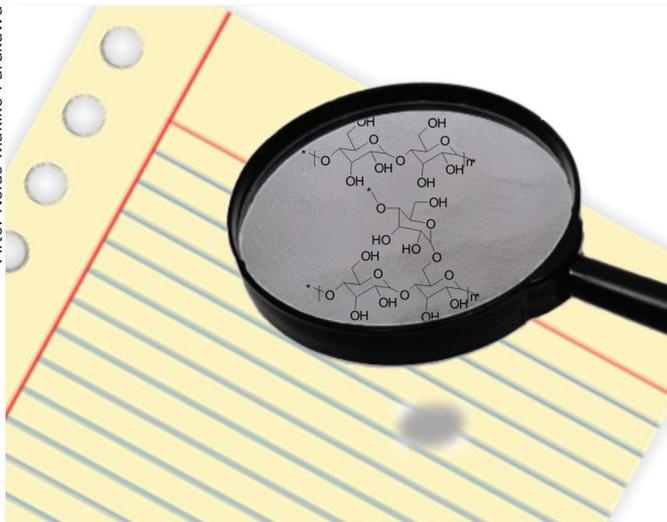


Arte: Neide Makiko Furukawa



## Efeito do processo de hidrólise ácida em amido na gelatinização visando à aplicação na indústria papeleira

Geisa Liandra de Andrade de Siqueira<sup>1</sup>  
Polyanna Silveira Hornung<sup>2</sup>  
Simone Rosa da Silveira Lazzarotto<sup>3</sup>  
Egon Schnitzler<sup>4</sup>  
Marcelo Lazzarotto<sup>5</sup>

A indústria de papel vem se apresentando como um dos maiores consumidores de amido, por ser considerado um aditivo importante no processo, sendo superado apenas pelas fibras celulósicas e pigmentos minerais (MAURER, 2009; ZAKRAJSEK; GOLOB, 2009). Durante o processo de fabricação do papel, na parte úmida do equipamento, o amido desempenha a função de aumentar a resistência do papel, além de manter as suas partículas finas, melhorando a drenagem da água (CADOTTE et al., 2007). Na etapa de colagem superficial, o amido é utilizado com o intuito de regular a porosidade, rugosidade e a resistência interna do papel (GRON; EKLUND, 1998). Na etapa final, durante o revestimento do papel, emprega-se o amido como espessante ou adesivo (BECERRA; ODERMATT, 2014; NACHTERGAELE, 1989).

O amido nativo é raramente utilizado para a fabricação do papel, pois apresenta limitações nas

propriedades funcionais. Para superá-las recomenda-se a utilização do amido modificado, por via química, física ou enzimática, ou por uma combinação destes processos (HORNUNG et al., 2015). O amido catiônico é o mais utilizado na indústria papeleira, sendo obtido de diversas fontes de amido com reagentes que apresentam radicais imina, amina, amônio, sulfona e fosfônio, com cargas positivas que se interligam às cargas negativas presentes nos demais constituintes do papel (CEREDA, 2002). Outra alternativa é o amido obtido por hidrólise ácida, onde a modificação altera as propriedades físico-químicas do amido sem destruir a estrutura do grânulo (WANG et al., 2003). Aliada à presença do ácido, a utilização do meio alcoólico promove a degradação da molécula mais efetivamente, sendo possível recuperar até 90% do grânulo após a modificação (LIN et al., 2011).

O tratamento ácido é conhecido por influenciar o

<sup>1</sup> Nutricionista, mestranda em Ciência e Tecnologia de Alimentos na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR

<sup>2</sup> Tecnóloga de Alimentos, doutoranda em Engenharia de Alimentos na Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR

<sup>3</sup> Farmacêutica, doutoranda em Ciência e Tecnologia de Alimentos na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR

<sup>4</sup> Químico, farmacêutico, doutor em Química, professor da Universidade Estadual de Ponta Grossa

<sup>5</sup> Químico, doutor em Química, pesquisador da Embrapa Florestas, Colombo, PR

comportamento de gelatinização do amido (SANDHU et al., 2007). Segundo Zhang et al. (2005), o processo de gelatinização ocorre quando o amido é aquecido na presença de água suficiente, em um determinado intervalo de temperatura. Este processo proporciona a formação de gel/pasta de amido, característica desejável para a indústria papelreira, podendo ser utilizada como adesivo na formação do papelão corrugado (HORNUNG et al., 2014).

O objetivo deste estudo foi analisar as propriedades de gelatinização de diferentes tipos de amido: catiônico (C), amido de milho nativo (N) e amidos modificados com diferentes concentrações de HCl em meio aquoso, etanoico e metanoico, avaliando suas características para possível utilização na indústria papelreira.

O amido de milho foi adquirido comercialmente em Colombo-PR, lote: DC 157 validade: 07/17. A modificação ácida foi baseada na metodologia adaptada da literatura (MUKERJEA et al., 2007), onde se separou o amido em quatro partes de 20 g (base seca). Uma destas amostras foi selecionada como amostra nativa (N) e as demais sofreram hidrólise ácida durante 1 hora em agitação magnética, Figura 1a, com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> em meio aquoso (1), etanoico (2) e metanoico (3) e com HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> em meio aquoso (4), etanoico (5) e metanoico (6). Os amidos tratados foram lavados e filtrados, Figura 1b, até a completa eliminação

do ácido, utilizando o nitrato de prata (0,05 mol L<sup>-1</sup>) para identificação da presença de íons Cloreto (Cl<sup>-</sup>). Depois os amidos passaram pela secagem por 24 horas em estufa a 40 °C, Figura 1c, em seguida foram triturados, tamisados até obtenção de pó, Figura 1d-g, e posteriormente armazenados em dessecador. O amido de milho catiônico (C) modificado ionicamente foi doado pela empresa Rigesa Celulose, Papel e Embalagens Ltda de Três Barras, SC.

Para a análise da gelatinização dos amidos, utilizou-se no equipamento DSC-60A (Shimadzu, Japan) as seguintes condições: atmosfera de nitrogênio, aquecimento de 30 °C a 100 °C, peso da amostra de aproximadamente 1,5 mg para 4,5 μL (proporção de amido/água: 1/3), fluxo de ar de 50 mL min<sup>-1</sup> e razão de aquecimento de 2 °C min<sup>-1</sup>. Os cadinhos de alumínio foram selados e os resultados analisados por meio do software de análise Universal 2000 (TA Instruments, EUA). O equipamento foi previamente calibrado com índio (99,99% de pureza), ponto de fusão de T<sub>p</sub> = 156,6 °C, ΔH = 28,56 J.g<sup>-1</sup>.

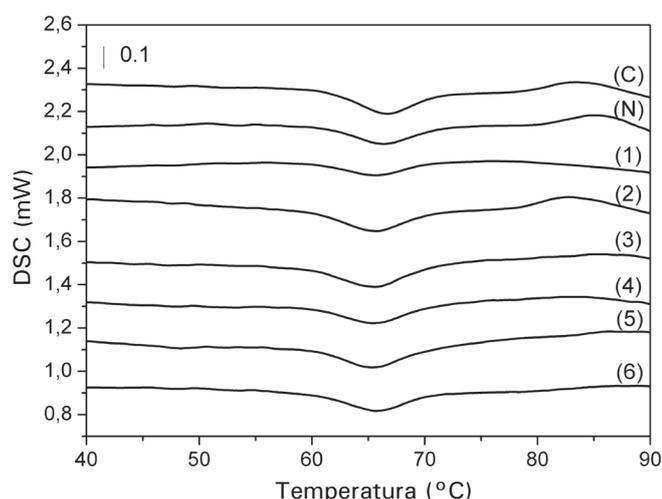
## Resultados

As curvas de DSC demonstraram eventos endotérmicos, perfis característicos dos amidos. O comportamento da amostra nativa de amido de milho (N) foi semelhante ao amido catiônico (C),



**Figura 1.** Etapas principais do processo de modificação do amido de milho por hidrólise ácida: a) agitação magnética por 1 hora; b) lavagem e filtragem a vácuo; c) secagem em estufa a 40 °C por 24 horas; d) amido de milho tratado após secagem; e) trituração do amido; f) tamisação com uso de tamis 80 e 170 mesh; g) amido de milho tratado em pó.

Figura 2, apresentando diferenças apenas nos valores de entalpia de gelatinização ( $\Delta H_{gel}$ ), Tabela 1. Porém, quando comparadas às amostras tratadas com HCl, observou-se diferenças nas propriedades de gelatinização.



**Figura 2.** Curvas DSC para as amostras de amido de milho: catiônico (C), nativo (N), amido de milho tratado com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> em meio aquoso (1), etanoico (2) e metanoico (3) e com HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> em meio aquoso (4), etanoico (5) e metanoico (6).

**Tabela 1.** Resultados de DSC para as amostras de amido de milho: catiônico (C), nativo (N), amido de milho tratado com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> em meio aquoso (1), etanoico (2) e metanoico (3) e com HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> em meio aquoso (4), etanoico (5) e metanoico (6).

Amostras	To (°C)	Tp (°C)	Tc (°C)	$\Delta H_{gel}$ (J.g <sup>-1</sup> )
(C)	62,13	66,69	70,36	15,57
(N)	63,68	66,36	71,50	11,47
(1)	61,64	65,62	70,45	9,27
(2)	60,40	65,72	70,43	14,33
(3)	60,46	65,58	69,54	19,63
(4)	61,57	65,45	71,16	13,69
(5)	60,78	65,38	69,71	13,79
(6)	60,67	65,66	70,46	14,29

(\*) To = temperatura inicial ("onset"), Tp = temperatura de pico, Tc = temperatura de conclusão,  $\Delta H_{gel}$  = entalpia de gelatinização.

Conforme a análise dos resultados, Tabela 1, todas as temperaturas (To - onset, Tp - pico e Tc - conclusão) das amostras tratadas (1 a 6) demonstraram leve redução em comparação com a amostra nativa (N) e com o amido catiônico (C), sendo que as amostras tratadas em meio alcoólico (2, 3, 5 e 6), evidenciaram os menores valores de temperatura onset (To). Isto pode ser justificado pela degradação das cadeias da molécula do

amido, comumente encontrada nos tratamentos por hidrólise ácida (LIN et al., 2003). Os valores de temperatura de pico (Tp) e temperatura de conclusão (Tc) apresentaram diferenças pouco significativas entre as amostras modificadas. O valor de  $\Delta H_{gel}$  mostrou uma tendência de aumento nas amostras tratadas em relação à amostra nativa. No entanto, a amostra 1, tratada com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> em solução aquosa, foi a única que não seguiu este padrão, obtendo o menor valor entre todas as amostras.

Alguns autores encontraram resultados similares sob condições de tratamento semelhantes às utilizadas no presente trabalho, como a temperatura onset (To) para o amido de milho (LIN et al., 2003), a temperatura de pico (Tp) e a temperatura de conclusão (Tc) para o amido de milho ceroso (OLIVEIRA et al., 2014) e o  $\Delta H_{gel}$  para os amidos de mandioca e batata (CAVALLINI; FRANCO, 2010; GARCIA et al., 1996; JENKINS; DONALD, 1997). Com base nos resultados de aumento da entalpia, pode-se afirmar que houve degradação gradativa das áreas amorfas dos grânulos de amido para as amostras tratadas em meio ácido-alcoólico, ocasionando a formação de cristalitos. Aliado ao fato de o amido de milho ser do tipo A, ou seja, o empacotamento de duplas hélices é mais compacto e menos propenso a perturbações, exigindo maior energia para gelatinizar completamente (CAVALLINI; FRANCO, 2010; LUO et al., 2011).

A temperatura onset (To) é a temperatura inicial do processo de gelatinização e a  $\Delta H_{gel}$  é a energia necessária para que ocorra a gelatinização. A redução da temperatura onset (To) e do  $\Delta H_{gel}$  encontrada na amostra 1, provavelmente ocorreu devido a uma maior cisão das ligações glicosídicas durante a modificação química (LAWAL et al., 2005). Isto indica uma diminuição dos custos de energia para a realização do processo de gelatinização, o que proporciona economia à indústria papelreira, fator desejável para qualquer indústria (HORNUNG et al., 2014).

Além disso, a gelatinização do amido é um processo fundamental para a fabricação do papel, pois o inchaço dos grânulos permite a ligação e preenchimento dos espaços pelas redes celulósicas, proporcionando consolidação estrutural e melhoria da resistência do papel (LI et al., 2016).

## Conclusões

A amostra nativa e de amido catiônico mostraram temperaturas de gelatinização ( $T_o$ ,  $T_p$  e  $T_c$ ) semelhantes. Entretanto, o amido catiônico necessita de mais energia para gelatinizar, em comparação com o amido nativo. O uso do meio alcoólico promoveu leve redução na temperatura “onset” ( $T_o$ ) de gelatinização em todas as amostras quando comparadas à nativa. Por outro lado, a amostra modificada por hidrólise ácida em meio aquoso com menor concentração de HCl demonstrou, além da redução na temperatura *onset* ( $T_o$ ), uma diminuição considerável no  $\Delta H_{gel}$ . Assim, pode-se afirmar que o processo de gelatinização desta amostra necessita menos energia, característica desejável pela indústria papelreira.

Diante das características expostas no presente trabalho e juntamente com o progresso contínuo do processo de modificação de amidos, o desenvolvimento de alternativas para o uso de amido apresenta inúmeras possibilidades. Neste sentido, o potencial do amido como matéria-prima importante na indústria do papel continua a ser promissor, conferindo maior valor agregado ao produto final.

## Referências

- BECERRA, V.; ODERMATT, J. Direct determination of cationic starches in paper samples using analytical pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 105, p. 348-354, 2014. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.11.024.
- CADOTTE, M.; TELLIER, M. E.; BLANCO, A.; FUENTE, E.; VAN de VEN, T. G. M.; PARIS, J. Flocculation, retention and drainage in papermaking: a comparative study of polymeric additives. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 85, p. 240-248, 2007. DOI: 10.1002/cjce.5450850213.
- CAVALLINI, C. M.; FRANCO, C. M. L. Effect of acid-ethanol treatment followed by ball milling on structural and physicochemical characteristics of cassava starch. *Starch*, v. 62, p. 236-245, 2010. DOI: 10.1002/star.200900231.
- CEREDA, M. P. (Coord.). **Agricultura: tuberosas amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. 540 p. (Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas, 2).
- GARCIA, V.; COLONNA, P.; LOURDIN, D.; BULEON, A.; BIZOT, H.; OLLIVON, M. Thermal transitions of cassava starch at intermediate water contents. *Journal of Thermal Analysis*, v. 47, n. 5, p. 1213-1228, 1996. DOI: 10.1007/BF01992824.
- GRON, J.; EKLUND, D. Influence of starch modification on coating colour and coated layer properties. *Wochenblatt Fur Papier Fabrikation*, v. 126, n. 18, p. 879-884, 1998.
- HORNUNG, P. S.; GRANZA, A. G.; OLIVEIRA, C. S. de; LAZZAROTTO, M. SCHNITZLER, E. Study of the effects of ultraviolet light and sodium hypochlorite solutions on properties of cassava starch granules. *Food Biophysics*, v. 10, n. 3, p. 368-374, 2015. DOI: 10.1007/s11483-015-9402-7.
- HORNUNG, P. S.; LAZZAROTTO, S. R. S.; SCHNITZLER, E.; LAZZAROTTO, M. **Estudo da gelatinização do amido modificado de mandioca: potencial matéria-prima para indústria papelreira**. Colombo: Embrapa Florestas, 2014. 4 p. (Embrapa Florestas. Comunicado técnico, 344).
- JENKINS, P. J.; DONALD, A. M. The effect of Acid Hydrolysis on native starch granule structure. *Starch*, v. 49, n. 718, p. 262-267, 1997. DOI: 10.1002/star.19970490703.
- LAWAL, O. S.; ADEBOWALE, K. O.; OGUNSANWO, B. M.; BARBA, L. L.; ILO, N. S. Oxidized and acid thinned starch derivatives of hybrid maize: functional characteristics, wide-angle X-ray diffractometry and thermal properties. *Internacional Journal of Biological Macromolecules*, v. 35, p. 71-79, 2005. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2004.12.004.
- LI, T.; FAN, J.; CHEN, W.; SHU, J.; QIAN, X.; WEI, H.; WANG, Q.; SHEN, J. Coaggregation of mineral filler particles and starch granules as a basis for improving filler-fiber interaction in paper production. *Carbohydrate Polymers*, v. 149, p. 20-27, 2016. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.04.082.
- LIN, J. H.; LEE, S. Y.; CHANG, Y. H. Effect of acid-alcohol treatment on the molecular structure and physicochemical properties of maize and potato starches. *Carbohydrate Polymers*, v. 53, n. 4, p. 475-482, 2003. DOI: 10.1016/S0144-8617(03)00145-0.
- LIN, J. H.; SINGH, H.; WEN, C. Y.; CHANG, Y. H. Partial-degradation and heat-moisture dual modification on the enzymatic resistance and boiling-stable resistant starch content of corn starches. *Journal of Cereal Science*, v. 54, n. 1, p. 83-89, 2011. DOI: 10.1016/j.jcs.2011.05.001.
- LUO, Z. G.; FU, X.; GAO, Q. Y.; YU, S. J. Effect of acid hydrolysis in the presence of anhydrous alcohols on the structure, thermal and pasting properties of normal, waxy and high-amylose maize starches. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 46, n. 2, p. 429-435, 2011. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2010.02509.x.
- MAURER, H. W. Starch in the paper industry. In: JAMES, B.; ROY, W. (Ed.). *Starch*. 3rd. ed. San Diego: Academic Press, 2009. p. 657-713.
- MUKERJEA, R.; SLOCUM, G.; ROBYT, J. F. Determination of the maximum water solubility of eight native starches and the solubility of their acidic-methanol and -ethanol modified analogues. *Carbohydrate Research*, v. 342, n. 1, p. 103-110, 2007. DOI: 10.1016/j.carres.2006.10.022.
- NACHTERGAELE, W. The benefits of cationic starches for the paper industry. *Starch*, v. 41, n. 1, p. 27-31, 1989. DOI: 10.1002/star.19890410108.
- OLIVEIRA, C. S.; ANDRADE, M. M. P.; COLMAN, T. A. D.; COSTA, F. J. O. G.; SCHNITZLER, E. Thermal, structural and rheological behaviour of native and modified waxy maize starch with hydrochloric acid at different temperatures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 115, n. 1, p. 13-18, 2014. DOI: 10.1007/s10973-013-3307-9.
- SANDHU, K. S.; SINGH, N.; LIM, S. T. A comparison of native and thinned acid normal and waxy corn starches: physicochemical, thermal morphological and pasting properties.

LWT: Food Science and Technology, v. 40, n. 9, p. 1527-1236, 2007. DOI: 10.1016/j.lwt.2006.12.012.

ZAKRAJSEK, N.; GOLOB, J. The influence of modified starch on the process water quality in papermaking and the paper properties. *Starch*, v. 61, n. 2, p. 109-115, 2009. DOI: 10.1002/star.200800009.

ZHANG, P.; WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.;

HAMAKER, B. R. Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility: a review. *Carbohydrate Polymers*, v. 59, n. 4, p. 443-458, 2005. DOI: 10.1016/j.carbpol.2004.10.014.

WANG, Y. J.; TRUONG, V. D.; WANG, L. Structures and rheological properties of corn starch as affected by acid hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*, v. 52, p. 327-333, 2003. DOI: 10.1016/S0144-8617(02)00323-5.

### Comunicado Técnico, 388

**Embrapa Florestas**  
Endereço: Estrada da Ribeira Km 111, CP 319  
CEP 83411-000 - Colombo, PR  
Fone: 41 3675-5600  
www.embrapa.br/florestas  
www.embrapa.br/fale-conosco/sac/



1ª edição  
Versão eletrônica (2016)

### Comitê de Publicações

**Presidente:** *Patrícia Póvoa de Mattos*  
**Vice-Presidente:** *José Elidney Pinto Júnior*  
**Secretária-Executiva:** *Elisabete Marques Oaida*  
**Membros:** *Elenice Fritzsos, Giselda Maia Rego, Ivar Wendling, Jorge Ribaski, Luis Claudio Maranhão Froufe, Maria Izabel Radomski, Susete do Rocio Chiarello Penteado, Valderes Aparecida de Sousa*

### Expediente

**Supervisão editorial:** *José Elidney Pinto Júnior*  
**Revisão de texto:** *José Elidney Pinto Júnior*  
**Normalização bibliográfica:** *Francisca Rasche*  
**Editoração eletrônica:** *Neide Makiko Furukawa*