

## PARÂMETROS PARA A PRODUÇÃO DE AMIDOS CATIÔNICOS DE FÉCULA DE MANDIOCA E DE BATATA-DOCE

*Cassava and sweet potato cationic starch production parameters*

Lidia Kazumi HORIMOTO<sup>1</sup>

Cláudio CABELLO<sup>2</sup>

### RESUMO

Os amidos catiônicos utilizados para a fabricação de papel têm por finalidade auxiliar na retenção de fibras celulósicas, que possuem cargas positivas, tornando o produto final com propriedades superiores comparados aos que não receberam o tratamento. Este trabalho foi desenvolvido para avaliar o efeito de diferentes relações de hidróxido de sódio e monômero sobre o rendimento e grau de substituição, empregando féculas de mandioca e batata doce. As amostras foram submetidas a processo químico visando sua modificação para aplicação em indústria de papel. Os amidos catiônicos obtidos utilizando o reagente cloreto de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamônio (QUAB 188), nas diferentes relações molares de NaOH/monômero (1,2; 2,0; 2,8 e 3,6), foram analisados quanto ao grau de substituição e o rendimento da reação. Os melhores parâmetros encontrados experimentalmente para a fécula de mandioca foram: relação molar de 2,0 NaOH/monômero, tempo de reação de 2 horas, tendo grau de substituição de 0,045 e o rendimento de 87% ; para a batata doce foram: relação molar de 3,6 NaOH/monômero no tempo de 2 horas, obtendo um grau de substituição de 0,047 e rendimento de 95%.

**Palavras-chave:** amido modificado, fabricação de papel, eterificação.

### SUMMARY

The cationic starches used in papermaking help retain positively charged cellulose fibers giving the final product superior properties. This study was developed to evaluate the effects of different sodium hydroxide/monomer mixtures on reaction efficiency and substitution level using cassava and sweet potato starch. Samples were chemically processed to modify them for use in paper manufacture. The cationic starches obtained using 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride (QUAB 188), in different NaOH/monomer mole ratios (1:1,2; 1:2,0; 1:2,8 and 1:3,6), were analyzed for substitution level and reaction efficiency. The best experimental parameters for cassava starch were: 1:2,0 NaOH/monomer mole ratio, 2hr reaction time, 0.045 substitution level, and 87% reaction efficiency;

<sup>1</sup> Mestranda do curso de Agronomia (Energia na Agricultura) - FCA/UNESP - Botucatu/SP. lidiaka@fca.unesp.br

<sup>2</sup> Orientador Prof. Dr. CERAT/UNESP – Fazenda Experimental Lageado CP 237, Botucatu/SP CEP: 18610-307 F. (14) 3815-9050. dircerat@fca.unesp.br

and for sweet potato starch were: 1:3.6 NaOH/monomer mole ratio, 2hr reaction time, 0.047 substitution level, and 95% reaction efficiency.

**Keywords:** modified starch, papermaking, esterification.

## INTRODUÇÃO

As indústrias utilizam aditivos e dentre eles os amidos modificados para melhorar propriedades físicas e químicas dos papéis. Harvey (1985) comparou o amido catiônico com o anfótero em diferentes graus de substituição, em função da retenção de amido pela polpa celulósica obtendo os melhores resultados para o amido catiônico.

Os amidos catiônicos são produzidos por uma reação química entre o amido e reagentes contendo grupos amino, imino, amônio, sulfato e fosfato, sendo os grupos amino mais utilizados. O amido catiônico tem a capacidade para atrair fibras celulósicas, que possuem superficialmente cargas negativas, ocorrendo atrações elétricas que favorecem o processo de fabricação do papel, pois permitem uma melhor organização das fibras, aumento na resistência, diminuição de perdas de celulose, redução da carga de DBO residuária, e outras mais (Francção, 1987; Wurzburg, 1986).

O reagente mais utilizado na produção comercial destes amidos modificados é o cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio que é disponível no comércio com os nomes de QUAB 188, fabricado pela Degussa Brasil Ltda e QUAT 188 produzido pela Dow Química do Brasil Ltda. O reagente é disponibilizado na forma de um clorohidreto (cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio) que ao ser tratado com hidróxido de sódio forma um epóxido que

reage com o amido em um meio alcalino de pH entre 11,0 a 12,0. Este epóxido ataca o grupo hidroxila do carbono na posição 6 dos monômeros de glicose anidra existentes nos biopolímeros amilose e amilopectina no grânulo e o substitui à razão de um a dois grupos por centena tornando o biopolímero carregado com cargas positivas (Paschal, 1967). Um amido catiônico comercial típico apresenta um grau de substituição (DS), em torno de 0,02 a 0,04, ou seja, de dois a quatro grupos químicos ligados por centenas de unidades de glicose, calculado em relação às massas molares de polímeros e reagentes.

Os amidos catiônicos comerciais disponíveis no mercado são preponderantemente produzidos a partir de milho e batata devido ao seu consumo em fábricas de papel na América do Norte e Europa. No Brasil, mais recentemente, algumas agroindústrias produtoras de féculas iniciaram a produção deste derivatizado utilizando amido de mandioca (ABAM, 2003).

Os grânulos de amido são formados principalmente por dois polímeros, a amilose, formada por ligações  $\alpha$ -1,4, e a amilopectina, formada por ligações  $\alpha$ -1,4 e ramificada através de ligações  $\alpha$ -1,6. A amilose é responsável pela retrogradação do amido, quando o mesmo é resfriado após sua gelatinização (Francção, 1987).

Medidas com raios-X em grânulos de amido mostram que existe cristalinidade

variando de 15 a 45%, sendo aceito que as amilopectinas (que apresentam-se em torno de 75% na estrutura do amido) sejam predominantemente responsável por ela (Zobel, 1988). French (1984) supôs que os grânulos são compostos de camadas sucessivas de biopolímeros que se organizam de modo cristalino e intermediando-as com camadas de organização amorfa e devido à configuração dos polissacarídeos, ocorreria maior cationização das moléculas de amilose, pois as moléculas de amilopectina formam uma estrutura mais organizada, com cadeias mais difíceis de serem disponibilizadas a outros compostos reativos.

O objetivo deste trabalho foi verificar o efeito de diferentes relações molares de de hidróxido de sódio/monômero e tempo de reação sobre a eficiência e grau de substituição nas reações para produção de amido catiônico de mandioca e de batata-doce.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Matérias-primas

O amido de mandioca foi produto comercial da Indústria Flor de Lótus (Cândido Mota/SP), e o amido de batata-doce foi extraído no Laboratório de Processamento de Matérias Primas do CERAT. O reagente cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio, marca comercial QUAB 188 foi cedido pela fabricante Indústria Degussa Brasil Ltda (Americana/SP).

### Modificação dos amidos

Tomou-se um frasco erlenmeyer de 250

ml de capacidade em banho-maria com agitação constante e temperatura controlada de 50°C. Ao erlenmeyer foram adicionados 122 ml de água destilada, 50 gramas de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,35 moles) e 2,8 gramas de NaOH (0,07 moles) e agitado por 5 minutos. Em seguida adicionou-se 81 gramas (0,5 moles) de amido de mandioca e 5,8 ml (0,025 moles) de reagente 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio, lentamente durante 1 minuto. Em intervalos pré-definidos (0,5; 1, 2; 4; 6 e 24 horas) foram recolhidos 10 ml de amostra onde foram adicionados 200 ml de etanol 25% e 0,75 ml de HCl 3 N que em seguida foram centrifugados. Estas amostras foram estocadas para posteriores análises.

### Determinação de nitrogênio

As amostras foram analisadas em triplicata para determinação da concentração de nitrogênio segundo Horwitz (1975).

### Determinação de enxofre

As análises de enxofre foram realizadas em triplicata segundo metodologia descrita por Horwitz (1975).

### Tratamento após derivatização

O decantado do tubo de centrifugação foi ressuspenso em 200 ml de etanol a 25 % e novamente centrifugado, até que as mesmas não apresentassem mais reações com  $\text{BaCl}_2$  a 0,1 molar, para detectar a presença de íon sulfato ligado ao amido derivatizado. Na 4ª operação, a ressuspenção foi feita com etanol a

95%, seguido de filtração a vácuo (Carr & Bagby, 1981).

### Grau de substituição

Para determinar o grau de substituição nas moléculas de amido, foi utilizado a equação 1 (Carr & Bagby, 1981):

$$DS = \frac{162(\%N)}{[1400 - 117(\%N)]} \quad (1)$$

### Rendimento percentual

Para cálculo do rendimento percentual da reação foi calculado segundo a equação 2 (Carr & Bagby, 1981):

$$(\%RE) = \frac{DS}{mol\ monômero/mol\ amido} \times 100 \quad (2)$$

### Delineamento experimental

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

### Análises estatísticas

Os cálculos para a análise de variância (ANOVA) dos resultados foram realizados utilizando o programa computacional ORIGIN 6.0 comparando os valores experimentais do

planejamento aos valores do modelo quadrático e aplicado o teste F para verificação do ajuste a 95% de significância.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

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 & 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. Como resultado, a afinidade do polímero com água é reduzida formando uma solução opaca. Em concentrações baixas pode ocorrer precipitação e em altas concentrações, a formação de gel. A natureza da cadeia ramificada da amilopectina reduz a mobilidade dos polímeros e o dificulta na formação de pontes de hidrogênio. A solução aquosa de amilopectina é caracterizada pela claridade e estabilidade da pasta (Wurzburg, 1986). Deste modo, os tratamentos aplicados aos amidos de mandioca e batata-doce apresentaram diferentes resultados para as mesmas condições de tratamento que foram aplicadas.

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 & Bagby, 1981). Os grupos sulfatos são catiônicos e eventualmente podem se ligar aos biopolímeros do amido. As análises para verificar este fenômeno foram realizadas em triplicata e estão expressas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Valores característicos das concentrações de nitrogênio e enxofre em amostras de fécula de mandioca e de batata-doce.

	FÉCULA DE MANDIOCA	FÉCULA DE BATATA-DOCE	DESVIO PADRÃO
Nitrogênio (%)	0,14	0,35	0,011
Enxofre (%)	0,007	0,018	0,29

Observa-se que independentemente da concentração de nitrogênio na amostra a porcentagem de enxofre ficou em torno de 5% indicando que para um DS em torno de 4 unidades do grupo amônio em 100 unidades de glicose, ocorre a presença de 0,2 grupos sulfato que podem também cationizar o amido.

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%.

Foram realizadas análises de variância nas amostras dos amidos de mandioca e batata doce nos ensaios realizados e que estão expressas nas Tabelas 2 e 3.

**Tabela 2.** ANOVA dos valores médios de DS em fécula de mandioca nos diferentes tempos e tratamentos.

TEMPO (h)	1,2	2,0	2,8	3,6	F	p
	NaOH/ mon.	NaOH/ mon.	NaOH/ mon.	NaOH/ mon.		
0,5	0,00413	0,0370	0,0302	0,0264	815,3	2,78.10 <sup>-10</sup>
1	0,0052	0,0415	0,0324	0,0384	1069,4	9,41.10 <sup>-11</sup>
2	0,0145	0,0430	0,0429	0,0412	320,95	1,13.10 <sup>-8</sup>
4	0,0176	0,0436	0,0433	0,0420	294,5	1,59.10 <sup>-8</sup>
6	0,0191	0,0450	0,0426	0,0428	9420,5	1,57.10 <sup>-14</sup>
24	0,0315	0,0445	0,0419	0,0434	144,0	2,66.10 <sup>-7</sup>

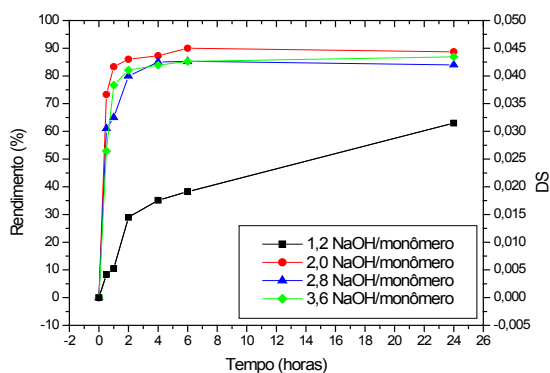
**Tabela 3.** ANOVA dos valores médios de DS em fécula de batata doce nos diferentes tempos e tratamentos.

TEMPO (h)	1,2	2,0	2,8	3,6	F	p
	NaOH/ mon.	NaOH/ mon.	NaOH/ mon.	NaOH/ mon.		
0,5	0,0096	0,0272	0,0315	0,0366	191,1	8,78.10 <sup>-8</sup>
1	0,0106	0,0309	0,0380	0,0422	374,1	6,15.10 <sup>-9</sup>
2	0,0149	0,0402	0,0434	0,0470	234,1	3,94.10 <sup>-8</sup>
4	0,0189	0,0468	0,0466	0,0472	1402,0	3,19.10 <sup>-11</sup>
6	0,0252	0,0471	0,0467	0,0475	506,6	1,84.10 <sup>-9</sup>
24	0,0331	0,0474	0,0469	0,0473	373,8	6,18.10 <sup>-9</sup>

O valor de F tabelado para três e oito graus de liberdade foi de 8,85 considerando um nível de significância de 95% e, portanto, cotejado com os valores observados dos ensaios com os amidos de mandioca e batata doce indicam que o modelo está ajustado e explicam os dados experimentais. Segundo Neto et al. (1995), quanto maior o valor de F estatístico quando comparado com o F tabelado, melhor será o ajuste do modelo aos dados

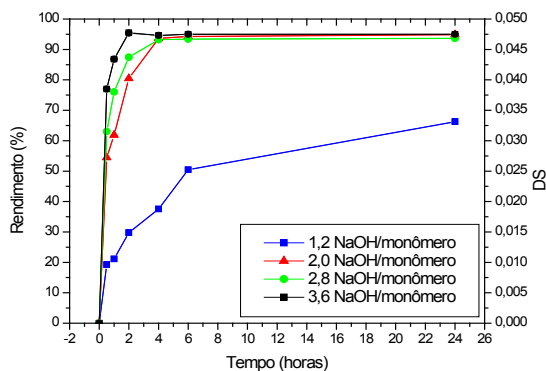
experimentais e conseqüentemente a representatividade do modelo.

A Figura 1 mostra os perfis com valores de rendimento e grau substituição (DS) dos amidos de mandioca nos tratamentos com diferentes relações molares de hidróxido de sódio e monômero, em função do tempo.



**Figura 1.** Perfis de rendimento (%RE) e o grau de substituição (DS) em amido de mandioca tratado com diferentes relações molares de hidróxido de sódio e monômero, em função do tempo.

A figura 2 mostra os perfis com valores de rendimento e grau de substituição (DS) dos amidos de batata-doce nos tratamentos com diferentes relações molares de hidróxido de sódio/monômero, em função do tempo.



**Figura 2.** Perfis de rendimento (%RE) e grau de substituição (DS) em amido de batata-doce tratados

com diferentes relações molares de hidróxido de sódio e monômero em função do tempo.

Analisando-se os perfis dos gráficos da Figura 1, observa-se o aumento do rendimento e do grau de substituição bastante vigoroso nas duas primeiras horas de reação exceto para a amostra com a menor relação de hidróxido de sódio/monômero. Após este tempo o comportamento é semelhante e de pouca modificação. A amostra de relação 1,2 NaOH/monômero atingiu a inflexão em torno de 6 horas e segue com menor intensidade até 24 horas quando é terminada a reação. A partir de 6 até 24 horas após o início do experimento, observa-se que as amostras não apresentaram nenhum comportamento significativo, com exceção para amostra de 1,2. Até 2 horas de reação, o grau de substituição atinge de 0,04 a 0,045 e o rendimento varia de 80 a 90%. Carr & Bagby (1981), observaram que para o amido de milho a melhor relação molar de hidróxido de sódio/monômero foi de 2,8, nas mesmas condições de temperatura e mesma relação molar de NaOH/monômero.

Na Figura 2, observa-se um comportamento semelhante ao do amido de mandioca diferindo apenas em relação ao tempo em que foi atingido o maior rendimento após 4 horas de reação. O sistema reacional com relação hidróxido/monômero de 3,6 foi o que atingiu o maior rendimento em menor tempo, 2 horas. O pior rendimento também foi para a relação 1,2, promoveu menores rendimentos independente do tempo que as demais relações.

A temperatura de derivatização em 50°C está abaixo da faixa crítica de gelatinização dos

grânulos de amido e proporciona uma baixa viscosidade e alta mobilidade cinética.

## CONCLUSÕES

Os melhores parâmetros encontrados para o amido catiônico de mandioca foram: relação molar de 2,0 NaOH/monômero, tempo de reação de 2 horas, tendo grau de substituição de 0,045 e rendimento de 87%; para a bata doce foram: relação molar de 3,6 NaOH/monômero no tempo de 2 horas, obtendo em grau de substituição de 0,047 e rendimento de 95%.

## REFERÊNCIAS

- ABAM. Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca. Disponível em: <<http://www.abam.com.br>>. Acesso em 11 out. 2004.
- CARR, M. E.; BAGBY, M. O. Preparation of cationic starch ether: a reation efficiency study. **Die Stärke**, v. 33, p. 310-312, 1981.
- CHEETHAM, N. W. H.; TAO, L. The effects of amylose content on the molecular size of amylose, and on the distribution of amylopectin chain lenght in maize starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 33, p. 251-261, 1997.
- FRANCÇÃO, P. J. Amido de milho na fabricação de papéis a partir de aparas. **O Papel**, n.10, p. 49-53, out. 1987.
- FRENCH, D. Organization of starch granules. In: WHISTLER, R.L. & PASCHALL, E.F. **Starch: chemistry and technology**, London: Academic Press, p. 183-247, 1984.
- HARVEY, R. D. Retenção de amidos catiônicos. **O Papel**, n. 9, p. 67-70, set.1985.
- HORWIITZ, W. (ed). Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 12.ed. Washington: AOAC, 1975. 1094 p.
- NETO, B. B.; SCARMINO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: Editora da UNUCAMP, 1995, 299p.
- PASCHAL, E. F. Production and uses of cationic starches, In: WHISTLER, R. L. & PASCHALL, E. F. **Starch: chemistry and technology**, New York: Academic Press, 1ª ed., 1967, v. 2, chap.16.
- STEENEKEN, P. A. M. Reactivity of amylose and amylopectin in potato starch. **Die Stärke**, v. 36, p. 13-17, 1984.
- WURZBURG, O. B. **Modified starches: properties and uses**. Florida: CRC Press, 1ª ed., 1986, 277p.
- ZOBEL, H. F. Molecules to granules: a comprehensive starch review. **Starch/Stärke**, v. 40, n. 2, p. 44-50, 1988.