) e foram observados tamanhos de grânulos de 5 a 35 μm com média de 25 μm . A densidade é característica importante principalmente para os processos de extração e foram observados valores para amido de mandioca a 30°C de 1,4857 g/mL (CIACCO e D'APPOLONIO, 1977).

Cada grânulo de amido possui um centro original de crescimento, denominado hilo, onde camadas sucessivas de amido com diferentes graus de hidratação são depositadas na forma de amilose ou amilopectina, determinando se a camada é amorfa ou cristalina.

O grânulo do amido apresenta uma estrutura cristalina verificado pela presença de uma "cruz de malta" quando é observada com luz polarizada. Apresenta também uma birrefringência positiva o que denota uma organização estrutural de orientação radial. De acordo com Zobel (1988), o grânulo nativo tem cristalinidade variando de 15 a 45%, indicando que este tipo de arranjo não é o principal modo de organização dos biopolímeros no grânulo. Em decorrência, o grânulo apresenta então algumas zonas de estruturas rígidas e outras amorfas.

French (1984) supôs que os grânulos são compostos de sucessivas camadas de biopolímeros que se organizam de modo cristalino (organizado) e intermediando-as com camadas de organização amorfa. Estudos de raios-X identificam padrões de organização dos tipos A (monoclínico), B (hexagonal), C (misto) e ainda uma configuração que foi denominada de V. O tipo A é característico de amido de cereais, o padrão B de amido de tubérculos. O padrão C é uma mistura de A e B que é característico de amido de leguminosas (GALLANT et al., 1997). Algumas tuberosas podem ser classificadas como sendo do tipo A, como a mandioca, a bata doce e a mandioquinha salsa (GALLANT et al., 1992). Os amidos são formados por moléculas de α -D-glicoses (Figura 1) unidas entre si por ligações glicosídicas. É composto de material heterogêneo principalmente por dois polímeros: amilose e amilopectina (Figura 2) e quantidades menores de lipídeos e proteínas. Grânulos isolados de diferentes partes da mesma planta podem diferir quanto à forma e tamanho, pois fatores biológicos e ambientais regulam a formação do grânulo (FRENCH, 1984).

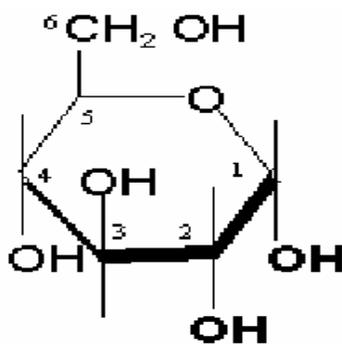


Figura 1. Estrutura química da molécula de glicose.

Fonte: Adaptado de Whistler e Daniel, 1984.

A amilopectina é um polímero ramificado, com ligações α -1,4 e com cerca de 5% de ramificações α -1,6 no carbono de posição seis. A amilopectina apresenta um grau de ramificação de cerca de 10^4 - 10^5 com alto peso molecular ($5-50 \times 10^7$) (BILIADERIS, 1991), onde cada ramificação possui cerca de 20 a 30 unidades de glicose. (KIRBY,1990; LANGLOIS e WAGONER, 1967; GALLIARD, 1987; WURZBURG, 1986). O maior tamanho e natureza ramificada da molécula de amilopectina reduzem a mobilidade desses polímeros e interfere na aproximação das moléculas a fim de permitir um nível significativo de pontes de hidrogênio. Como resultado, a solução aquosa de amilopectina apresenta características como claridade e estabilidade. A solução de amilopectina não forma um filme resistente como o da amilose, nem forma um complexo com iodo (WURZBURG, 1986), e requer altas concentrações (acima de 30%) para ocorrer cristalização.

A molécula de amilose é essencialmente linear, com algumas poucas ramificações (MADHUSUDHAN et al., 1996; TAKEDA et.al., 1986), comparadas a amilopectina. A quantidade de amilose encontrado no amido varia, dependendo da fonte do amido. As principais fontes como o milho, trigo, batata e mandioca contêm cerca de 18 a 28% de amilose. A amilose forma um complexo com iodo produzindo uma coloração azul escuro, que é utilizado para identificar amidos que contêm amilose e para quantificar a amilose no amido (BILIADERIS, 1991). O tamanho molecular vai depender da fonte da planta e das condições do processamento empregados na extração do amido que pode variar entre 200 e 2000 unidades de glicose. A abundância de hidroxilas resulta em propriedades hidrofílicas para o polímero produzindo uma afinidade por umidade e dispersibilidade em água. Por outro lado, por conta da linearidade, mobilidade e dos grupos hidroxílicos, os polímeros de amilose tendem a se orientar de forma paralela e se aproximam para permitir pontes de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero por água é reduzida e a solução torna-se opaca. Em soluções diluídas o tamanho dos polímeros associados pode aumentar a ponto de ocorrer precipitação. Em geral a linearidade da amilose favorece a formação de filmes fortes (WURZBURG, 1986).

A funcionalidade do amido e a organização física na estrutura granular estão fortemente relacionados a estes dois polímeros, (BILIADERIS, 1991) assim como as

relações entre amilose e amilopectina presentes, irão resultar em propriedades específicas à pasta.

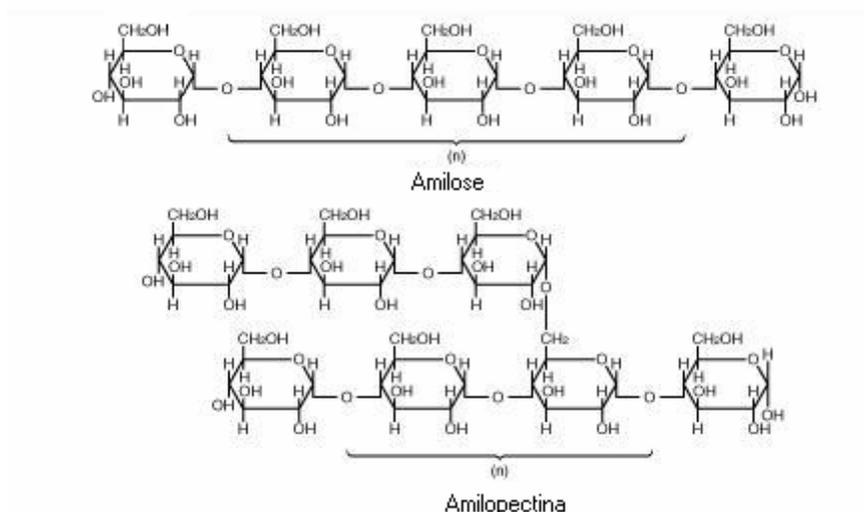


Figura 2. Estrutura química da amilose e amilopectina.

2.2 Estrutura química do amido

Quimicamente todos os amidos são iguais, compostos de α -D-glicose unidas entre si através de ligações glicosídicas formando extensos polímeros, mas que apresentam propriedades diversas conforme sua origem botânica. Basicamente é composto por dois tipos de macromoléculas: amilose, um polímero linear e amilopectina, um polímero altamente ramificado cujas estruturas moleculares e proporções afetam diretamente a funcionalidade do amido.

2.2.1 Amilose

Mua e Jackson (1997), verificaram que as amiloses derivadas de milho apresentavam peso molecular numa faixa de 1,03 a $4,89 \times 10^5$, grau de polimerização de 500 a 1000 unidades de glicose e 1 cadeia lateral a cada 1000 unidades de glicose na cadeia polimérica. As amiloses apresentam conformação na forma de novelos interligados por

pequenas extensões, quando em soluções aquosas, que se expandem quando se acrescentam álcalis (WHISTLER e DANIEL, 1984). Na determinação de sua concentração em solução aquosa, o método de escolha tem sido o de espectrofotometria molecular, medindo o complexo cromóforo formado pela capacidade da amilose formar um complexo na forma de hélice com aproximadamente 6 unidades glicose que inclui um íon iodo (KNUTSON, 1999), que torna o método rápido, de baixo custo e apresenta uma razoável reprodutibilidade.

2.2.2 Amilopectina

As amilopectinas são moléculas altamente ramificadas formadas por unidades de D-glicose ligadas entre si por ligações do tipo α -1,4 e com 5 a 6% de ligações do tipo α -1,6 nos pontos de ramificações e apresenta um grau de polimerização de cerca de 10^4 - 10^5 unidades de glicose. Mua e Jackson (1997) verificaram que as amilopectinas derivadas de milho apresentavam peso molecular numa faixa de $7,08$ a $9,88 \times 10^7$, grau de polimerização de 10^4 a 10^5 unidades de glicose, cadeias laterais com 15 a 18 unidades de glicose.

Em presença de iodo a amilopectina apresenta coloração avermelhada e estável em soluções aquosas diluídas. A interação das cadeias com o iodo resulta em absorção máxima na região entre 530 a 555 nm e esta estequiometria da interação iodo-polissacarídeo foi usada para o desenvolvimento de uma titulação potenciométrica ou amperométrica para estimar quantitativamente amilose e amilopectina em amidos. Os grânulos de amido são dissolvidos em solvente dimetilsulfóxido (DMSO) sendo esta solubilização variável em relação à fonte botânica. Não ocorre degradação molecular conforme verificado por estudos viscosimétricos de amidos após terem sido solubilizados. Amidos de mandioca e araruta demoram a serem solubilizados em relação aos amidos de milho e sorgo e estas solubilidades relativas são muito mais similares às suscetibilidades dos grânulos à hidrólise enzimática (LEACH e SCHOCH, 1962).

2.2.3 Organização dos grânulos

Atualmente é aceito que as amilopectinas (presente em torno de 75% na estrutura do amido) é predominantemente responsável pela cristalinidade do grânulo. As regiões cristalinas são localizadas nas camadas resistentes com espessura estimada entre 120 a 400 nm, que por sua vez são compostas de várias lamelas em forma de folhas. As lamelas cristalinas possuem espessura de 9 a 10 nm em média e não parecem estar em uma organização paralela. Supõe-se que as lamelas sejam constituídas e organizadas em duplas hélices de amilopectinas formando uma camada que são alternadas com camadas amorfas.

Estudos com microscopia eletrônica de varredura confirmaram a idéia de que as lamelas cristalinas e amorfas de amilopectinas são organizadas extensivamente em estruturas esféricas que são denominadas bloquetes. Os bloquetes possuem diâmetros em torno de 20 a 500 nm dependendo do tipo de amido e localização no grânulo. Na região semicristalina os bloquetes seriam menores (20 a 50 nm) indicando organização cristalina menor (Figura 3) (GALLANT et al., 1997). Gallant et al (1992) indicam que amidos resistentes tais como de batata e *amylomaize* possuem bloquetes mais largos (50 a 500 nm) em relação aos amidos não resistentes. Tamanho do bloquete parece ser um importante fator em amidos resistentes, embora outros fatores tais como conteúdo de amilose, localização e interação com amilopectinas sejam também outros fatores que possam estar envolvidos.

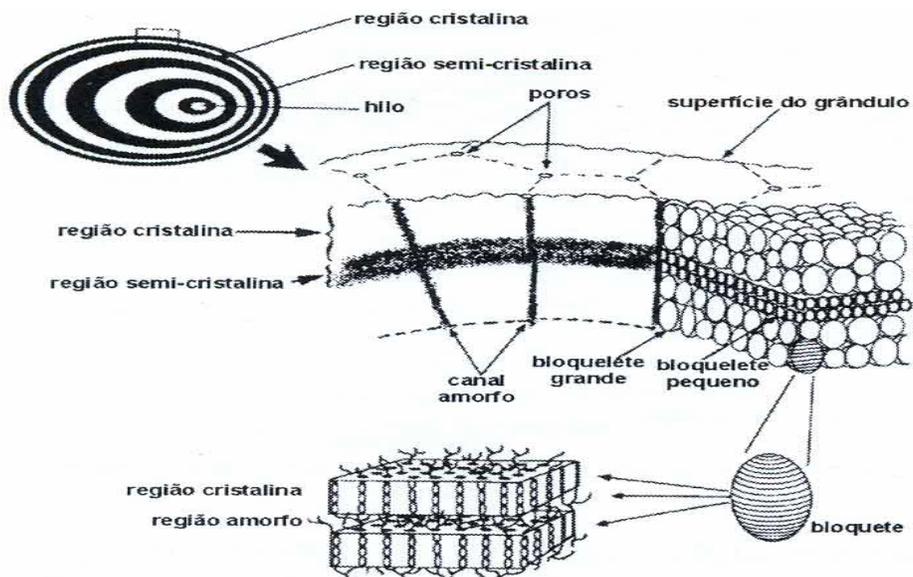


Figura 3 - Estrutura do grânulo segundo Gallant et al (1997).

Jenkins et al (1993) sugere que as cadeias de amilopectinas dentro do grânulo estejam radialmente dispostas com o grupo não redutor em direção à superfície, e estas são organizadas em espaços de 9 nm alternando estruturas cristalinas e amorfas, como mostra a Figura 4.

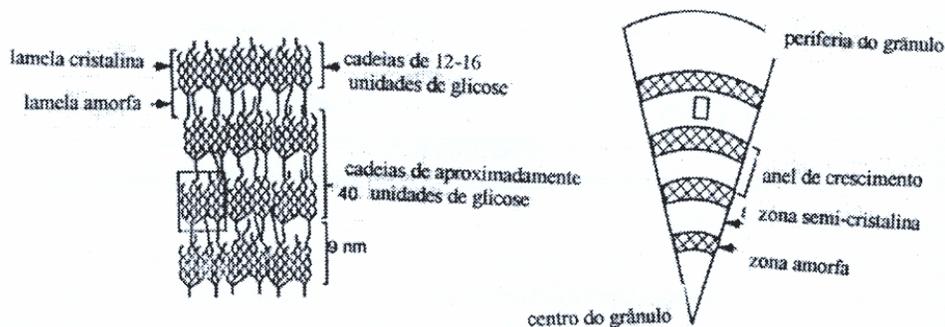


Figura 4 - Organização molecular das amilopectinas segundo Smith et al (1997).

2.3 Propriedades dos amidos

Segundo Mestres (1996), as propriedades funcionais e nutricionais do amido são em grande parte devido a estado físico no alimento, que muda durante o preparo onde o amido passa por diferentes estados físicos em função da sua estrutura e propriedades funcionais. A hidratação dos grânulos ocorre pela absorção de água que produz um intumescimento do grânulo onde a qualidade de um alimento está freqüentemente associada com a retenção de água pelos grânulos de amido expandidos. Quando a temperatura de uma suspensão de amido supera o limite de gelatinização, as pontes de hidrogênio são rompidas, as moléculas de água se ligam aos grupos hidroxilas liberados e os grânulos continuam expandindo (RICKARD et al.,1991). A consequência direta do intumescimento é o aumento na solubilidade, claridade e viscosidade da pasta de amido. O amido de milho apresenta inchamento limitado que ocorre em dois estágios e isto sugere dois tipos de forças envolvidas nas interações entre as cadeias poliméricas que relaxam a diferentes temperaturas. Féculas como a de mandioca e batata apresentam grande inchamento a temperaturas mais baixas, o que indica interações mais fracas e uniformes. A solubilidade e o poder de inchamento apresentam-se correlacionados (LEACH et al., 1959), e fica evidente a não ocorrência de ligações covalentes entre as macromoléculas nos grânulos de amidos.

O aquecimento de suspensões de amido em excesso de água causa uma transição irreversível denominada gelatinização, que pode ser caracterizada por uma endoterma obtida através de calorimetria diferencial de varredura (DSC), pela perda de birrefringência, observada usando-se microscopia de luz polarizada (perda da cruz de malta) e pelo desaparecimento da cristalinidade evidenciada pela difração de raios-X (GARCIA et al., 1997). A região amorfa do grânulo de amido hidrata-se inicialmente, pois é mais hábil ao tratamento térmico que a região cristalina e como a gelatinização se propaga por toda a região do grânulo, a consequência é a desestruturação da região cristalina, favorecendo a desorganização do grânulo, solubilizando-o. O grau de hidratação está relacionado com o poder de inchamento do grânulo de amido, influenciado pela associação molecular e pela composição química, sendo maior em féculas que nos amidos de cereais e muito mais baixa nos amidos com elevados teores de amilose.

Segundo Rickard et al. (1991), a quantidade de energia requerida para a gelatinização depende do grânulo de amido considerado e ocorre em faixa de temperatura a um intervalo de 5 a 15°C. Verifica-se por meio do DSC que os picos endotérmicos que são indicativos de fusão ocorrem acima de 65°C e que a entalpia de gelatinização para amidos nativos de cereais e tuberosas é de 15 J/g (MESTRES, 1996).

As féculas de mandioca têm temperaturas de gelatinização mais baixas que os amidos de cereais e apresentam géis mais fracos, pouco consistentes, mas muito mais viscosos e translúcidos, com indicação de aplicação industrial diferenciada em relação aos géis de cereais que são pouco viscosos, opacos e consistentes. A Tabela 2 mostra características de pastas de amidos nativos.

Tabela 1. Características de pasta de alguns amidos nativos

Características	Batata	Mandioca	Milho	Trigo
Sabor	Suave	Suave	Forte	Forte
Viscosidade	Muito alta	Média alta	Média	Baixa
Textura	Longa	Longa	Curta	Curta
Transparência	Muito clara	Clara	Opaca	Opaca
Taxa de retrogradação	Baixa	Baixa	Alta	Alta

Fonte: Adaptado de Alexander (1995)

Além do tratamento térmico de suspensões aquosas de amido para produzir a solubilização dos grânulos, solvente como o dimetilsulfóxido (DMSO) também é utilizado. À temperatura ambiente, tratamento com soluções de NaOH ou KOH levam à completa solubilização dos grânulos (JANE et al., 1999).

Segundo Lin e Czuchajowska (1998), os fosfolipídios ligados ao amido diminuem a retrogradação da amilopectina e a sua remoção por desengorduramento das amostras torna o grupo hidroxila das unidades de glicose disponível para outras ligações hidrogênio, resultando num aumento da retrogradação.

Os amidos exibem comportamento viscográfico único frente à mudança de temperatura, concentração da pasta e taxa de deformação aplicada (TESTER e MORRISON, 1990). Isto pode ser medido através de aparelhos analíticos denominados

viscoamilógrafos da empresa Brabender mais tradicional, e ainda mais recente o RVA (*Rapid Visco-Analyzer*) que por ser mais rápido tem sido intensamente utilizado. A forma de uma curva produzida por um viscoamilógrafo é o reflexo do processo que ocorre durante o período de gelatinização de uma amostra de amido. A altura do pico para uma dada concentração reflete a característica do grânulo intumescer com absorção de água até o seu colapso. Os amidos que são capazes de intumescer a um alto nível apresentam baixa resistência de ruptura no aquecimento e também exibe uma viscosidade significativamente decrescente após atingir um valor máximo. A forma da curva do pico é de qualquer forma influenciada pela concentração inicial de amido em suspensão na amostra. O aumento na viscosidade durante o período de resfriamento indica uma tendência dos vários constituintes presentes na pasta gelatinizada tais como grânulos inchados, fragmentos de grânulos inchados, colóides e biopolímeros dispersos, de associarem-se ou retrogradarem-se enquanto a temperatura decresce.

Zeng et al. (1997) utilizaram o RVA com modificações no tempo para verificar variações nos fenômenos de gelatinização, empastamento e gelação de amido de diferentes clones de trigo.

Quando amidos são aquecidos em excesso de água, a estrutura cristalina se rompe e as moléculas de água ligam-se às hidroxilas das amiloses e amilopectinas através de pontes de hidrogênio, causando a ruptura e seqüente solubilidade do amido. O amido de batata tem alto poder de inchamento e solubilidade em relação ao amido de trigo, por exemplo, e isto é devido à presença de grupos fosfato ligados covalentemente a amilopectinas (CRAIG et al., 1989). A presença de fosfato e fosfolipídios contribuem para alta viscosidade, alta transparência, capacidade de retenção de água e estabilidade a ciclo de congelamento. Os fosfolipídios ligam-se as amiloses formando complexos e com as cadeias maiores de amilopectinas resultam em uma limitada capacidade de inchamento com água (MORRISON et al., 1993). As diferenças de comportamento de inchamento e solubilidade dependem do cultivar e da origem botânica do amido, pois estão diretamente relacionadas ao conteúdo de lipídeos, fósforo e organização do grânulo segundo Tester e Morrison (1990). Uma solução de amido é uma mistura de grânulos inchados e grânulos fragmentados juntamente com dispersões coloidais e dextrinas originadas dos grânulos dissolvidos. Esta mistura de grânulos inchados e fragmentados dependem da origem botânica do amido,

conteúdo de água, temperatura e agitação durante o aquecimento (SINGH et al., 2003). Quando uma suspensão aquosa de amido é aquecida acima de um certo limite, as ligações fracas das regiões amorfas se dissociam ocorrendo expansão tangencial e uma hidratação que continuamente aumenta formando uma estrutura contínua cujas miscelas são unidas. Os grânulos então apresentam uma expansão que é irreversível e sem qualquer organização estrutural. Continuando a expansão, a amilose é lixiviada para a fase aquosa entre os grânulos, no que resulta um aumento substancial da viscosidade (BILIADERIS, 1991).

2.4 Características dos amidos de mandioca

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de mandioca com mais de 23 milhões de toneladas em 2002. Cerca de 36% da produção nacional provém da região Nordeste que, em sua maioria o consome de maneira *in natura* (IBGE, 2003).

Um teor mínimo de amido encontrado na raiz é de 12% e máximo de 33%, com média de 22 a 31%. Os outros constituintes são a celulose (cerca de 2%), proteínas (3%), matérias graxas, minerais e carboidratos solúveis e insolúveis. Raízes novas, com menos de nove meses, contêm alta umidade e baixos teores de amido. Raízes com mais de vinte e quatro meses são fibrosas e de difícil desintegração para a obtenção do amido, além de conter pouco amido. (SHIPMAN, 1965). Moorthy (2002) estudou cinco variedades de mandioca e verificou que o rendimento de amido em raízes de mandioca era de 22%. A forma dos grânulos de amido da mandioca pode ser truncada, oval, redonda com partes côncavo-convexo (FRANCO et al., 2001), onde o tamanho dos grânulos varia entre 3-32 μm (DEFLOOR et al., 1998), 5,4-35,1 μm até 8,1-48,6 μm , dependendo da variedade (MOORTHY, 2002). Charles et al. (2005) encontrou valores médios de tamanhos de grânulos entre 13-17,2 μm para cinco variedades de amido de mandioca, onde a quantidade de amilose estava entre 16-22,5%. Silva (2004) analisou 7 variedades de mandioca e encontrou valores de 17,2-19,7% de amilose.

2.5 Características dos amidos de batata-doce

Cerca de 90% da produção mundial da batata doce provêm da Ásia e apenas 2 % de países industrializados como Estados Unidos e Japão (CEREDA, 2001b). A cultura de batata doce ao longo do tempo tem sido cultivada de forma empírica pelas famílias rurais, em conjunto com diversas outras culturas, visando à alimentação da família, principalmente na primeira refeição diária, utilizada na forma de raízes cozidas, assadas ou fritas. Com o crescente êxodo rural, grande parte do consumo de batata doce foi substituído pelo pão e por hortaliças de preparo mais fácil e de maior atratividade como batata, cenoura e tomate, que eram hortaliças anteriormente pouco consumidas pela família rural por serem de difícil cultivo no sistema de produção em hortas domésticas (SILVA et al., 2004). A produção brasileira de batata doce teve um forte declínio nas últimas décadas, porém o índice de produtividade tem sido crescente nos últimos anos, sendo ainda a 6^o mais cultivada no país. Embora bem disseminada no país, está mais presente na região Sul, com 55% da produção nacional (CEREDA, 2001b).

O investimento na cultura de batata doce no Brasil é escasso, e o principal argumento contrário ao investimento em tecnologia é que a lucratividade da cultura é baixa. Isso decorre do pequeno volume individual de produção, onde, os produtores tendem a plantar a batata doce como cultura marginal, desse modo o resultado é um produto de péssima qualidade, que sofre grandes restrições no momento da comercialização, tanto por parte dos atacadistas que tendem a reduzir o preço, quanto por parte do consumidor que refuga boa parte do produto exposto à venda (SILVA et al., 2004)

As formas dos grânulos de amido da batata-doce podem ser poligonais, ovais ou redondas, com diâmetro que varia entre 10 e 25 μm , com média de 18% de amilose (TAKEDA et. al., 1986). Zhang e Oates (1999) encontraram de 10 a 14,8% de amido em seis variedades de batata doce, com médias entre 10 e 12,4 μm de diâmetro, nas formas redonda e oval. O grau de polimerização da amilose da batata doce varia de 3400 a 4400 (MOORTHY, 2002).

2.6 Características dos amidos de mandioquinha salsa

A mandioquinha salsa, também conhecida por batata-baroa ou batata-salsa é originária da região andina da América do Sul, compreendida pela Venezuela, Colômbia, Equador, Peru e Bolívia. No Brasil é cultivada principalmente na região Centro-Sul, onde as condições climáticas são similares às do seu local de origem (SANTOS, 1997). Dependendo da variedade, as raízes podem apresentar coloração branca, creme, amarela ou roxa, segundo Hodge (1959) citado por Casali e Sedyama (1997). Seu cultivo é caracterizado por pequenas áreas, pouco uso de insumos e mão-de-obra familiar (CASALI e SEDIYAMA, 1997), com boa tolerância a doenças e pragas, sendo raros os relatos de perdas severas (HENZ, 2002). No Brasil a produção é quase exclusivamente, para o consumo *in natura*, com exceção de pequena produção de purês desidratados usados na fabricação de sopas instantâneas (PEREIRA e SANTOS, 1997), possui altos teores de cálcio, ferro, fósforo e vitaminas do complexo B (CEREDA, 2001b). Um fator determinante de seu uso em dietas especiais são as características de seu amido que contém amilose em torno de 23%, grânulos arredondados variando de 5 a 27 μ m, difícil retrogradação e sinérese, fatores que contribuem para sua digestibilidade, que são indicadas a crianças idosos e convalescentes (KIBUUKA e MAZZARI, 1981).

O rendimento médio encontrado na raiz de mandioquinha salsa é cerca de 15% de fécula, onde a composição pode chegar a 90% de amido e quantidades menores de lipídeos, matéria graxa, fibra e cinzas, onde os grânulos apresentam forma elipsóide e truncada (FRANCO et al.,2001), e diâmetro entre 12,4-17,2 μ m (VIEIRA, 2004).

2.7 Amidos modificados

Os amidos modificados são utilizados em diversos segmentos: alimentício, papelero, têxtil, mineração, cosmético, químico entre outros. Uma série de

modificações são permitidas nos amidos devido à disponibilidade de um grande número de radicais hidroxílicos em suas moléculas, os quais podem reagir de diferentes formas com diferentes reagentes (CEREDA, 2001a). Os amidos modificados foram desenvolvidos para suprir uma ou mais ausências e/ou deficiências de suas propriedades e assim expandir a utilização do amido nas indústrias. O amido pode ser modificado por reações físicas, enzimáticas e químicas com introdução de grupos químicos substituintes na molécula do amido, onde a estrutura química de pelo menos uma unidade de D-glicose é alterada. (RUTENBERG e SOLAREK, 1984). Para BeMiller (1997) cada amido é único, com características próprias que quando compreendidas podem ser modificadas ou ainda, outras fontes de amido podem ser pesquisadas, visto que apenas uma pequena parte é amplamente estudada. O mesmo amido pode sofrer combinações de tratamentos com a finalidade de obter 2 ou mais propriedades desejadas.

Na indústria alimentícia, os amidos derivados de acetatos, acetilados, oxidados, ácido modificados, fosfatados, pré-gelatinizados, ou com ligações cruzadas são largamente utilizados para produção de sorvetes, sobremesas, macarrões instantâneos, balas, sopas, molhos etc (FRANCO et al.,2001).

2.8 Amidos modificados catiônicos

Os amidos podem ser modificados através de reações químicas que introduzem ou substituem os grupos funcionais da molécula de glicose. Através de reações químicas é possível obter amidos catiônicos que são caracterizados por possuírem carga positiva. Reagentes contendo grupos amino, imino, amônio, sulfato e fosfato são utilizados para cationizar o amido, sendo os aminos terciários e os quaternários de amônio os mais utilizados (SOLAREK, 1986).

Radosta, et. al. (2004) utilizaram 4 diferentes métodos para derivatização dos amidos com o reagente cloreto de 2,3 epoxipropiltrimetilamônio: processo úmido com adição de Na_2SO_4 (para inibir a absorção de água), processo úmido sem adição de Na_2SO_4 , processo de extrusão e semi-seco. Observaram produtos de baixo grau de substituição (de 0,03 a 0,12) e concluíram que cada processo aplicado provocava modificações na estrutura

molecular e nas suas propriedades funcionais. No processo onde os grânulos ficaram em suspensão aquosa, as modificações foram mínimas, de modo que o comportamento do amido derivatizado é muito semelhante ao amido natural. Nas reações onde os amidos são gelatinizados, a desestruturação dos grânulos modificou completamente o comportamento de intumescimento, solubilidade, viscosidade e composição molar. Nos processos de extrusão e tratamento semi-seco ocorreram ligações cruzadas entre os biopolímeros sendo caracterizados por maior viscosidade do gel em relação ao amido nativo.

Segundo Wilke e Mischnick (1997), o reagente cloreto de 2,3 epoxipropiltrimetilamônio substitui preferencialmente a hidroxila da posição 2 seguida da 3 e da 6, quando monosubstituídos devido a maior acidez da hidroxila do carbono 2, vizinho do centro anomérico. Quando ocorrem 2 substituições, as preferências são para as posições $2,3 > 2,6 > 3,6$ independentemente se os grânulos estão intactos (heterogêneo), ou no estado de pasta (homogêneo).

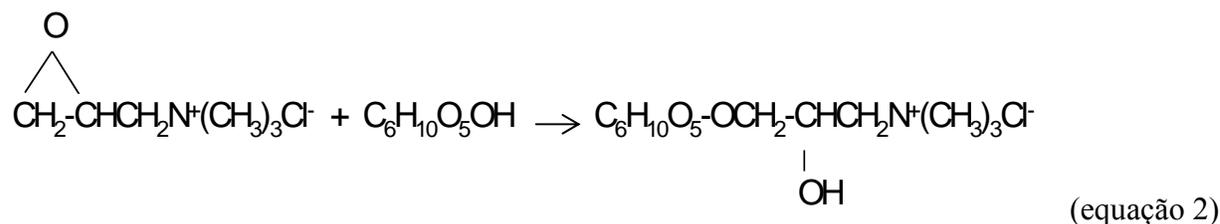
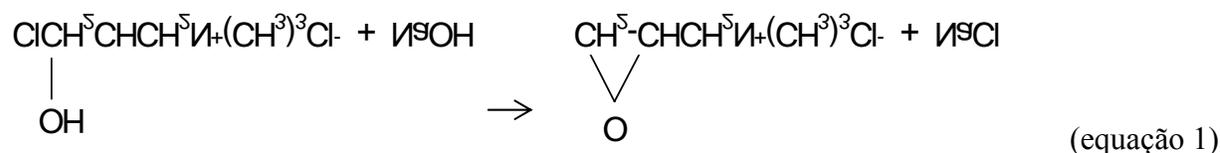
Hellwig et al. (1992) cationizaram o amido pelo processo seco e verificaram que resíduos dos reagentes utilizados encontravam-se presentes na amostra. Vihervaara et al. (1990) cationizaram amido de batata por três processos: em meio aquoso, em solvente etanólico e por via seca. Por análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM) observaram que as formas dos grânulos não eram alteradas pelo processo de cationização, com exceção do amido modificado em meio aquoso, que apresentou um ligeiro intumescimento. Nos amidos modificados por via seca e em meio etanólico, foram observadas ainda, pequenas partículas nas superfícies dos grânulos, que eram originados de resíduos remanescentes dos reagentes utilizados para a reação química. Por espectroscopia de elétrons para análises químicas, verificaram que havia uma quantidade maior de átomos de cloro nas amostras modificadas em meio etanólico e seco. Para a indústria de papel quantidades mínimas de cloro são desejáveis, visto que esforços são feitos a fim de minimizar este componente em seus produtos (VIHERVAARA et. al., 1990). Radosta et. al (2004) não verificaram alterações físicas nos grânulos de amido modificados por processo úmido, ao contrário dos processos semi-seco, extrusado e pasta onde os grânulos foram significativamente danificados.

Amidos catiônicos para serem utilizados como aditivos em indústrias, são preparados a partir de reações com compostos químicos de baixo custo e alto rendimento

de processo. Um reagente de larga utilização é o cloreto de 3-cloro 2-hidroxiopropiltrimetilamônio comercializado pelos nomes de QUAT 188 (Dow Chemical Company) e o QUAB 188 (Degussa-Huls, AG). Este polímero contém um nitrogênio quaternário que o torna carregado positivamente independentemente do pH do meio. Ao reagir com as unidades de glicose que compõem os biopolímeros amilose e amilopectina do amido, fixam-se preferencialmente no carbono da posição 6 da molécula, provavelmente devido à estrutura molecular que disponibiliza o grupo OH mais facilmente conforme a equação 2 (SOLAREK, 1986).

HEINZE et al. (2004) prepararam amidos catiônicos utilizando o reagente cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio e verificaram através de análises de ressonância magnética (^{13}C -NMR) que nas diferentes amostras o grupo funcional preponderava na posição do carbono 2. Verificaram o mesmo comportamento em amostras de amidos de batata, milho, trigo e em diferentes graus de substituição.

A reação de derivatização ocorre em meio aquoso, com pH elevado, o monômero cloreto de 3-cloro 2-hidroxiopropiltrimetilamônio toma a forma de um epóxido liberando um cloro e um hidrogênio e passa a ser cloreto de 2,3 epoxipropiltrimetilamônio (equação 1). Esta última forma também é disponível no mercado com o nome de QUAT 151 (Dow Chemical Company), que em presença do amido, o torna catiônico (equação 2).



A utilização de hidróxido de sódio é necessária para ocorrer à reação de epoxidação e também favorecer o inchamento dos grânulos do amido e deste modo permitir

o acesso do monômero ao seu interior e ocorrer a complexação com as amiloses e amilopectinas. O hidróxido de sódio provoca a gelatinização dos amidos ao romper as ligações de hidrogênio que organizam entre si as amiloses e amilopectinas e sua ação deve ser controlada para não provocar alterações nos grânulos. Para isso, utiliza-se o sulfato de sódio que promove a solvatação do hidróxido de sódio e desta maneira controla a absorção de água dos grânulos e sua conseqüente ruptura. Outro composto que também inibe o intumescimento dos grânulos é o etanol (HEINZE et al., 2004).

A estrutura do grânulo de amido apresenta regiões amorfas, onde se concentram as amiloses e regiões cristalinas onde as amilopectinas são originadas em duplas hélices formando camadas que se alternam às camadas amorfas. Quando os grânulos estão intumescidos devido à absorção de água com o aumento da temperatura abaixo da temperatura de gelatinização, os monômeros acessam o seu interior e preferencialmente se ligam as amiloses que estão pouco organizadas (HUBER e BeMILLER, 2001).

Pal et al. (2005) estudaram os efeitos dos amidos catiônicos na produção de flocos para aplicação em águas residuárias com diferentes concentrações de sílica. Na síntese do amido modificado utilizaram o cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio e nos ensaios com *jar test* (equipamento que determina a melhor dosagem de reagentes) comparam o desempenho com outros coagulantes, observando o melhor desempenho para o amido catiônico com um DS de aproximadamente 0,06. Metais pesados também são removidos com aplicação de amidos catiônicos que adsorvem principalmente o mercúrio, cobre, zinco entre outros conforme estudos de Khalil e Farag (1998).

2.9 Aplicação dos amidos catiônicos na fabricação de papel

A madeira, principal matéria-prima na fabricação de papel consiste em aproximadamente 50% de celulose, 25% de lignina, 20% de hemiceluloses e pequenas quantidades de proteína, resina, matéria graxa e cinzas. O papel pode ser feito diretamente das fibras de madeira natural ou de fibras que foram tratadas quimicamente com a finalidade de remover a lignina e outros componentes solúveis. Quando feita com madeira sem tratamento, a mesma é moída em pequenas partes fibrosas, resultando em papel de baixa resistência

mecânica devido à interferência de componentes que dificultam o entrelaçamento das fibras. No processo químico, conhecido por polpação química, vários produtos químicos são utilizados para suavizar e remover os elementos indesejáveis, permitindo que as fibras fiquem livres e com a adição de cargas e aditivos é possível fazer com que ocorra uma forte ligação fibra-fibra, resultando em propriedades físico mecânicas adequadas (MENTZER, 1984).

Os amidos catiônicos são importantes derivados comerciais utilizados em grandes quantidades na fabricação de papel. É utilizado como aditivo no *wet end* (acabamento) para retenção de fibras, para melhorar a drenagem e aumentar as resistências das folhas formadas e na colagem superficial para dificultar a penetração de líquidos e aumentar a opacidade das folhas formadas (PIRES et al., 1988; LEE et. al., 2002).

As fibras celulósicas em suspensão aquosa possuem carga negativa devido aos grupos ionizados e lignina residual presentes na superfície das mesmas. A principal matéria prima para a produção de papel é a fibra celulósica e durante o processamento, se não forem utilizados aditivos e tratamentos adequados, o produto final terá baixa resistências física. Desse modo, durante o processo, são realizados tratamentos como a refinação, onde a pasta celulósica passa através de discos com a finalidade da fibrilação: romper a parede celular e expor a camada interna que aumenta a superfície de área disponível e facilita o entrelaçamento entre as fibras e a utilização de diversos aditivos, como os amidos catiônicos (NACHTERGAELE, 1989; FRANCO et al., 2001).

Diferentes benefícios podem ser obtidos dependendo do tipo e da quantidade de amido utilizado, do grau de substituição, e da etapa do processo de fabricação em que o mesmo é adicionado.

Os principais benefícios do uso de amido catiônico na fabricação de papel segundo Nachtergaele (1989) são:

- melhoria da resistência mecânica;
- melhor retenção de finos;
- maior velocidade na drenagem e
- redução da poluição da água utilizada no processo, pois a proporção

de água removida das folhas formadas nas telas das máquinas de papel é um dos pontos principais da produtividade no processo (MAHER e CREMER, 1986).

Tais benefícios são devidos às cargas aniônicas das fibras presentes na suspensão, desse modo, com a adição do amido catiônico, além de pontes de hidrogênio, inúmeras ligações novas são formadas. Dependendo da quantidade de amido adicionada, da força da carga catiônica e da força de cisalhamento, diferentes resultados podem ser obtidos: as ligações extras podem resultar em melhor resistência mecânica; os finos e o enchimento são retidos com melhor eficiência, resultando em menores níveis de DBO e DQO nas águas residuais; a drenagem é melhorada pela mudança do tamanho dos flocos, pois quando são formados flocos maiores, a água é removida mais rapidamente.

O uso do amido catiônico na fabricação de papel no processo de *wet end* requer uma total gelatinização deste para uma melhor performance, caso contrário poderá formar falhas durante o processo de prensagem, resultando em baixa resistência e retenção do amido. Amidos parcialmente gelatinizados ou não gelatinizados, quando utilizados na colagem superficial podem causar problemas devido à rejeição dos grânulos intumescidos no início da prensa (MAHER e CREMER, 1986).

Alinec et al. (1990) realizaram testes de resistência à tração e de opacidade em folhas de papel com amido catiônico e observaram que tais propriedades aumentaram significativamente com a adição deste aditivo. Lee et al. (2002) compararam o amido catiônico com o oxidado aplicados em papéis e verificaram que propriedades como opacidade, brilho da folha e de impressão, retenção de amido nas folhas e diminuição dos níveis de DQO foram superiores para o amido catiônico em relação ao oxidado que possui característica aniônica.

Khalil e Aly (2001) avaliaram amidos catiônicos derivados de grupos amino primário, secundário, terciário e de amônio quaternário quanto à eficiência de floculação e verificaram que o amido proveniente da reação com o quaternário de amônio foi o que obteve o melhor resultado, pois demandou uma quantidade menor de aplicação do que os outros flocculantes. Isto é devido ao caráter básico que decresce na seguinte ordem: quaternário > terciário > secundário > primário.

Segundo Marton (1996), a atração que ocorre entre as superfícies das fibras celulósicas e as cadeias poliméricas de amilose e/ou amilopectinas modificadas leva a ocorrência do fenômeno da adsorção, que resulta em uma retenção muito maior do que os 40% que o amido nativo consegue reter. Isto é devido à presença de cargas elétricas que aumentam

este fenômeno devido às forças eletrostáticas representadas por estas cargas de modo que a retenção aumenta consideravelmente dando os desejáveis ganhos de qualidade ao papel produzido. Os amidos catiônicos aplicados na indústria de fabricação de papel apresentam propriedades importantes devido a esta resposta de qualidade ao produto a baixos custos de produção, de modo que a reação de adsorção tem sido estudada (VAN de STEEG, et al., 1993), buscando elucidar os seus mecanismos de ação.

Marton e Marton (1976) observaram que os amidos catiônicos são adsorvidos preferencialmente pelas fibras celulósicas finas e que a adsorção aumenta com o aumento das cargas negativas presentes nas fibras. Em outro trabalho Marton (1980) verificou que esta alta afinidade seria devido à grande área específica destas fibras.

Van de Steeg et al., (1993) verificaram que ocorria uma adsorção preferencial pelas amiloses (comparada com a amilopectina) quando celulosas microcristalinas foram tratadas com amido catiônico. Relataram que provavelmente a preferência tivesse sido devido à estrutura linear das amiloses e ao seu baixo peso molecular.

Shirazi et al. (2005) investigaram a adsorção de amiloses e amilopectinas em polpas de fibras celulósicas da indústria de fabricação de papel. que continha ainda resíduos de ligninas e hemiceluloses. Utilizando o modelo de adsorção de Langmuir no qual verificaram ter boa representatividade para este tipo de reação, constataram que a capacidade máxima de adsorção ficou em 20 mg de amido catiônico (DS de 0,030) por grama de polpa. Verificaram ainda que a amilose foi preferencialmente adsorvida e propuseram um modelo explicando que num primeiro momento, amiloses e amilopectinas formaram aglomerados sobre a superfície da celulose que vão se ajustando por desorção e que as amiloses (em maior proporção) e amilopectinas se acomodaram como um filme. Os amidos catiônicos atuam também adsorvendo e fazendo ligações de cargas inorgânicas, tais como carbonato de cálcio, caulim, argila e outros, com as fibras celulósicas, aumentando a carga de material sobre a superfície do papel caracterizando-o para aplicações mais específicas. Yan et al. (2005) realizaram estudos visando aumentar as propriedades de resistência das folhas fabricadas e verificaram um aumento de 15% ao utilizar amido catiônico com argila modificada, em relação à aplicação com amido natural. A argila foi modificada adicionando 5% de amido com diâmetro médio de 0,01 mm.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado nos Laboratórios de Pesquisas do CERAT – Centro de Raízes e Amidos Tropicais-UNESP, e no Laboratório de Celulose e Papel do Departamento de Recursos Florestais, da Faculdade de Ciências Agrônômicas, localizados na Fazenda Experimental Lageado, Unesp, campus de Botucatu –SP.

O amido de mandioca (*Manihot esculenta* C.) foi cedido pela Indústria Flor de Lótus (Cândido Mota – SP), os amidos de batata doce e mandioquinha salsa foram extraídos no Laboratório de Processamento de Matérias Primas do CERAT, a amostra de amido catiônico de milho, nome comercial de Chargemaster, foi cedida pela empresa GPC – Grain Processing Corporation – EUA, e o amido catiônico de mandioca cedido pela Cooperativa Agroindustrial LAR (Medianeira - PR).

O reagente cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropil-trimetilamônio (Quab 188), (P.M =188, 69% dos monômeros ativos, densidade = 1,1751 g/cm³), foi cedido pela empresa Degussa Brasil Ltda. (Americana – SP). A celulose branqueada utilizada (fibra curta de eucalipto) foi obtida a partir de estoque excedente originário da Cia. Suzano de Papel e Celulose (Suzano – SP).

3.1 Extração dos amidos de batata doce e mandioquinha salsa

As raízes tuberosas foram colhidas no Campo Experimental do CERAT e levadas ao Laboratório de Processamento onde foram lavadas em água corrente com a utilização de escova de cerdas macias para a remoção de impurezas, descascadas e cortadas em pedaços menores. Em seguida foram colocadas em liquidificador industrial de aço inox com capacidade para 20 litros, adicionado água potável na proporção de 1:1 durante 5 minutos em velocidade máxima. Em seguida a suspensão obtida foi passada em peneira de aço inox com malha de 0,177 mm de abertura. A suspensão de amido foi estocada em câmara fria a 5°C por 12 horas para decantação. O sobrenadante foi descartado e o amido obtido foi lavado com água destilada e passado por peneira de aço inox com malha de 0,045 mm e recolocado na câmara fria. O processo foi repetido e na seqüência o amido foi distribuído em bandejas em camadas finas e secadas em estufas com circulação de ar a 35°C por 4 dias.

3.2 Caracterização das matérias primas

3.2.1 Umidade

Para determinação do teor de umidade pesou-se cerca de 3,0 g de cada amostra em balança analítica em cadinhos previamente tarados a 105°C até peso constante (AOAC, 1975).

3.2.2 Nitrogênio

O teor de nitrogênio na amostra de amido foi determinado segundo método de Kjeldhal, de acordo com a metodologia da AOAC (1975).

3.2.3 Cinzas

O teor de cinzas foi determinado após calcinação em mufla à temperatura de 550°C por 2 horas segundo o Instituto Adolfo Lutz (1985).

3.2.4 Amido

Foi determinado pelo método de hidrólise enzimática segundo metodologia ISO 6647 (ISO, 1987). Após a hidrólise total do amido, o teor de açúcar redutor foi determinado pelo método de Somogy, adaptado por Nelson (1944). A partir desta concentração, calculou-se o teor de amido utilizando o fator de 0,9.

3.2.5 Amilose

O teor de amilose no amido foi determinado segundo o método descrito pela ISO 6647 (ISO, 1987).

Cerca de 150 mg de amostra foi pesada em erlenmeyer de 50 mL com 1 mL de etanol a 95% e 9 mL de NaOH 1 mol/L. Foi levado ao banho maria fervente por 10 minutos. Depois que a amostra atingiu a temperatura ambiente, este foi transferido para um balão volumétrico de 100 mL, o volume foi completado com água destilada e agitado vigorosamente. Uma alíquota de 18 mL foi transferido para um tubo de ensaio de 50 mL que já continha 2 mL de NaOH 0,09 N. Após agitação, foram transferidos 5 mL da amostra do tubo de ensaio para um balão volumétrico de 100 mL que já continha 50 mL de água e 1 mL de ácido acético 1 mol/L, foi adicionado 2 mL de iodo e o volume completado para 100 mL. O balão foi acomodado em ambiente na ausência de luz, e após 20 minutos, foi realizado a leitura em espectrofotômetro a 620 nm.

3.3 Planejamento Experimental

O planejamento experimental considerou como variáveis independentes: i] tempo da reação; ii] relação molar entre hidróxido de sódio e monômero adicionado. A temperatura foi constante de 50°C. A variável dependente foi a concentração de nitrogênio na amostra que permitiu calcular o grau de substituição (DS), conforme item 3.5.1 dos Materiais e Métodos e o rendimento percentual da reação (%RE), conforme item 3.5.2 dos Materiais e Métodos.

Os experimentos com as amostras de mandioca, batata doce e mandioquinha salsa do item 3.4 foram realizados a fim de definir os parâmetros tempo de reação e relação molar entre hidróxido de sódio e monômero para depois serem realizados os tratamentos com etanol a 50% e tratamento com água e posterior aplicação na formação de folhas de papéis.

3.4 Preparação das amostras de amidos catiônicos

A preparação das amostras de amidos catiônicos foram realizadas de acordo com Carr e Bagby (1981).

Em erlenmeyers com capacidade para 250 mL foram adicionados em cada um, diferentes quantidades de NaOH (1,2; 2,0; 2,8 e 3,6 g), 133 mL de água destilada e 50 g de Na₂SO₄ (0,352 moles). Após a completa dissolução do Na₂SO₄ e NaOH foram adicionados 81 g de amido (0,5 moles) em base seca e os erlenmeyer foram então acondicionados em banho maria com agitação constante em equipamento modelo MA 093 da marca Marconi em temperatura constante de 50°C. Após 5 minutos, a ainda sob agitação, foram acrescidos 5,8 mL do reagente cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio - Quab 188 (0,025 moles) lentamente durante 1 minuto. Em intervalos pré-definidos (0,5; 1; 2; 4; 6 e 24 horas) foram recolhidos 10 mL de amostra o pH foi ajustado para 6,5 com adição de HCl 3 N e as amostras foram tratadas com etanol a 25% até não reagir mais com BaCl₂ a 0,1 M. Nas Tabelas 2, 3 e 4 estão descritos as quantidades e os códigos das amostras produzidas.

Tabela 2. Concentração dos reagentes e respectivos códigos das amostras utilizadas para o preparo de amido catiônico de mandioca.

Ensaio	NaOH (g)	Na ₂ SO ₄ (g)	H ₂ O (ml)	Fécula (g)	Quab 188 (ml)	[NaOH]/[Quab 188]
M 01	1,2	50	133	81	5,8	1,2
M 02	2,0	50	133	81	5,8	2,0
M 03	2,8	50	133	81	5,8	2,8
M 04	3,6	50	133	81	5,8	3,6

Tabela 3. Concentração dos reagentes e respectivos códigos das amostras utilizadas para o preparo de amido catiônico de batata doce.

Ensaio	NaOH (g)	Na ₂ SO ₄ (g)	H ₂ O (ml)	Fécula (g)	Quab 188 (ml)	[NaOH]/[Quab 188]
BD 01	1,2	50	133	81	5,8	1,2
BD 02	2,0	50	133	81	5,8	2,0
BD 03	2,8	50	133	81	5,8	2,8
BD 04	3,6	50	133	81	5,8	3,6

Tabela 4. Concentração dos reagentes e respectivos códigos das amostras utilizadas para o preparo de amido catiônico de mandioquinha salsa.

Ensaio	NaOH (g)	Na ₂ SO ₄ (g)	H ₂ O (ml)	Fécula (g)	Quab 188 (ml)	[NaOH]/[Quab 188]
MS 01	1,2	50	133	81	5,8	1,2
MS 02	2,0	50	133	81	5,8	2,0
MS 03	2,8	50	133	81	5,8	2,8
MS 04	3,6	50	133	81	5,8	3,6

3.4.1 Tratamento com etanol a 25%

Após a reação de síntese, cada amostra foi submetida a seguidas etapas de centrifugação e ressuspensão da amostra do amido modificado com 200 mL de etanol a 25% (v/v) em equipamento Excelsa Baby II – modelo 206R por 5 minutos, até que o sobrenadante não apresentasse mais reação com BaCl_2 0,1 M. A seguir foi feita uma última ressuspensão do amido com etanol 95%(v/v), filtrado a vácuo em papel de filtro qualitativo e secos em estufa com circulação de ar a 35°C por 8 horas e estocadas.

3.4.2 Tratamento com etanol a 50%

A amostra foi submetida a um tratamento com etanol a 50% (v/v), de acordo com Manelius et al. (2000) com algumas modificações.

Alíquotas de 30 mL dos amidos modificados tiveram o pH ajustado para 6,5 com adição de HCl 3 N, em seguida 200 mL de etanol/água 50% (v/v) foram adicionados à amostra. Após seguidas centrifugações e ressuspensões, foi feito o teste no sobrenadante com BaCl_2 0,1 M, até as mesmas não apresentassem reações. As amostras foram então ressuspensas com 50 mL de etanol P.A. que após filtradas a vácuo foram secas em estufa com circulação de ar a 35°C por 8 horas e estocadas.

3.4.3 Tratamento com água

Semelhantemente ao critério de seleção adotado no item 3.3.2, as amostras foram sintetizadas com amidos de mandioca, batata doce e mandioquinha salsa e foram submetidas ao mesmo tratamento do item 3.3.2, porém com a modificação de substituir o etanol por água destilada em temperaturas de 35, 40 e 50°C.

3.5 Análises viscográficas das pastas de amido

Para a análise de viscosidade foi utilizado o aparelho *Rapid Visco Analyser* (RVA) série 4.0 da Newport Scientific e programa próprio *Thermocline for Windows*.

As amostras de fécula de mandioca, batata doce e mandioquinha salsa nativas e catiônicas foram pesadas na proporção de 2,5g/25 mL de água. Para o cálculo desta concentração foram realizadas correções na quantidade de amido a ser pesada e na quantidade de água a ser adicionada, segundo a tabela de correção fornecida pelo fabricante Newport Scientific, tendo como base um teor de umidade de 14% para se obter um peso seco de amido de 2,5 gramas. As suspensões de amido foram colocadas na célula de carga do aparelho RVA. O aparelho foi ajustado para tratar amostras segundo metodologia denominada standard 2 da Newport.

A Figura 5 mostra um exemplo de empastamento de amostra de amido utilizando o RVA com os seguintes parâmetros: temperatura de pasta, viscosidade máxima, retrogradação, quebra, viscosidade final e tempo para se atingir o pico de viscosidade máxima.

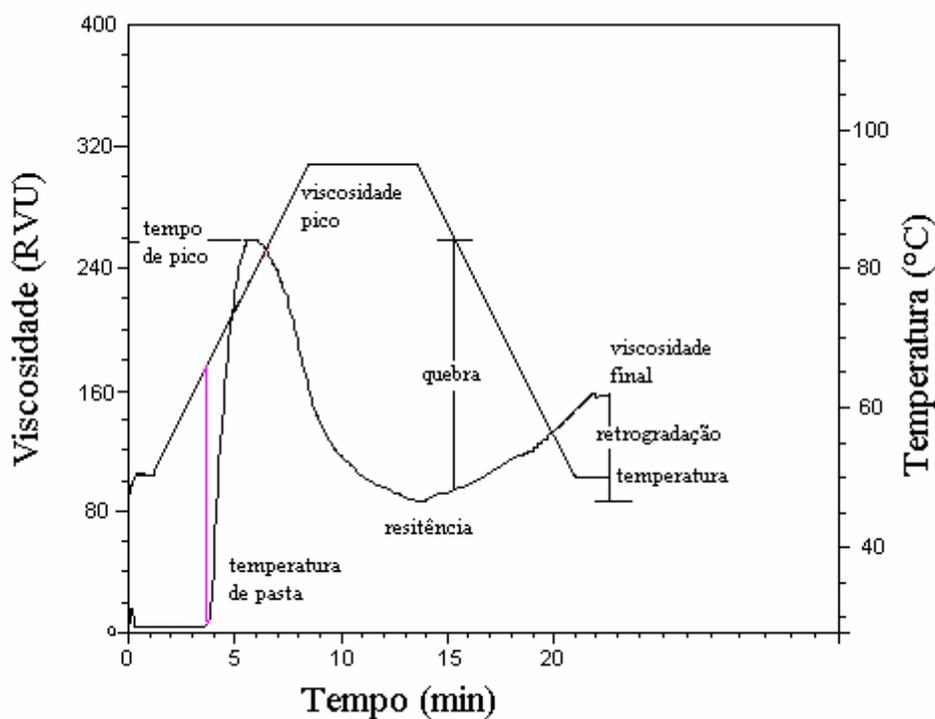


Figura 5. Viscoamilograma típico de uma amostra de amido de mandioca obtido no RVA.

3.6 Análises das amostras de amido catiônico

Após os tratamentos químicos, cada amostra de amido sintetizada foi analisada quanto à concentração de nitrogênio presente no amido resultante da ligação do monômero amônio quaternário. Esta concentração é utilizada para calcular o grau de substituição e rendimento do processo. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.6.1 Grau de substituição

Para determinar o grau de substituição (DS) nas moléculas de amido, foi utilizado a equação 3 (CARR e BAGBY, 1981):

$$DS = \frac{162(\%N)}{[1400 - 117(\%N)]} \quad (\text{Equação 3})$$

O valor do DS indica a quantidade média de grupamentos do monômero ligado em 100 unidades de glicose anidra dos biopolímeros correspondentes do grânulo.

3.6.2 Rendimento percentual

A Equação 4 foi empregada para calcular o rendimento percentual nas amostras dos amidos modificados (CARR e BAGBY, 1981):

$$(\%RE) = \frac{DS}{mol\ monômero/mol\ amido} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

A relação mol monômero/mol amido nos ensaios foi constante e igual a 0,05.

3.7 Preparo de solução de amidos catiônicos para aplicação em processo de formação de folha de papel

Para o preparo de solução dos amidos catiônicos foram utilizados as amostras selecionadas: M2, BD2 e MS2 com 6 horas de reação nos 3 tratamentos (etanol a 25%, etanol a 50% e água a 35°C. À concentração de 4% de sólidos em temperatura ambiente, as dispersões foram aquecidas a temperaturas de 90 – 95°C em constante agitação durante 20 minutos e resfriadas em temperatura ambiente (KUAN et al., 1988). Para efeito de padronização das amostras, estas foram preparadas e aplicadas em no máximo 24 horas.

3.8 Aplicação de diferentes quantidades de amido catiônico para formação de folhas de papel

Para a formação das folhas de papel, as polpas celulósicas foram refinadas em moinho Jokro Mühle marca Regmed mod. MJ-K6 a 150 rpm, utilizando o equivalente a 16 g de celulose seca por panela a uma consistência de 6% e a 4500 revoluções. Em seguida a polpa celulósica refinada de cada panela foi transferida para um desintegrador da marca Regmed a 300 rotações e transferida para um homogeneizador/desfibrador da marca Regmed a uma consistência de 0,2%, onde o amido catiônico M2, nas concentrações de 0; 1; 2; 4 e 6% foram adicionados e homogeneizados por 10 minutos em cada ensaio. Foram formadas cerca de 7 folhas de papel em cada ensaio em aparelho formador tipo Köthen Rapid, secadas em secador durante 10 minutos e acondicionadas em ambiente climatizado, nas condições de $50 \pm 2\%$ de umidade relativa e temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ (TAPPI T 402 om-93).

3.9 Análises físico-mecânicas nos corpos de prova formados com amido catiônico

Para as análises físico-mecânicas foram selecionadas as 5 melhores folhas, excluindo-se aquelas que apresentaram linhas ou marcas de água, dobras ou outras anomalias visíveis (BARROTI, 1988).

3.9.1 Permeância ao ar

A porosidade das folhas formadas foram medidas em equipamento Gurley marca Regmed mod. PGH-T, onde se mede o tempo, em segundos, necessário para que um volume de 300 cm³ passe através de uma determinada área do papel. Foram realizadas 2 medidas em cada folha de papel (TAPPI T 460 om-96).

3.9.2 Espessura

A espessura média de cada folha de papel foi determinada através de um micrômetro padronizado que possui dois discos planos e paralelos, entre os quais se colocou 5 folhas de papel a uma pressão constante onde foram realizadas 10 leituras em pontos selecionados casualmente por um medidor de espessura automático marca Regmed mod. ME 1000 (TAPPI T 220 sp-96).

3.9.3 Corte das folhas de papel

Para realizar os testes de resistências ao rasgo, arrebentamento e tração, as folhas foram cortadas como mostra a Figura 6.

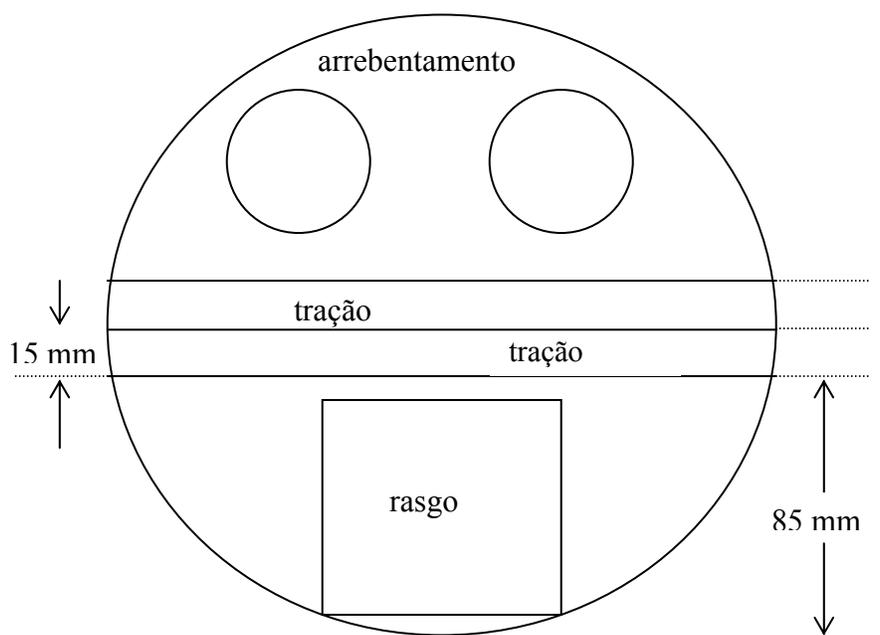


Figura 6. Esquema do corte das folhas de papel para os testes físicos-mecânicos.

Cada folha de papel com diâmetro de 20 cm foi dobrada ao meio e com guilhotina específica foram cortadas duas tiras de 15 mm de largura para o teste de tração, a metade de cada folha foi cortada em formato quadrangular em guilhotina específica para o teste de rasgo e na outra metade da folha foi realizado o teste de estouro.

3.9.4 Resistência e índice de rasgo

A resistência ao rasgo mede o trabalho necessário para que as folhas de papel se rasguem, a uma distância fixa, depois do rasgo ter sido iniciado por meio de uma faca adaptada a um aparelho tipo pêndulo Elmendorf marca Regmed mod. ED-1600, no qual os corpos-de-prova cortados na forma quadrangular (Figura 6) são presos entre duas garras. O

pêndulo é solto de forma a completar o rasgo iniciado, sendo o trabalho despendido nesta operação marcada em uma escala graduada fixada no próprio aparelho (TAPPI T 414 om-98). A força média necessária para rasgar uma só folha com a distância fixada é expressa segundo a equação 5 e o índice de rasgo foi determinado segundo a equação 6.

$$RR = \frac{16 \times L}{n} \times 9,81 \quad (\text{equação 5})$$

onde:

RR = resistência ao rasgo, mN;

L = média das leituras, gf;

n = número de folhas ensaiadas em conjunto.

$$IR = \frac{RR}{G} \quad (\text{equação 6})$$

onde:

IR = índice de rasgo, mN.m²/g

RR = resistência ao rasgo, mN

G = gramatura, g/m²

3.9.5 Resistência ao arrebentamento e índice de arrebentamento

A resistência ao arrebentamento foi determinada em equipamento Mullentester marca Regmed mod. MTA-1000P, na qual o corpo-de-prova foi preso rigidamente entre dois anéis concêntricos onde foi aplicada uma pressão uniformemente crescente, transmitida por um diafragma elástico de área circular, de modo que a pressão limite no momento de ruptura expressa em kPa representa a resistência ao arrebentamento. O índice de arrebentamento foi determinado pela equação 7 (TAPPI T 403 om-97).

$$IA = \frac{P}{G} \quad (\text{equação 7})$$

onde:

IA = índice de arrebetamento, kPa.m²/g

P = pressão média, kPa;

G = gramatura, g/m²

3.9.6 Resistência e índice de tração

Para a determinação da resistência à tração, submete-se o corpo de prova descrito e indicado na Figura 6, a um esforço de tração uniformemente crescente até sua ruptura. O equipamento utilizado foi um dinamômetro automático marca Regmed mod. DI-500. A resistência à tração foi calculada pela média das 10 tiras de papel provindas das 5 folhas segundo a equação 8 (TAPPI T 494 om-96).

$$RT = \frac{FM}{L} \quad (\text{equação 8})$$

onde:

RT = resistência à tração, kN/m

FM = força máxima, N

L = largura da tira, mm

O índice de tração foi calculado segundo a equação 9.

$$IT = \frac{RT \times 1000}{G} \quad (\text{equação 9})$$

onde:

IT = índice de tração, N.m/g

RT = resistência à tração, kN/m

G = gramatura, g/m²

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Composição química dos amidos

Ao contrário dos amidos de cereais, os amidos de raízes e tubérculos são caracterizados por possuírem baixas concentrações de constituintes como nitrogênio, cinzas entre outros. No sentido de verificar estas características, os teores de umidade, amido, amilose e nitrogênio das amostras de mandioca, batata doce e mandioquinha salsa nas amostras de amido foram analisados e estão expressos na Tabela 5.

Tabela 5. Composição química dos amidos de mandioca, batata doce e mandioquinha salsa dos amidos apresentando os valores médios e desvio padrão

Característica (%)	mandioca	batata doce	mandioquinha salsa
umidade	13,55±0,06	7,17±0,25	13,30±0,04
cinzas	0,22±0,04	0,38±0,06	0,11±0,01
amido	94,66±1,92	94,52±2,52	95,93±2,89
amilose	17,52±0,15	21,24±0,35	15,11±0,10
nitrogênio	0,02±0,0001	0,04±0,0005	0,01±0,0001

A umidade encontrada para os amidos variou entre 7,17% para a batata doce e 13,55% para a mandioca, valores que estão dentro do limite da legislação brasileira para a boa conservação dos amidos (BRASIL, 1978). Os teores de amido encontrados em peso seco nas amostras indicam que o método de extração em escala laboratorial foi adequado.

Os valores encontrados para cinzas variaram entre 0,11% para o amido de mandioquinha salsa e 0,38% para a batata doce. Peroni (2003) encontrou teores de cinzas entre 0,18% para a mandioquinha salsa e 0,21% para os amidos de mandioca e batata doce. Guerreiro (2002) cita teores de cinzas de 0,35% para o amido de batata doce e 0,04% para os amidos de mandioca e mandioquinha salsa. Vieira (2004) encontrou 0,21% de cinzas em amido de mandioquinha salsa e 0,30% para o amido de batata doce.

A concentração de nitrogênio variou de 0,01% para mandioquinha salsa a 0,04% para a batata doce. Peroni (2003) encontrou teores de nitrogênio de 0,032% para mandioca, 0,022% para a batata doce e 0,016% para a mandioquinha salsa. Vieira (2004) encontrou valores de nitrogênio de 0,04% para mandioquinha salsa e 0,032% para a batata doce. O teor de amilose encontrado nas amostras foi de 15,11% para a mandioquinha salsa, 17,52% para a mandioca e 21,24% para a batata doce. Vicentini (2003) encontrou 16,02% de amilose em fécula de mandioca e ainda segundo Rickard et al. (1991) os teores de amilose na mandioca podem variar entre 13,6 e 23,8%. Vieira (2004) encontrou teores de amilose para a mandioquinha salsa de 17,2% e de 22,2% para a batata doce. Para Peroni (2003) a mandioquinha salsa apresentou 21,3%, a batata doce, 25,6% e a mandioca 21,8% de amilose.

As concentrações observadas na matéria-prima especificadas na Tabela 5 estão de acordo com os valores observados na Literatura.

4.2 Ensaios da derivatização dos amidos

4.2.1 Tratamento com etanol a 25%

No gráfico da Figura 7 estão expostos os perfis da amostra de mandioca mostrando os resultados dos ensaios codificados de M 01 a M 04 em função do tempo. Os valores numéricos dos dados estão expressos na Tabela 1, 2 e 3 do Apêndice.

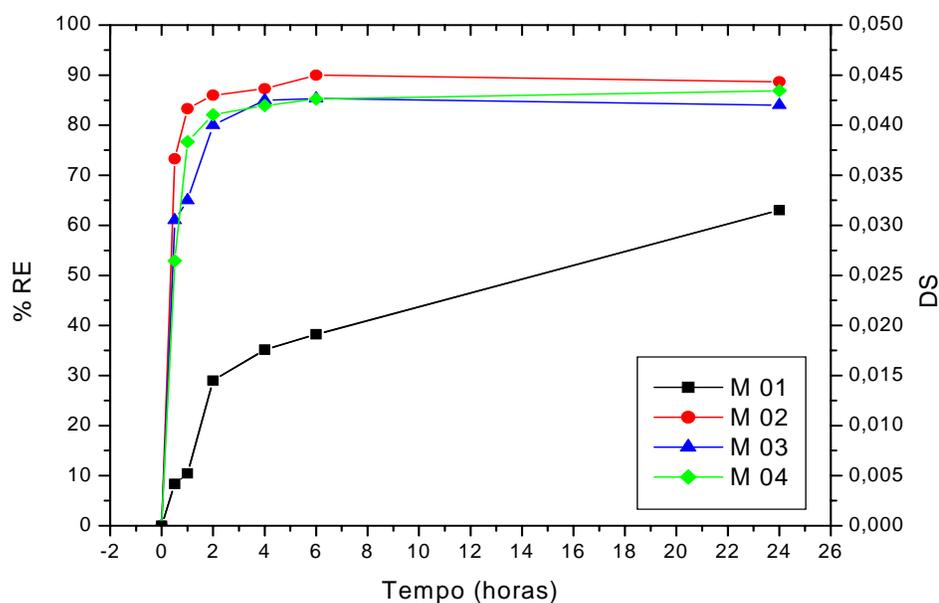


Figura 7. Perfis dos valores de RE (%) e DS em amido de mandioca tratado com diferentes relações molares de hidróxido de sódio e monômero, em função do tempo.

No gráfico da Figura 8 são apresentados os perfis das amostras de batata doce onde os ensaios foram codificados de BD 01 a BD 04 em função do tempo. Os dados para a elaboração do gráfico estão expressos na Tabela 2 do Apêndice.

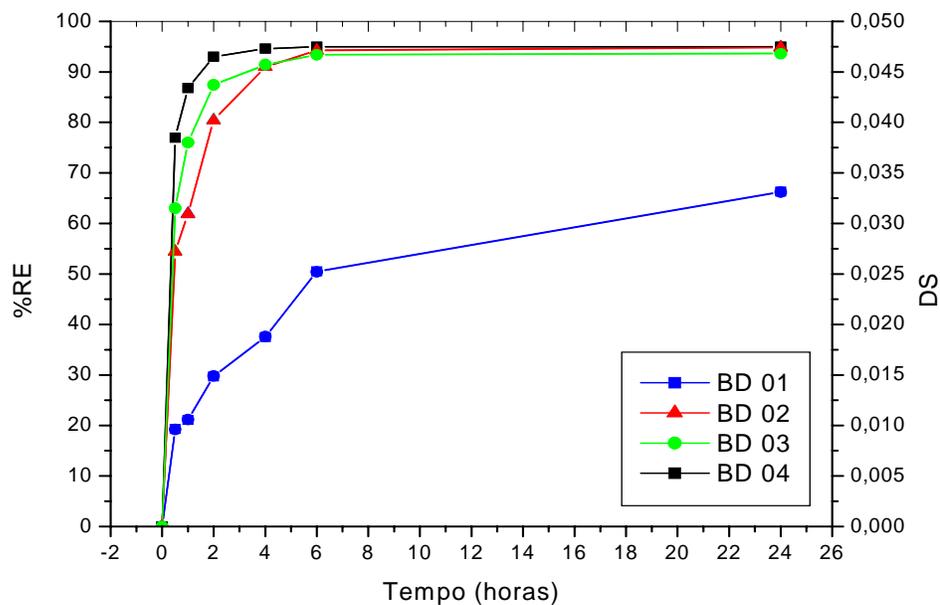


Figura 8. Perfis dos valores de RE (%) e DS em amido de batata doce tratado com diferentes relações molares de hidróxido de sódio e monômero, em função do tempo

No gráfico da Figura 9 são apresentados os perfis das amostras codificadas de MS 01 a MS 04 de mandioca salsa com os graus de substituição e respectivos rendimentos percentuais.

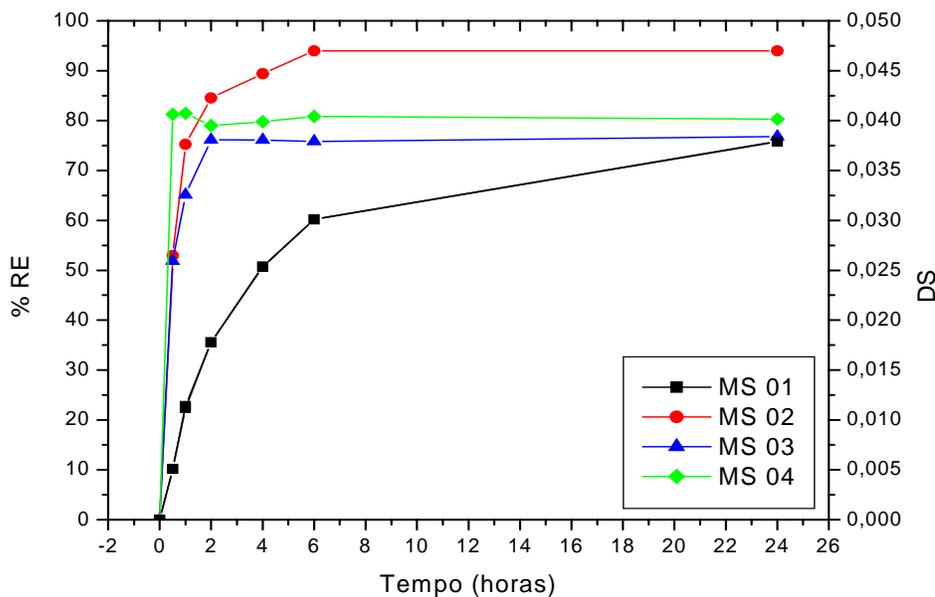


Figura 9. Perfis dos valores de RE (%) e DS em amido de mandiоquinha salsa tratado com diferentes relaçōes molares de hidrόxido de sόdio e monόmero, em funçāo do tempo.

Analisando-se os perfis dos gráfcos da Figura 7, observa-se o aumento do rendimento e do grau de substituiçāo bastante vigoroso nas duas primeiras horas de reaçāo. Apόs este tempo o comportamento ę semelhante e de pouca modificaçāo, exceto a amostra de M 01 que obteve um aumento constante do DS e RE, poręm sem atingir os valores das demais amostras. Entre 2 a 6 horas de reaçāo, o grau de substituiçāo atinge o pico máximo de 0,04 a 0,045 e o rendimento varia de 80 a 90%.

Apόs a solubilizaçāo dos reagentes, os grânulos de amido primeiramente foram colocados em suspensão aquosa com NaOH e Na₂SO₄ que controlam a absorçāo de água pelo grânulo. Quando ę adicionado o monόmero cloreto de 3-cloro-2-hidroxi-propiltrimetilamnio ocorre  reaçāo de formaçāo do epóxido que são então será introduzido nos grânulos de amido e ligar-se aos biopolímeros amilose e amilopectina.

Na Figura 8, observa-se um comportamento semelhante ao do amido de mandioca em que os resultados mais significativos foram atingidos entre 2 e 6 horas de reaçāo e os valores de rendimento alcançaram 95% com DS de 0,047. A amostra BD 04 foi o que atingiu um alto valor de DS nos tempos de 0,5 a 4 horas, poręm a partir de 6 horas de

reação, os valores de DS e RE foram idênticos e constantes para as amostras BD 02, BD 03 e BD 04. A amostra BD 01 até 24 horas de tempo de reação apresentou valores de DS e RE ainda em ascensão, que apresentou ainda os menores valores de DS e RE em qualquer tempo em relação às demais amostras.

Na Figura 9 a MS 02 foi a que apresentou os resultados mais expressivos, em que o valor máximo de 94% de rendimento foi alcançado em 6 horas de reação, resultando em um grau de substituição de 0,046. As amostras MS 03 e MS 04 tiveram comportamento semelhante em que os valores de DS ficaram em torno de 0,04 e RE entre 75 a 80%. A amostra MS 01 obteve um baixo DS e RE em relação às demais amostras, exceto para o tempo de reação de 24 horas, em que atingiu os valores da amostra MS 03.

Os amidos quimicamente são iguais, mas apresentam propriedades diversas conforme sua origem botânica, devido a variações principalmente na relação amilose/amilopectina e características destes biopolímeros tais como: tamanho de cadeia e arranjos nos grânulos (CHEETHAM E TAO, 1997).

Como as cadeias de amilose são lineares e possuem mobilidade, tais moléculas tendem a formar com mais facilidade pontes de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes (WURZBURG, 1986). A concentração molar de sulfato de potássio em relação aos amidos foi constante de 0,7, e a sua presença no meio reacional absorve água efetiva do meio (solvatação) impedindo, deste modo, a hidratação excessiva dos grânulos de amido, que poderiam romper-se parcialmente, comprometendo o rendimento do processo (Carr e Bagby, 1981).

KWEON et al. (1996), cationizaram amidos de milho e ervilha com e sem sulfato de sódio, em solvente aquoso, e observaram que a amostra sem sulfato, apresentou gelatinização parcial dos grânulos de amido, além de uma menor eficiência de reação. Observaram ainda que na modificação dos amidos de milho e ervilha ocorrem dois estágios distintos na velocidade da reação. A maior taxa de derivatização nas primeiras horas deveria ser ao fato da cationização ocorrer primeiro na superfície e nas regiões amorfas do grânulo e a difusão para as regiões cristalinas ocorrerem em menor velocidade.

Considerando que a aplicação industrial busca os menores custos em energia, tempo de residência, consumo de reagentes etc, os resultados indicam o tempo de 6

horas de reação com a relação molar NaOH/monômero igual a 2,0 e portanto nas Tabelas 6, 7 e 8 estes valores estão melhores expostos.

Tabela 6. RE e DS das amostras M 02, BD 02 e MS 02 com 6 horas de reação tratados com etanol a 25%

	Mandioca	Batata doce	Mandioquinha salsa
%RE	90,1	95,0	94,0
DS	0,045	0,047	0,046

4.2.2 Tratamento com etanol a 50%

Foram utilizados os parâmetros definidos na Tabela 7 para a produção das amostras de amido catiônico tratados com etanol a 50% cujos resultados estão expostos na Tabela 7.

Tabela 7. RE e DS das amostras M 02, BD 02 e MS 02 com 6 horas de reação tratados com etanol a 50%

	mandioca	Batata doce	Mandioquinha salsa
% RE	85,8	93,5	92,0
DS	0,043	0,047	0,046

4.2.3 Tratamento com água

Foram utilizados os parâmetros definidos na Tabela 6 para a produção das amostras de amido catiônico tratados com água a 35°C cujos resultados estão expostos na Tabela 8. As amostras tratadas com água a 40 e 50°C apresentaram gelatinização parcial durante a remoção dos sais residuais, devido à queda na temperatura de pasta do amido em decorrência da modificação química aplicada.

Tabela 8. RE e DS das amostras M 02, BD 02 e MS 02 com 6 horas de reação tratados com água

	mandioca	Batata doce	Mandioquinha salsa
% RE	88,8	86,9	90,2
DS	0,044	0,043	0,045

Os valores de RE e DS para as amostras tratadas com etanol a 25% foram superiores às tratadas com etanol a 50% ou água, indicando que a água removeu em maior quantidade o regente quaternário durante o tratamento, devido aos menores valores de RE e DS obtidos.

4.3 Propriedades da pasta

Uma das características das féculas consiste na presença de baixos teores de constituintes menores como matéria graxa, proteínas e fósforo (BULÉON et al., 1998), de modo que tais compostos não afetam as propriedades de pasta (HOOVER, 2001) que sofreram considerável influência da concentração de amilose e do comprimento das cadeias de amilopectinas no gel.

Na Tabela 10 estão expressos os valores das propriedades de pasta dos diferentes tipos de amido analisados, onde se podem observar as modificações produzidas em decorrência da incorporação dos grupamentos químicos nos amidos. Para melhor visualização e análise, os gráficos referentes às análises viscográficas são apresentadas a nas Figuras 10 a 12.

Tabela 9. Propriedades de pasta dos amidos de mandioca, batata doce, mandioquinha salsa nativos e catiônicos.

Amostra	Viscosidade (RVU)				Temp. pasta (°C)	Tempo de pico (min.)
	Pico	Quebra	Visc. final	Retrogradação		
mandioca						
nativo	259,58	173,83	157,58	71,83	67,55	5,87
Etanol a 25%	317,92	223,50	159,92	65,50	59,35	4,20
Etanol a 50%	216,33	137,92	141,67	63,25	64,50	5,00
Água a 35°C	321,00	225,33	158,50	62,83	61,70	4,47
batata doce						
nativo	288,33	148,83	220,67	81,17	73,55	6,87
Etanol a 25%	507,00	412,08	149,67	54,75	61,65	4,40
Etanol a 50%	203,67	146,33	84,92	27,58	70,00	5,33
Água a 35°C	502,92	400,00	157,67	54,75	62,40	4,67
mandioquinha						
salsa						
nativo	367,58	264,42	139,33	36,17	63,70	4,13
Etanol a 25%	507,25	371,25	196,75	60,75	60,40	3,87
Etanol a 50%	227,67	130,25	139,58	42,17	64,45	4,33
Água a 35°C	405,33	280,75	165,92	41,33	64,10	4,27

Na Tabela 9 entre os amidos nativos, o proveniente da mandioquinha salsa é o que apresenta uma maior viscosidade de pico (367,58 RVU), o que indica que esta amostra possui uma grande capacidade de retenção de água, antes dos grânulos se romperem. Este amido ainda possui a maior viscosidade de quebra, o que representa uma menor resistência à temperatura e agitação mecânica, o que pode ser demonstrado pela sua baixa temperatura de pasta (63,70°C) e tempo de pico (4,13min.) comparados aos amidos de mandioca e batata doce. O valor de 81,17 RVU da retrogradação e 220,67 RVU para a

viscosidade final da batata doce indica uma alta tendência destes amidos de se reassociarem, e de formar um produto final mais viscoso.

Para as amostras tratadas com etanol a 25% e água a 35°C, os valores encontrados para a mandioca foram semelhantes, assim como para a amostra de batata doce (Figura 10 e 11), onde as amostras tratadas com etanol a 25% e água a 35°C tiveram um aumento no pico e na quebra de viscosidade, comparadas às amostras sem tratamento, indicando que esses amidos são mais resistentes à temperatura e tiveram a capacidade de absorção de água aumentada, sem alterar os valores das viscosidades finais que permaneceram bem próximas àqueles provenientes dos amidos nativos. Os valores encontrados para a retrogradação foram inferiores aos amidos nativos, indicando que os amidos modificados, por possuírem grupos quaternários de amônio, dificulta a reassociação das moléculas que formam o amido.

Diferente dos outros amidos, no da mandioquinha salsa, os valores de pico e quebra de viscosidade para os tratamentos com etanol a 25% e água a 35°C foram superiores ao nativo (Figura 12), porém não foram semelhantes. Entretanto os valores de temperatura de pasta e tempo de pico foram menores ou similares ao nativo.

Nas amostras tratadas com etanol a 50%, em todas as amostras foi verificada uma diminuição dos valores da viscosidade de pico e de quebra.

A temperatura de pasta do tratamento com etanol a 25%, para todas as amostras mostra que para este amido a quantidade de energia requerida é a menor e que implica em menores custos. Se os tratamentos não forem tão severos, certa quantidade do amido pode conservar parte da estrutura amilácea, apresentando um pico no perfil amilográfico, mostrando um amido não gelatinizado ou parcialmente gelatinizado (GUHA et al., 1998).

Steeneken (1984) observou que ocorre maior derivatização nos biopolímeros amilose ao cationizar amidos de batata e isto é devido à maior organização das amilopectinas no grânulo que é responsável pela sua cristalinidade. Provavelmente tal fenômeno ocorra nestes amidos de mandioca e batata-doce que possuem semelhantes fatores de cristalinidade em torno de 35%, embora os valores de amilose sejam diversos conforme mostram os dados da Tabela 9.

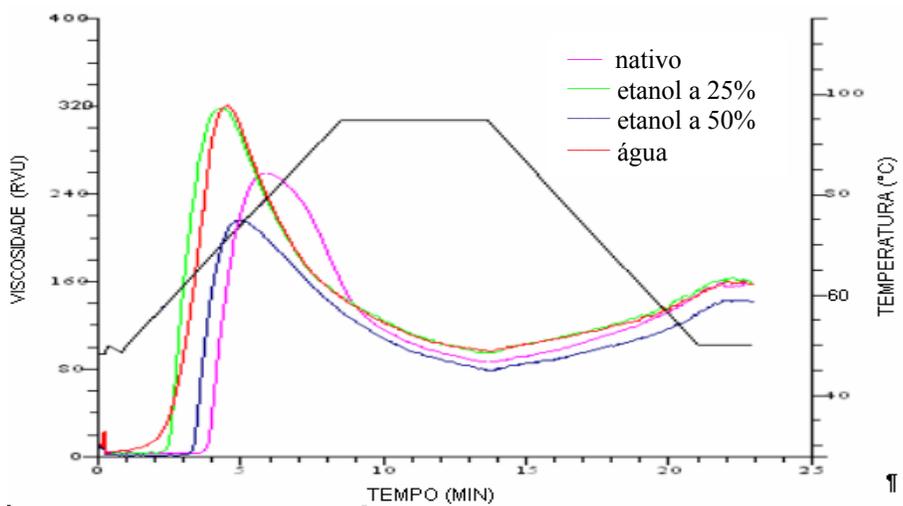


Figura 10. Curva viscoamilográfica de amidos de mandioca submetidos a diferentes tratamentos.

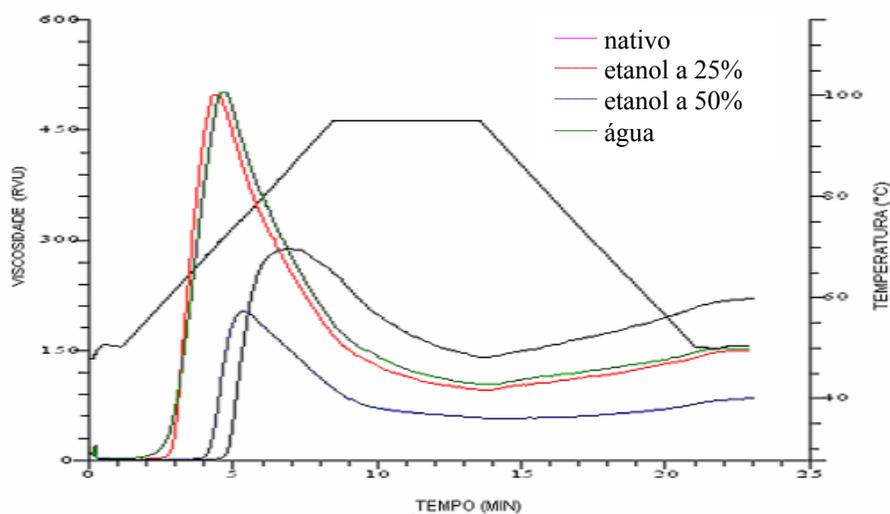


Figura 11. Curva viscoamilográfica de amidos de batata doce submetidos a diferentes tratamentos.

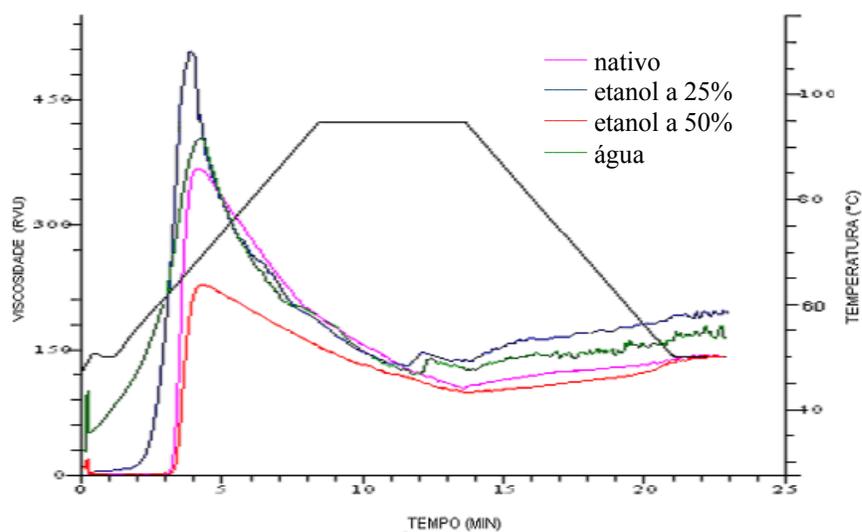


Figura 12. Curva viscoamilográfica de amidos de mandioca salsas submetidos a diferentes tratamentos.

4.4 Aplicação de diferentes quantidades de amido catiônico para formação de folhas de papel

Os testes físicos-mecânicos foram realizados em amostras com diferentes concentrações de amido modificado (0, 1, 2, 4 e 6 %) para estabelecer a melhor concentração a ser aplicada nas amostras de amidos de mandioca, bata-doce e mandioca salsas. E os resultados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Valores médios das análises físico-mecânicas das amostras M2 (6 horas de reação) aplicadas em folhas de papéis em diferentes concentrações

amostra	gramatura (g/m ²)*	espessura (mm)*	PEA (g/cm ³)*	Permeância ao ar (s/300cm ³)*	IR (mN.m ² /g)*	IT (Nm/g)*	IA (kPa.m ² /g)*
0	59,50b	0,098c	0,607b	8,30b	14,64a	51,97b	0,88b
1	58,35b	0,106b	0,550a	12,81a	15,05a	53,69b	2,36a
2	63,47a	0,112a	0,567a	12,20a	14,64a	61,45a	2,58a
4	62,77a	0,115a	0,546a	12,14a	14,75a	65,28a	2,67a
6	61,52a	0,114a	0,540a	11,18a	15,24a	48,41b	2,22a

* Médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna indicam que não há diferença significativa em nível de 5% pelo teste de Tukey.

Legenda: PEA: peso específico aparente
 IR: índice de rasgo
 IT: índice de tração
 IA: índice de arrebentamento

A amostra 0 (sem adição de amido modificado), observa-se valores inferiores àqueles papéis que tiveram tratamento com amostras cationizadas, evidenciando que o uso deste aditivo melhora suas propriedades.

A gramatura aumenta significativamente a partir da adição de 2% de amido, bem como a espessura. Observa-se que o valor da permeância ao ar da amostra sem adição de amido é de 8,30 s/300cm³, bem abaixo das demais amostras que variaram de 11,18 a 12,81, o que indica que a aplicação deste aditivo torna a as ligações entre as fibras mais próximas e, por conseqüência, mais resistentes. O peso específico aparente diminui com a adição de amido, o que demonstra que o papel com amido catiônico torna esse material menos denso, porém com uma espessura superior àquele sem adição de amido.

No índice de rasgo não houve diferença significativa entre as amostras, pois este teste não depende das ligações entre as fibras, mas da força intrínseca. (MARTON e MARTON, 1976). No teste arrebentamento e tração, as amostras de papéis com adição de amido catiônico demonstraram valores superiores em relação ao papel sem amido, com exceção da amostra 1, onde o valor do índice de tração não se diferenciava significativamente da amostra sem amido, isto indica que este tipo de aditivo também pode ser utilizado para a fabricação de sacos de papel, que requerem um alto índice de arrebentamento, para emprego em embalagens.

A quantidade de 2% (amostra 2) foi empregada para aplicação dos demais amidos catiônico, sendo ainda a dose usada pelos fabricantes de papéis.

4.5 Testes físicos-mecânicos das folhas aplicadas com amido catiônico de mandioca, batata doce e mandioquinha salsa

Na Tabela 11 são apresentados os valores médios dos testes físico-mecânicos realizados nas folhas de papel com adição de amidos catiônicos de mandioca, batata doce e mandioquinha salsa nos tratamentos com etanol a 25%, etanol a 50% e água a 35°C, na quantidade de 2% em relação ao peso seco da celulose. Foram analisadas ainda, amostras sem adição de amido e com adição de amidos comerciais provenientes da LAR de mandioca (DS = 0,024) e da CHARGEMASTER de milho (DS =0,035) para comparação.

Tabela 11. Valores médios dos testes físicos-mecânicos aplicados em folhas de papel com amidos catiônicos comerciais e de mandioca, batata doce e mandioquinha salsa com os diferentes tratamentos.

amostra	gramatura (g/m ²)*	espessura (mm)*	permeância (s/300m ³)*	PEA (g/cm ³)	IT (kNm/kg)*	IA (kPa.m ² /g)*	IR (mN.m ² /g)*
1A	63,47 a	0,112 a	12,74 a	0,566b	61,45 a	2,58 a	14,64 a
1B	65,24 a	0,115 a	13,25 a	0,567b	63,01 a	2,73 a	15,00 a
1C	64,04 a	0,113 a	13,62 a	0,566b	62,80 a	2,82 a	13,04 a
2A	63,26 a	0,110 a	12,56 a	0,575b	62,92 a	2,87 a	13,54 a
2B	62,89 a	0,113 a	13,42 a	0,557b	64,01 a	2,91 a	13,01 a
2C	65,53 a	0,115 a	11,94 a	0,570b	63,13 a	2,75 a	12,16 a
3A	65,48 a	0,113 a	12,99 a	0,579b	62,06 a	2,61 a	15,95 a
3B	64,85 a	0,113 a	11,62 a	0,574b	64,73 a	2,52 a	15,02 a
3C	62,96 a	0,111 a	13,50 a	0,567b	63,83 a	2,70 a	13,78 a
0	59,50 b	0,098 b	8,30 b	0,607a	51,97 b	0,88 b	14,64 a
Lar	65,72 a	0,114 a	11,38 a	0,576b	77,51 c	2,83 a	14,87 a
Charge	63,92 a	0,112 a	12,91 a	0,570b	84,8 c	2,60 a	14,87 a

* Médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna indicam que não há diferença significativa em nível de 5% pelo teste de Tukey.

legenda: 1= mandioca; 2 = batata doce ; 3 = mandioquinha salsa

A= etanol a 25%; B = etanol a 50%; C = água a 35°C

0 = amostra sem adição de amido; LAR = amostra comercial de amido de mandioca;CHARGE = amostra comercial de amido de milho da CHARGEMASTER

Conforme pode ser observado na Tabela 11, a gramatura varia de 59,50 (sem adição de amido) a 65,72 g/m² (amostra comercial da LAR), indicando que as amostras com amido foram incorporadas entre as fibras, tornando-o um papel mais pesado. A gramatura do papel afeta a maioria das propriedades, principalmente as mecânicas e as ópticas. É comumente especificada na venda e compra do papel. O consumidor, na compra do papel em bobinas ou em folhas, está interessado na gramatura, pois um papel mais pesado que o especificado resulta em menos folhas, sacos ou outras sub-unidades após a conversão.

As espessuras obtidas a partir dos testes determinaram valores de 0,098 a 0,115 mm. O menor valor de espessura foi para amostra sem adição de amido, que evidencia que o acréscimo de amido catiônico influencia significativamente nesta propriedade. A espessura é afetada pela composição fibrosa, grau de refino e principalmente o processo de calandragem.

A facilidade com que um determinado volume de gás ou vapor passa por uma folha de papel, sob diferença de pressão, é denominada de permeância e depende do número, tamanho, forma e distribuição dos poros no material. Pode ser usada para estimar a permeância do papel a outros fluidos. Também são usados indiretamente para estimar a penetração de tintas de impressão no papel, e ter uma idéia quanto às características de filtração dos filtros analíticos e industriais (BARROTTI e BERGMAN, 1988). Para as amostras catiônicas o valor para a permeância foi significativamente maior em relação à amostra sem amido. O que indica o entrelaçamento entre as fibras causado pela adição de amido. Os valores de índices de arrebentamento e rasgo não se diferenciaram entre si estatisticamente, exceto para a amostra sem amido onde o valor foi de 0,88 kPa.m²/g e 10,83 mN.m²/g, respectivamente. Os valores de índice de tração foram estatisticamente iguais para as amostras de amido catiônico de mandioca, mandioquinha salsa e batata doce para todos os tratamentos, onde os valores ficaram entre 61,45 a 64,73 kNm/kg. Esta é uma importante propriedade, pois os papéis de vem resistir, pelo menos, aos diferentes tipos de força que encontram ao longo do processo de produção e utilização. Para as amostras comerciais, os valores foram de 77,51 kNm/kg (LAR) e 84,81 kNm/kg (Charge), o que pode ser resultado da adição de algum reagente que interfira nesta propriedade.

5 CONCLUSÕES

Considerando a avaliação dos diferentes amidos e tratamentos aplicados podemos concluir neste trabalho que:

- Para a produção de amido catiônico, os melhores parâmetros foram: relação molar de 2,0NaOH/monômero e tempo de reação de 6 horas para os amidos de mandioca, batata doce e mandioquinha salsa.
- A quantidade de amido catiônico adicionado para a formação das folhas de papel foi de 2% em peso seco de celulose, valor coerentes com a Literatura.
- Apesar dos diferentes perfis viscográficos, quando as amostras foram aplicadas em folhas de papel tiveram o mesmo desempenho nas análises físico-mecânicas, independente da fonte botânica ou tratamento aplicado.
- A adição de amidos catiônicos na formação das folhas resultou em corpos de prova mais resistentes em relação às folhas sem amido.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDER, R. J. Potato starch. New prospects for an old products. **Cereal Food World**, Saint Paul, v. 40, n. 10, p. 763-764, 1995.

ALINCE, B.; LEBRETON, R.; St-AMOUR, S. Using cationic starch in filled papers. **Tappi Journal**, New York, v. 73. n. 3, p. 191-193, 1990.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL - BRACELPA. **Números do setor**, São Paulo, 2004. Disponível em : <<http://www.bracelpa.org.br/br/index.htm>>. Acesso em 30 nov. 2005.

ASSOCIATION OF ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 12. ed. Washington: AOAC. 1975. 1094 p.

BARROTI, S. L. B.; BERGMAN, S. Propriedades do papel e ensaios para sua avaliação. In: D'Almeida, M. L. O. (Coord.) **Celulose e papel: tecnologia de fabricação do papel**. 2. ed. São Paulo: IPT. 1988. cap. 7, p. 819-842.

BeMILLER, J. N. Starch modification: challenges and prospects. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 49, n. 4, p. 127-131, 1997.

BILIADERIS, C. G. The structure and interactions of starch with food. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, Ottawa, v. 69, p. 60-79, 1991.

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granule: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, Oxford, v. 23, p. 85-112, 1998.

CARR, M. E.; BAGBY, M. O. Preparation of cationic starch ether. A reaction efficiency study. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 33, p. 310-312, 1981.

CASALI, V. W. D.; SEDIYAMA, M. A. N. Origem botânica da mandiocinha salsa: mandiocinha salsa: alimento energético. **Informe Agropecuário EPAMIG**. Belo Horizonte, v. 19, n. 190, p. 13-14, 1997.

CEREDA M. P. (Coord.) **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001a. v. 3, 449 p. (Série Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas).

CEREDA M. P. (Coord.) **Agricultura: tuberosas amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001b. v. 2, 505 p. (Série Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas).

CHARLES, A. L. et al. Influence of amylopectin structure and amylose content on the gelling properties of five cultivars of cassava starches. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, n. 7, p. 2717-2725, 2005.

CHEETHAM, N.W.H.; TAO, L. The effects of amylose content on the molecular size of amylose, and on the distribution of amylopectin chain length in maize starches. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.33, p. 251-261, 1997.

- CIACCO, C. F.; D'APPOLONIA, B. L. Functional properties of composite flours containing tuber flour or starch. **Baker's Dig.**, v. 51, n. 5, p. 46-50, 1977.
- CRAIG, S. A. Et al. Starch paste clarity. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v. 66, p. 173-182, 1989.
- DEFLOOR, I.; LEUVEN, I. D.; DELCOUR, J. A. Physico-chemical properties of cassava starch. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 50, p. 58-54, 1998.
- FRANCO, C. M. L. et al. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001. v. 1, 224 p. (Série Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas).
- FREDRIKSSON, H. et al. Calibration of a size-exclusion chromatography system using fractions with defined amylopectin unit chains. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 768, p. 325-328, 1997.
- FRENCH, D. Organization of starch granules. In: WHISTLER, R. L.; BeMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. **Starch: Chemistry and technology**. 2. ed. San Diego: Academy Press. 1984. Cap. 7, p. 183-247
- GALLANT, D. J.; BOUCHETT, B.; BALDWIN, P. M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 32, p. 177-191, 1997.
- GALLANT, D. J. et al. Physical characteristics of starch granules and susceptibility to enzymatic degradation. **European Journal of Clinical Nutrition**. Basingstoke, v. 46, p. 3-16, 1992.
- GALLIARD, T.; BOWLER, P. Morphology and composition of starch. In: GALLIARD. T. **Starch: properties and potential**. Chichester: John Wiley & Sons, 1987. 151 p.

GARCIA, V. et al. Structural changes of cassava starch granule after heating at intermediate water contents. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 49, n. 5, p. 171-179, 1997.

GUERREIRO, L. M. R. **Avaliação de amidos nativos em condições de estresse adaptados ao processamento de alimentos**. 2002. 180 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia)-Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu. 2002.

GUHA, M.; ALI, S. Z.; BHATTACHARYA, S. Effect of barrel temperature and screw speed on rapid viscoanalyzer pasting behavior of rice extrusade. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 33, p. 259-266, 1998.

HELLWIG, G.; BISCHOFF, D.; RUBO, A. Production of cationic starch ethers using an improved dry process. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 2, p. 69-74, 1992.

HEINZE, T.; HAACK, V.; RENSING, S. Starch derivatives of high degree of functionalization. 7 Preparation of cationic 2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride starches. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 56, p. 288-296, 2004.

HENZ, G. P. Doenças da mandioquinha salsa e sua situação atual no Brasil. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 20, n. 2, p. 135-144, 2002.

HOOVER, R. Composition, molecular structure and physicochemical of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 45, p. 253-367, 2001.

HUBER, K. C.; BeMILLER, J. N. Location of sites of reaction within starch granules. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v. 78, p. 173-180, 2001.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Levantamento sistemático da produção agrícola**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em 18 nov. 2005.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**: métodos físicos e químicos para análises de alimentos. 3. ed. São Paulo, v.1. 1985.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 6647**: Norme Internacionale: Riz determination de la teneur en amylose. Suisse, p. 4, 1987.

JANE, J. et al. Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v. 76, p. 629-637, 1999.

JENKINS, P. J.; CAMERON, R. E.; DONALD, A. M. A universal feature in the structure of starch granule from different botanical sources. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 45, p. 417-420, 1993.

KHALIL, M. I.; ALY, A. A. Preparation and evaluation of some cationic starch derivatives as flocculants. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 53, p. 84-89, 2002.

KHALIL, M. I.; FARAG, S. Preparation of some cationic starches using the dry process. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 50, p. 267-271, 1998.

KIBUURA, G. K.; MAZZARI, M. R. Isolamento, caracterização físico-química e perspectivas industriais de amido de batata baroa (*Arracacia xanthorrhiza* Bancroft Syn.). In: **Congresso Brasileiro de Olericultura, 21. 1981, Campinas. Programas e Resumos...** Campinas: Sociedade de Olericultura do Brasil, 1981. p. 34.

KIRBY, K. W. Specialty starches. Uses in the paper industry. In: SWIFT, G., GLASS, E. **Agricultural and synthetic polymers: biodegradability and utilization.** Washington: ACS, 1990. p. 274-287.

KNUTSON, C. A. Evaluation of variations in amylose-iodine absorbance spectra. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 42, p. 65-72, 1999.

KUAN, G. S. S. et al. Matérias-primas. In: D'ALMEIDA, M. L. (Coord.) **Celulose e papel: tecnologia de fabricação de papel**, 2ª ed. São Paulo, 1988. v.2, cap. 1, p. 561-581.

KWEON, M. R.; BHIRUD, P. R.; SOLULKI, F. W. An aqueous alcoholic-alkaline process for cationization of corn and pea starches. **Starch/Stärke**, Weinheim, v.6, p. 214-220, 1996.

LANGLOIS, D.; WAGONER, J. A. Production and use of amilose. In: WHISTLER, R. L. And PASCHALL, E. F. (Ed.) **Starch: chemistry and technology**. New York : Academic, 1967. v.2, p. 445-497.

LEACH, H. W.; McDOWEN, L. D.; SCHOCH, T. J. Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v. 36, n. 6, p. 534-549, 1959.

LEACH, H. W.; SCHOCH, T. J. Structure of the starch granules. III. Solubilities of granular starches in dimethyl sulfoxide. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v. 39, p. 318-327, 1962.

LEE, H. L. et. al. Surface sizing with cationic starch: its effects on paper quality and papermaking process. Solutions! **Tappi Journal**., New York, v. 85, n. 1, p. 1-7, 2002.

LIN, P.; CZUCHAJOWSKA, Z. Role of phosphorus in viscosity, gelatinization, and retrogradation of starch. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v. 75, n. 5, p. 705-709, 1998.

MADHUSUDHAN, B.; GOWDA, L. R.; THARANATHAN, R. N. Studies on sweet potatoes - III. distribution of unit chains of branched and unbranched molecules of starch. **Food Chemistry**, Barking, v. 57, p. 201-204, 1996.

MAHER, S. L. ; CREMER, C. W. Paper industry. In: WURZBURG, O. B.(Ed.) **Modified starches: properties and uses**. Florida: CRC. 1986. p. 212-228.

MANELIUS, R.; BULÉON, A.; NURMI, K.; BERTOFT, E. The substitution pattern in cationised and oxidised potato starch granules. **Carbohydrate Research**, Amsterdam, v. 329, p. 621-633, 2000.

MARTON, J. In: ROBERTS, J. C. (Ed.). **Paper chemistry**. New York: Chapman & Hall, 1996. p. 85.

MARTON, J. The role of surface chemistry in fines - cationic starch interactions. **Tappi Journal**, New York, v. 63, n. 4, p. 87, 1980.

MARTON, J.; MARTON, T. Wet end starch: adsoption of starch on cellulosic fibers. **Tappi Journal**, New York, v.59, n. 12, p.121-124, 1976.

MENTZER, M. J. Starch in the paper industry. In: WHISTLER, R. L. BeMILLER, J. N. PASCHALL, E. F. **Starch: Chemistry and technology**. 2ª ed. San Diego: Academy, 1984. Cap. 18, p. 543-574.

MESTRES, C. Los estados fisicos del amidon. In: CONFERENCIA INTERNACIONAL DEL ALMIDON, 1996, Quito. **Anais...** Quito: Escuela Politécnica Nacional. Instituto de Investigación Tecnológica, 1996. p.1-16.

MOORTHY, S. N. Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches: a review. **Starch/Stärke**, Weinheim, n. 54, p. 559-592, 2002.

MORRISON, W. R. et al. Swelling and gelatinization of cereal starch. IV: some effects of lipid-complexed amylose and free amylose in waxy and normal barley starches. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v. 70, p. 385-391, 1993.

MUA, J. P.; JACKSON, D. S. Relationships between functional attributes and molecular structures of amylose and amylopectin fractions from corn starch. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 45, p. 3848-3854, 1997.

NACHTERGAELE, W. The benefits of cationic starches for the paper industry.

Starch/Stärke, Weinheim, v. 41, p. 27-31, 1989.

NELSON, N. A. Photometric adaptation of the Somogy method for the determination of glucose. **J. Biol. Chem.**, Baltimore, v. 153, p. 375-380, 1944.

PAL, S.; MAL, D.; SINGH, R. P. Cationic starch: an effective flocculating agent.

Carbohydrate Polymers, Barking, v. 59, p. 417-423, 2005.

PEREIRA, A. S.; SANTOS, F. F. Processamento industrial da mandioca salsa. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 19, n. 190, p. 56-60, 1997.

PERONI, F. H. G. **Características estruturais e físico-químicas de amidos obtidos de diferentes fontes botânicas**. 2003. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2003.

PIRES, F. S. et al. Preparação da massa. In: D'ALMEIDA, M. L. O. (Coord). **Celulose e papel: tecnologia de fabricação de papel**. 2ª ed. São Paulo: IPT, 1988. v. 2. Cap. 2, p. 583-656.

RADOSTA, S. et al. Properties of low-substituted cationic starch derivatives prepared by different derivatisation process. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 56, p. 277-287, 2004.

RICKARD, J. E.; ASAOKA, M.; BLANSHARD, J. M. V. The physicochemical properties of cassava starch. **Tropical Science**, London, v. 31, p. 189-207, 1991.

ROBYT, J. F. Polysaccharides I.: structure and function. In: ROBYT, J. F. **Essentials of Carbohydrate Chemistry**. New York:Springer, 1998. p.157-179.

RUTENBERG, M. W.; SOLAREK, D. Starches derivatives: production and uses. In: WHISTLER, R. L. ;BeMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. **Starch: chemistry and technology**. p. 311-388, 2. ed. San Diego: Academy. 1984.

SANTOS, F. F. A cultura de mandiocinha salsa no Brasil. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 19, n. 190, p. 5-7, 1997.

SHIPMAN, L. In: WHISTLER, R. L. and PASCHALL, E. F. **Starch: chemistry and technology**. New York : Academic, 1965, v. 2, p. 103-119.

SHIRAZI, M.; VAN de VEN, T.G.M.; GARNIER, G. Adsorption of modified starches on pulp fibers. **Langmuir**, Washington, v.19, p.10835-10842, 2003.

SILVA, F. I. **Caracterização da estrutura molecular e propriedades viscográficas de amidos de mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) para aplicações industriais**. 2004. 85 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Energia na Agricultura) Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu,. 2004.

SILVA, J. B. C.; LOPES, C. A.; MAGALHÃES, J. S. Cultura da batata doce. **Embrapa Hortaliças: Sistemas de produção**. n. 6. Versão Eletrônica em CD, dez/2004.

SINGH, N. et al. Morphological, thermal and rheological prperties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**. Barking, v. 81, p. 219-231, 2003.

SMITH, A. M.; DENYER, K.; MARTIN, C. The syntesis of starch granule. **Plant Physiol.**, v. 48, p. 67-87, 1997.

SOLAREK, D. B. Cationic starches. In: WURZBURG, O. B.(Ed.) **Modified starches: properties and uses**. Florida: CRC, 1986. Cap. 8, p. 113-129.

TAKEDA, Y. et al. Physicochemical properties of sweet potato starches. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 38, n. 10, p. 345-350, 1986.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. TAPPI T 220 sp-96. **Physical testing of pulp handsheets**, 6 p. 1996.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. TAPPI T 403 om-97. **Bursting strength of paper**, 6 p. 1997.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. TAPPI T 414 om-98. **Internal tearing resistance of paper (Elmendorf-type method)**, 7 p. 1998.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. TAPPI T 460 om-96. **Air resistance of paper (Gurley method)**, 6 p. 1996.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. TAPPI 494 om-96. **Tensile properties of paper and paperboard (using constant rate of elongation apparatus)**, 8 p. 1996.

TESTER, R. F.; MORRISON, W. R. Swelling gelatinization of cereal starches. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v. 67, p. 558-563, 1990.

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

VAN DE STEEG, H. G. M. et al. Adsorption of cationic potato starch on microcrystalline cellulose. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 70, p. 91-103, 1993.

VICENTINI, N. M. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita**. 2003. 187f. Tese (Doutora em Agronomia -

Horticultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2003.

VIEIRA, F. C. **Efeito do tratamento com calor e baixa umidade sobre características físicas e funcionais dos amidos de mandioca-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*), de batata-doce (*Ipomoea batatas*) e gengibre (*Zingiber officinale*)**. 2004. 103f. Dissertação (Mestrado em Ciências) Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queirós", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

VIHERVAARA, T. et al. The effect of different methods of cationisation on the starch granule and its gelatinisation product. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 42, n. 2, p. 64-68, 1990.

WALKER, C. E. et al. Accelerated starch-paste characterization with the Rapid Visco-Analyser. **Cereal Foods World**, Saint Paul, v. 33, p. 491-494, 1988.

WHISTLER, R. L. DANIEL, J. R. Molecular structure of starch. In: WHISTLER, R. L. BeMILLER, J. N. PASCHALL, E. F. **Starch: chemistry and technology**. 2. ed. San Diego: Academy, 1984. Cap. 6. p. 153-182.

WILKE, O.; MISCHNICK, P. Determination of the substitution pattern of cationic starch ethers. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 49, n. 11, p. 453-485, 1997.

WURZBURG, O. B. **Modified starches: properties and uses**. Florida: CRC, 1986. p. 4-16.

YAN,Z.; LIU, Q.; DENG,Y.; RAGAUSKAS, A. Improvements of paper strenght with starch modified clay. **Journal of Applied Polymer Science**, New York , v. 97, p. 44-50, 2005.

ZENG, M. et al. Sources of variation for atarch gelatinization, pasting and gelation properties in wheat. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v. 74, p. 63-71, 1997.

ZHANG, T.; OATES, C. G. Relationship between α -amilase degradation and physico-chemical properties of sweet potato starches. **Food Chemistry**, Barking, v. 65, p. 157-163, 1999.

ZOBEL, H. F. Molecules to granules: a comprehensive starch review. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 40, p. 44-50, 1988.

ZOBEL, H. F.. Starch: sources, production, and properties In: SCHENCJ, F. and HEBEDA, R. E. **Starch hydrolysis products**. UHC. 1992. cap. 2, 23-44.

APÊNDICE

Tabela 1. Valores da concentração de nitrogênio, grau de substituição (DS) e rendimento percentual para os amidos catiônicos de mandioca.

1,2 NaOH/monômero			2,0 NaOH/monômero			2,8 NaOH/monômero			3,6 NaOH/monômero		
%N	DS	RE(%)									
0,036	0,004	8,30	0,311	0,037	73,30	0,234	0,030	61,00	0,224	0,026	52,90
0,045	0,005	10,47	0,348	0,042	83,30	0,253	0,032	65,00	0,323	0,038	76,70
0,124	0,015	29,00	0,361	0,043	86,00	0,356	0,042	85,30	0,345	0,041	82,13
0,150	0,018	35,10	0,365	0,043	87,30	0,350	0,042	85,00	0,352	0,042	83,90
0,163	0,019	38,30	0,376	0,045	90,00	0,358	0,043	85,30	0,357	0,043	85,20
0,265	0,032	63,00	0,373	0,044	90,00	0,352	0,043	84,00	0,364	0,043	86,90

Tabela 2. Valores da concentração de nitrogênio, grau de substituição (DS) e rendimento percentual para os amidos catiônicos de batata doce.

1,2 NaOH/monômero			2,0 NaOH/monômero			2,8 NaOH/monômero			3,6 NaOH/monômero		
%N	DS	RE(%)									
0,083	0,010	19,27	0,231	0,027	54,50	0,266	0,032	63,00	0,335	0,038	77,00
0,091	0,011	21,13	0,264	0,031	61,90	0,320	0,038	76,00	0,364	0,043	86,80
0,127	0,015	29,73	0,338	0,040	80,50	0,366	0,044	87,50	0,385	0,046	93,00
0,160	0,019	37,53	0,382	0,045	91,00	0,385	0,046	91,50	0,394	0,047	94,60
0,204	0,025	50,47	0,394	0,047	94,30	0,390	0,047	93,40	0,409	0,048	95,00
0,287	0,033	66,30	0,396	0,047	94,90	0,392	0,047	93,70	0,389	0,048	95,00

Tabela 3. Valores da concentração de nitrogênio, grau de substituição (DS) e rendimento percentual para os amidos catiônicos de mandioca.

1,2 NaOH/monômero			2,0 NaOH/monômero			2,8 NaOH/monômero			3,6 NaOH/monômero		
%N	DS	RE(%)	%N	DS	RE(%)	%N	DS	RE(%)	%N	DS	RE(%)
0,044	0,0051	10,16	0,225	0,027	52,95	0,220	0,026	51,86	0,341	0,041	81,25
0,096	0,0112	22,83	0,300	0,036	75,25	0,275	0,033	65,13	0,342	0,041	81,47
0,152	0,0178	35,60	0,354	0,042	84,53	0,321	0,038	76,19	0,322	0,040	76,62
0,215	0,0254	50,66	0,374	0,045	89,40	0,310	0,037	73,67	0,335	0,040	79,76
0,255	0,0301	60,23	0,393	0,047	93,97	0,319	0,038	75,81	0,339	0,040	80,84
0,319	0,0379	75,89	0,393	0,047	93,99	0,323	0,038	76,79	0,337	0,040	80,30