

UNIVERSIDADE PRESBITERIANA MACKENZIE

BRUNO SCOTTON FELTRIN

APLICAÇÃO DE AMIDO NA FABRICAÇÃO DE PAPEL: VANTAGENS E VARIÁVEIS  
DA APLICAÇÃO DE AMIDO NA FABRICAÇÃO DE PAPEL

São Paulo

2012

BRUNO SCOTTON FELTRIN

APLICAÇÃO DE AMIDO NA FABRICAÇÃO DE PAPEL: VANTAGENS E VARIÁVEIS  
DA APLICAÇÃO DE AMIDO NA FABRICAÇÃO DE PAPEL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Programa de Pós-graduação Lato Sensu da Escola de Engenharia da Universidade Presbiteriana Mackenzie, como requisito parcial para a obtenção do Título de Especialista em Tecnologia de Celulose e Papel

São Paulo

2012

A meu tio José Maria Scotton, pelo constante incentivo e apoio; aos meus pais e irmãos pela confiança na realização deste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

A ABTCP e a Universidade Presbiteriana Mackenzie pela oportunidade de realização do curso de pós-graduação.

A ABTCP pela disponibilidade em consultar as literaturas sobre o tema do presente trabalho.

Aos professores Ana Márcia Carvalho, Rubens Oliveira, Marcelo Cardoso, Jorge Luiz Colodete, José Livio Gomide e Celso Foelkel pelos ensinamentos durante todo o curso e pela orientação técnica.

À orientadora deste trabalho Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Elida Jacomini Nunes pelas orientações no desenvolvimento do trabalho de conclusão.

À Angelina Martins pelo companheirismo, atenção, pronto atendimento e disponibilidade durante todas as etapas do curso de Pós-Graduação.

A todos meus colegas do curso de Pós-Graduação pelos conhecimentos e colaboração durante todas as etapas do curso de Pós-Graduação.

A empresa Reipel pela oportunidade e incentivo para realizar este curso de Pós-Graduação.

Ao Guilherme Cortinove, João Retametro, Geraldo Tozzi e Marcel Scotton Feltrin pela companhia nas viagens realizadas à São Paulo para realização do curso de Pós-Graduação.

A Mariana Scagnolato que esteve ao meu lado por todo este período me apoiando e confiando na concretização deste estudo.

## RESUMO

Aborda a aplicação do amido em indústrias de papel, enfatizando sua importância e benefícios nas necessidades específicas da fabricação de papel. Relata que apesar dos amidos serem quimicamente iguais, a organização e funcionalidade desses polímeros depende das propriedades físico-químicas de cada fonte botânica. Descreve que os amidos podem sofrer diferentes modificações com a finalidade de aperfeiçoar certas características para aplicações industriais específicas. Apresenta os principais amidos utilizados na indústria de papel, bem como sua biossíntese e obtenção em escala industrial. Além disto, descreve suas propriedades tecnológicas, bem como enfatiza as influências da utilização do amido na parte úmida da máquina de papel, na colagem superficial, no revestimento, na fabricação de papelão ondulado e como promotor em colagem alcalina. Destaca a economia de fibras que a utilização do amido pode proporcionar, pois aumenta a resistência do papel e também destaca o ganho de produtividade devido à melhora na drenagem na máquina de papel. Verifica que na aplicação na massa o amido catiônico é o mais indicado, pois permite ganhos de resistência, retenção de fibras, melhora na drenagem e conseqüentemente na produtividade da máquina de papel. Relata que os vários fatores que influenciam na escolha do amido mais adequado para cada situação.

Palavras-chave: Amido. Colagem Superficial. Colagem Alcalina. Revestimento.

## **ABSTRACT**

Discusses the application of starch in paper industry, emphasizing its importance and benefits of the specific needs of papermaking. Despite reports that of the starches are chemically equivalent, the organization and function of these polymers depends on the physicochemical properties of each botanical source. Describes that the starches can undergo various modifications in order to improve certain characteristics for industrial applications. Presents the main starches in the paper industry, as well as their biosynthesis and to obtain on industrial scale. Moreover, describes their technological properties, and emphasizes the influence of the use of starch in the wet paper machine, the surface sizing, the coating in the manufacture of corrugated cardboard and as promoter in alkaline sizing. Highlights of the economy to use fibers that can provide the starch, it increases the strength of the paper and also highlights the gain in productivity due to improved drainage on the paper machine. Notes that in applying the mass cationic starch is the most suitable because it allows gains strength, fiber retention, improved drainage and therefore the productivity of the paper machine. Reports that the various factors that influence the choice of starch is appropriate to each situation.

**Keywords:** Starch. Surface Bonding. Alkaline Paste. Coating

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Componentes do milho.....	18
Figura 2. Fluxograma do processo úmido para extração de milho.....	19
Figura 3. Esquema básico de éter de amido catiônico.....	21
Figura 4. Esquema básico de éter de amido anfótero.....	22
Figura 5. Esquema de barra de aplicação de amido via “spray” .....	26
Figura 6. Fluxograma geral – sistema “spray” .....	27

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABAM	Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AKD	Alkilketene Dimers
ASA	Alkenil Succinic Anhydride
BRACELPA	Associação Brasileira de Celulose e Papel
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DS	Grau de Substituição



## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	10
1.1 PROBLEMÁTICA DO ESTUDO.....	12
1.2 OBJETIVOS.....	12
1.2.1 <b>Objetivo Geral</b> .....	12
1.2.2 <b>Objetivos Específicos</b> .....	13
1.3 JUSTIFICATIVA.....	13
1.4 METODOLOGIA DE PESQUISA.....	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1 AMIDO.....	14
2.1.1 <b>Descrição e caracterização do amido</b> .....	14
2.1.2 <b>Atividade enzimática do amido</b> .....	15
2.1.3 <b>Biossíntese do amido</b> .....	15
2.2 PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DO AMIDO.....	16
2.2.1 <b>Poder de inchamento (PI)</b> .....	16
2.2.2 <b>Gelatinização</b> .....	16
2.2.3 <b>Retrogradação</b> .....	17
2.3 OBTENÇÃO DO AMIDO.....	17
2.3.1 <b>Amido de milho</b> .....	18
2.3.2 <b>Amido de mandioca</b> .....	19
2.4 PRINCIPAIS TIPOS DE MILHO.....	20
2.4.1 <b>Amidos não modificados (“in natura”)</b> .....	20
2.4.2 <b>Amido modificados</b> .....	20
2.4.2.1 Amidos catiônicos.....	21
2.4.2.2 Amidos anfóteros.....	22
2.5 O AMIDO NA FABRICAÇÃO DO PAPEL.....	22
2.6 AMIDO NA PARTE ÚMIDA (“WET END”).....	24
2.6.1 <b>Amidos não modificados na massa</b> .....	25
2.6.2 <b>Aplicação via sistema “spray”</b> .....	26
2.6.3 <b>Amidos catiônicos e amidos anfóteros no “wet end”</b> .....	28
2.6.4 <b>Variáveis na aplicação dos amidos catiônicos e/ou anfóteros</b> .....	31
2.7 AMIDO NA COLAGEM SUPERFICIAL NA FABRICAÇÃO DE PAPEL.....	32
2.7.1 <b>Amidos modificados para colagem superficial</b> .....	34

2.8 AMIDO NA FABRICAÇÃO DE PAPELÃO ONDULADO.....	35
2.8.1 Tipos de amido na preparação de adesivo.....	36
2.9 AMIDO NO REVESTIMENTO DE PAPEL.....	37
2.10 AMIDO COMO PROMOTER EM COLAGEM ALCALINA.....	38
3 CONCLUSÃO .....	40
REFERÊNCIAS .....	42

## 1. INTRODUÇÃO

O amido é um polissacarídeo abundante na natureza, sendo a principal fonte de nutrientes das plantas superiores, 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 o amido é utilizado em diversos segmentos industriais, principalmente alimentício, papelero, têxtil, mineração, construção, farmacêutico, cosmético, entre outros (GALLIARD; BOWLER, 1987).

A indústria brasileira produziu em 2011 cerca de 9,9 milhões de toneladas de papel (BRACELPA, 2012), aumentando sua produção em 27% nos últimos dez anos. O desenvolvimento socioeconômico e o aumento de renda da população, com a inserção de novos consumidores no mercado, resultaram em mais demanda por livros, cadernos, jornais e revistas, embalagens para alimentos, remédios e itens de higiene pessoal.

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 papelera, o amido tem demonstrado ser um importante aditivo, pois possui diversas características que podem ser modificadas química e fisicamente a fim de atender a necessidades específicas da fabricação de papel (KUAN et al., 1988).

Durante os últimos anos a quantidade de amido usada na produção de papéis tem aumentado significativamente tornando-o uma das mais importantes matérias-primas para esta indústria. Por esta razão, este trabalho pretende através de uma revisão da literatura, demonstrar a importância da utilização do amido nos diversos setores da indústria de papel.

O presente estudo possibilitou analisar os principais amidos utilizados na indústria de papel, bem como sua obtenção e as suas propriedades tecnológicas. Além disto, foi descrito as influências da utilização do amido na parte úmida da máquina de papel, na colagem superficial, no revestimento, na fabricação de papelão ondulado e como promotor em colagem alcalina. Dentro deste contexto, o presente estudo está articulado em quatro seções.

A primeira seção trata da apresentação do tema, da problemática de estudo, do objetivo geral e específico apresentados neste trabalho, justificando assim a importância deste na carreira profissional e para o setor papelero, além da metodologia de pesquisa.

Já na segunda seção trata-se da revisão bibliográfica que pode ser subdivididos em subseções, conforme descrito abaixo:

A primeira subseção faz referência a descrição e a caracterização do amido, bem como suas atividades enzimáticas e a sua biossíntese.

Na segunda subseção é descrita as diversas propriedades tecnológicas do amido, através das quais permite este produto ser destinado a vários setores da indústria. Dentre estas propriedades destacam-se o poder de inchamento, gelatinização e retrogradação.

A subseção três trata da maneira como o amido é obtido e industrializado. Assim é exemplificada a industrialização do amido de milho e do amido de mandioca, que são os mais utilizados na indústria papelera.

Na subseção quatro o amido é classificado em não modificado e modificado, sendo que o último é subdividido em diversas categorias, destacando-se o amido catiônico e o amido anfótero.

Na quinta subseção de maneira geral é descrita a utilização de amido na fabricação de papel, onde se destaca os principais objetivos de sua utilização que estão relacionados com a melhora nas propriedades físicas do papel, bem como a possibilidade de aumento de produtividade e economia na utilização de fibras nobres.

Já na subseção seis é descrita a utilização do amido na parte úmida (“wet end”) da máquina de papel, relacionado com a aplicação de amido não modificado na massa ou através de aplicação via “spray”, além da utilização de amido modificado e suas variáveis na aplicação.

A subseção sete faz referência à utilização de amido na colagem superficial, demonstrando o modo de aplicação, as combinações de amido que podem ser utilizadas, bem como os fatores que influenciam a colagem.

Na subseção oito é tratada a utilização de amido na fabricação de papelão ondulado e destacam-se os processos “Stein Hall”, “No Carrier” e “High Sheak”, também é descrita a como deve ser a preparação do adesivo para a aplicação no acoplamento (corrugação).

O amido utilizado no revestimento está descrito na subseção nove, onde é descrito sua utilização como ligante, suas vantagens e desvantagens, além dos principais tipos de amidos utilizados para esta finalidade. Já na subseção dez é citado o amido catiônico como promotor em colagem alcalina, devido sua fonte de cationicidade.

Na seção três trata-se das considerações finais, na qual foi realizada a conclusão do ponto de vista do autor visando os objetivos declarados no estudo e por último, na seção quatro, é descrita as referências utilizadas nesta pesquisa.

## 1.1 PROBLEMÁTICA DO ESTUDO

É muito importante para o setor papelero conhecer as alternativas de aditivos que podem ser utilizados na fabricação do produto, para que seja possível melhorar as características do produto, diminuir o custo de fabricação bem como aumentar a produtividade. Dentro de um mercado bastante competitivo, os envolvidos no processo precisam ter conhecimentos e aplicar técnicas que visam esses benefícios.

Como o amido é um aditivo muito utilizado neste setor, a questão principal deste estudo é adquirir conhecimento sobre os diversos tipos de amido que podem ser utilizados na fabricação de papel, suas vantagens em relação a outro tipo de aditivo ou outro tipo de amido e as variáveis na aplicação.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo geral

Este estudo tem como objetivo principal demonstrar os benefícios da utilização de amido na indústria de papel e descrever as principais variáveis na sua aplicação.

### 1.2.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos, o estudo pretende:

- a) Demonstrar as propriedades do amido, bem como as diferenças na utilização do amido não modificado e do amido modificado;
- b) Comparar a aplicação de amido na massa com a aplicação via “spray” na máquina de papel;
- c) Identificar que tipo de amido é mais indicado para cada finalidade específica, como resistência física do papel, retenção cargas, aumento de produtividade, colagem superficial e revestimento de papel;

## 1.3 JUSTIFICATIVA

O presente estudo permitirá colocar em prática os conhecimentos adquiridos nas disciplinas cursadas no curso de pós-graduação em papel e celulose e proporcionará um amplo aprendizado para todos que desejam obter informações relacionadas à aplicação de amido na indústria papeleira.

Com base na literatura disponível sobre o assunto, o presente trabalho poderá contribuir para o mercado papeleiro, com informações importantes como tipos de amido, locais de aplicação, concentração e dosagem de amido dentro de vários segmentos na fabricação de papel. Fato que é importante pois trata-se de um dos principais aditivos usados na indústria de papel.

## 1.4 METODOLOGIA DE PESQUISA

A metodologia de pesquisa que será utilizada neste estudo é a pesquisa bibliográfica, a partir de material publicado, principalmente em documentos científicos. As teorias aplicadas referentes ao amido são a descrição e sua caracterização, a atividade enzimática, a biossíntese e suas propriedades tecnológicas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A utilização de amido na fabricação de papel é um hábito muito antigo. Muitos são os tipos existentes, tendo cada um suas características particulares, que determinam o modo e as vantagens obtidas através de seu uso.

Muitos países usam apenas o termo amido para se referir a produtos amiláceos, que são obtidos de fontes vegetais. No Brasil existem duas nomenclaturas referentes a produtos amiláceos: o amido, que se refere à fração amilácea em órgãos aéreos como grãos e frutas, e a fécula, que está relacionada ao polissacarídeo proveniente das partes subterrâneas dos vegetais, como raízes e tubérculos (LEONEL; CABELLO, 2000).

Segundo Cereda e Vilpoux (2003), não existe diferença química entre amido e fécula, somente existe diferença na origem e nas propriedades funcionais e tecnológicas.

### 2.1 AMIDO

O amido constitui o mais abundante carboidrato de reserva das plantas superiores, presentes nos tecidos sob forma de grânulos intracelulares. As cinco principais espécies consideradas fontes de amido comercial são o milho, trigo, arroz, batata e mandioca (LEONEL; CEREDA, 2002).

O amido em geral é definido como o principal polissacarídeo de reserva energética encontrado nos tecidos fotossintéticos e em sementes, caules e raízes. Devido a sua estrutura granular, o amido não é destinado para a fabricação de fibras, como a própria celulose. Porém por possuir ligações  $\alpha$ -glicosídeas, o amido é comestível, uma vez que no organismo humano existem enzimas que catalisam a hidrólise destas ligações (SABADINI, 2007).

#### 2.1.1 Descrição e caracterização do amido

O amido é composto por dois diferentes tipos de macromoléculas chamadas de amilose e amilopectina, que são polímeros da glicose. A proporção entre essas moléculas está diretamente relacionada com a funcionalidade do amido (BALL; MORREL, 2003).

Com estrutura praticamente linear e amilose é formada por monômeros de glicose, com grau de polimerização de 1000 a 5000 unidades, onde os monômeros são ligados por

ligações  $\alpha$ -1,4-glicosídicas, podendo conter ainda, 0,1% de ligações  $\alpha$ -1,6-glicosídicas (KOSSMANN; LLOYD, 2000).

A amilopectina, ao contrário da amilose, é uma molécula altamente ramificada e de alto peso molecular, composta por  $\alpha$ -1,4-glicanos, arranjada em grupos e entremeados por  $\alpha$ -1,6-glicanos (BALL; MORREL, 2003).

A celulose e os dois componentes do amido são polímeros formados por glicose e a principal diferença entre eles está apenas na forma de ligação entre os monômeros de glicose. Na celulose a união é oblíqua, já no amido a ligação é linear, o que facilita a quebra da cadeia de monômeros e explica porque o amido é mais degradável que a celulose (RANDRUP, 1991).

Segundo Gallant, Bouchet e Badwin (1997), as macromoléculas que formam os grânulos de amido estão rearranjadas na direção radial, formando pontes de hidrogênio por estarem associadas paralelamente e resultando no aparecimento de regiões cristalinas.

As estruturas formadas pelos grânulos são semicristalinas, que possuem grau e tipo de cristalinidade dependentes principalmente das características estruturais da amilopectina, embora também a retrogradação da amilose possa produzir uma estrutura cristalina específica. Nos grânulos de amidos existe pequenas quantidade de lipídeos, proteínas, fibras e minerais, que podem interferir no processo de extração do amido, influenciando no rendimento e grau de purificação do produto (ZHANG et al., 2005).

### 2.1.2 Atividade enzimática do amido

Nos tecidos vegetais existem várias vias metabólicas e enzimas capazes de metabolizar o amido. Durante a síntese do amido, ocorre a participação de diversas isoformas do amido sintase, havendo ainda, a participação de enzimas ramificadoras e desramificadoras em etapas subseqüentes (MUKERJEA; YU; ROBYT, 2002). O conjunto destas enzimas é uma função da origem botânica de cada amido, assim, a mesma planta pode sintetizar diferentes tipos de amido (KOSSMANN; LLOYD, 2000).

### 2.1.3 Biossíntese do amido



A síntese do amido é realizada exclusivamente por eucariotos fotossintetizantes ou em derivados, existindo assim dois tipos de amido. Um tipo é encontrado no citoplasma de algas vermelhas e o outro, em plastídios de algas verdes e plantas superiores (BALL; MORREL, 2003).

De acordo com Feniman (2004) os amidos são sintetizados nas células de cada planta e adquirem tamanhos e formas prescritos pelo sistema biossintético das plantas e pelas condições físicas impostas pelo contorno do tecido.

O amido é produzido durante o dia a partir dos produtos da fotossíntese, nas folhas das plantas, sendo acumulado de maneira transiente nos cloroplastos, sob a forma de grânulos insolúveis. Durante a noite, ocorre a degradação do amido, e os carboidratos são exportados a partir do plastídio, predominantemente como maltose e glicose (NIITTYLA et al., 2004).

## 2.2 PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DO AMIDO

### 2.2.1 Poder de Inchamento (PI)

O poder de inchamento é uma medida da capacidade de hidratação dos grânulos de amido. A determinação do PI é realizada através do peso do grânulo de amido intumescido e de sua água oclusa (ASAOKA; BLANSHARD; RICKARD, 1992).

De acordo com French (1984) o amido que é insolúvel em água fria, pode absorver uma determinada quantidade de água de maneira reversível em sua região amorfa. Já quando aquece o sistema, o grânulo de amido absorve a água de maneira irreversível, perdendo sua estrutura cristalina. Depois de rompida a estrutura cristalina ocorre a interação das moléculas de água com os grupos hidroxilas da amilose e da amilopectina, proporcionando o inchamento dos grânulos.

A absorção de água em temperatura ambiente é proporcionada por grânulos de amido danificados com grupos hidrofílicos disponíveis. Quando o amido é submetido à ação da energia mecânica ou térmica de maior grandeza, o índice de absorção de água decresce indicando destruição da integridade molecular do amido (SRIBURI; HILL, 2000).

### 2.2.2 Gelatinização

Quando as moléculas de água possuem energia cinética suficiente para superar as pontes de hidrogênio entre as moléculas de amilose e amilopectina, ocorre à hidratação, o que causa o intumescimento do grânulo. Ao continuar a expansão, o grânulo se rompe, liberando a amilose para a fase aquosa e iniciando a gelatinização, que é uma transição irreversível (ZHOU et al., 2002).

Yu e Christie (2000) relatam que o comportamento térmico dos amidos envolve gelatinização, solubilização, transição vítrea, cristalização, mudança da estrutura cristalina, volume de expansão, degradação molecular e movimento de água.

Depois de ocorrer a gelatinização, as moléculas de amilose, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para formar pontes de hidrogênio entre as hidroxilas de polímeros adjacentes. Assim, há diminuição de volume e a afinidade do polímero pela água é reduzida, o que permite ao amido gelatinizado formar filmes estáveis e flexíveis (BOBBIO; BOBBIO, 1995).

### 2.2.3 Retrogradação

Com o resfriamento do gel, as cadeias do amido perdem energia e as pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxila das moléculas de amilose adjacentes ficam mais fortes, proporcionando firmeza do gel e aumento da opacidade do mesmo. Este processo de cristalização das cadeias de amido recebe o nome de retrogradação (FRANCO et al., 2001).

Segundo Ishiguro, Noda e Kitahara (2000) a retrogradação está relacionada com teor de amilose e distribuição do tamanho da cadeia, pois ela ocorre preferencialmente na amilose e nas cadeias mais longas de amilopectina.

## 2.3 OBTENÇÃO E INDUSTRIALIZAÇÃO DO AMIDO

Atualmente o mercado mundial de amido está dividido principalmente em cinco matérias-primas, milho, batata, batata-doce, mandioca e trigo. Dessas, o milho é a mais significativa, com 75% da produção mundial de amido, sendo a principal fonte de amido nos Estados Unidos, na Europa e no Brasil (VILPOUX, 1998).

Para o setor de fabricação de papel o amido de milho é o mais utilizado, juntamente com o amido de mandioca. Sendo assim, o processo de produção a seguir, oferece uma noção de como cada um dos componentes são obtidos:

### 2.3.1 Amido de milho

O milho é composto por quatro componentes que são o amido, o glúten, o germe e a casca, conforme demonstrado na figura abaixo. O amido conforme já mencionado neste trabalho é um polímero de glicose, o glúten é uma substância protéica, o germe é uma substância graxa e a casca é uma substância fibrosa (CORNPRODUCTS, [199?]).

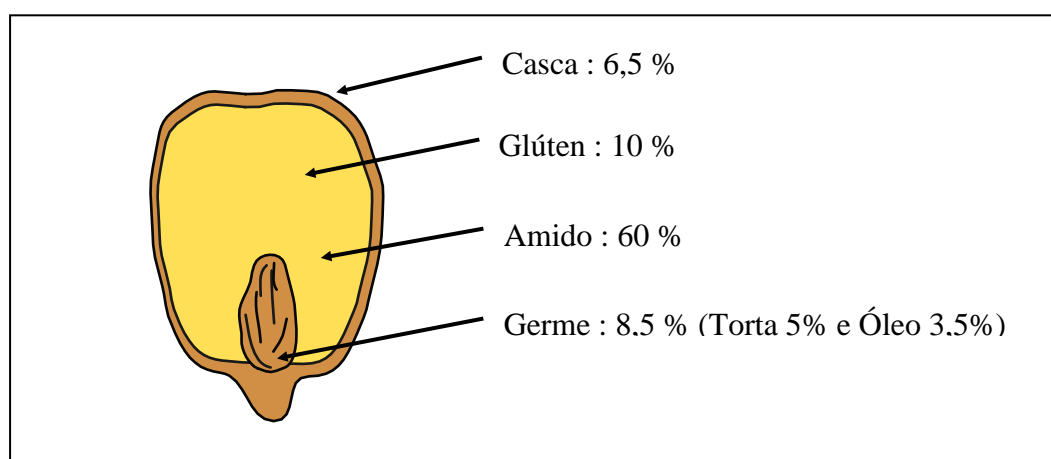


Figura 1: Componentes do milho  
Fonte: CORNPRODUCTS, ([199?]).

Inicialmente o milho é recebido pelas empresas e estocado em silos. Posteriormente os grãos passam por um processo de peneiramento para a limpeza, e são encaminhados aos maceradores, onde os grãos são lavados e amolecidos. Após os grãos são enviados para o processo de moagem, onde é liberado o germe, e a casca. O amido e o glúten são separados por diferença de densidades em hidrociclones (CORNPRODUCTS, [199?]).

Segundo Maurer (2001), a maceração é realizada com a imersão do milho limpo, durante cerca de quarenta horas em água quente, com a adição de dióxido de enxofre.

O amido separado pode ser direcionado diretamente para secagem que posteriormente será comercializado como amido regular, ou ainda pode ser enviado à estação de modificação, onde sofrerá os diversos processos de hidrólise e adição de grupos funcionais de maneira a

atender as diversas necessidades das indústrias alimentícias, papel, bebidas, têxtil, embalagem, entre outras (CORNPORODUCTS, [199?]).

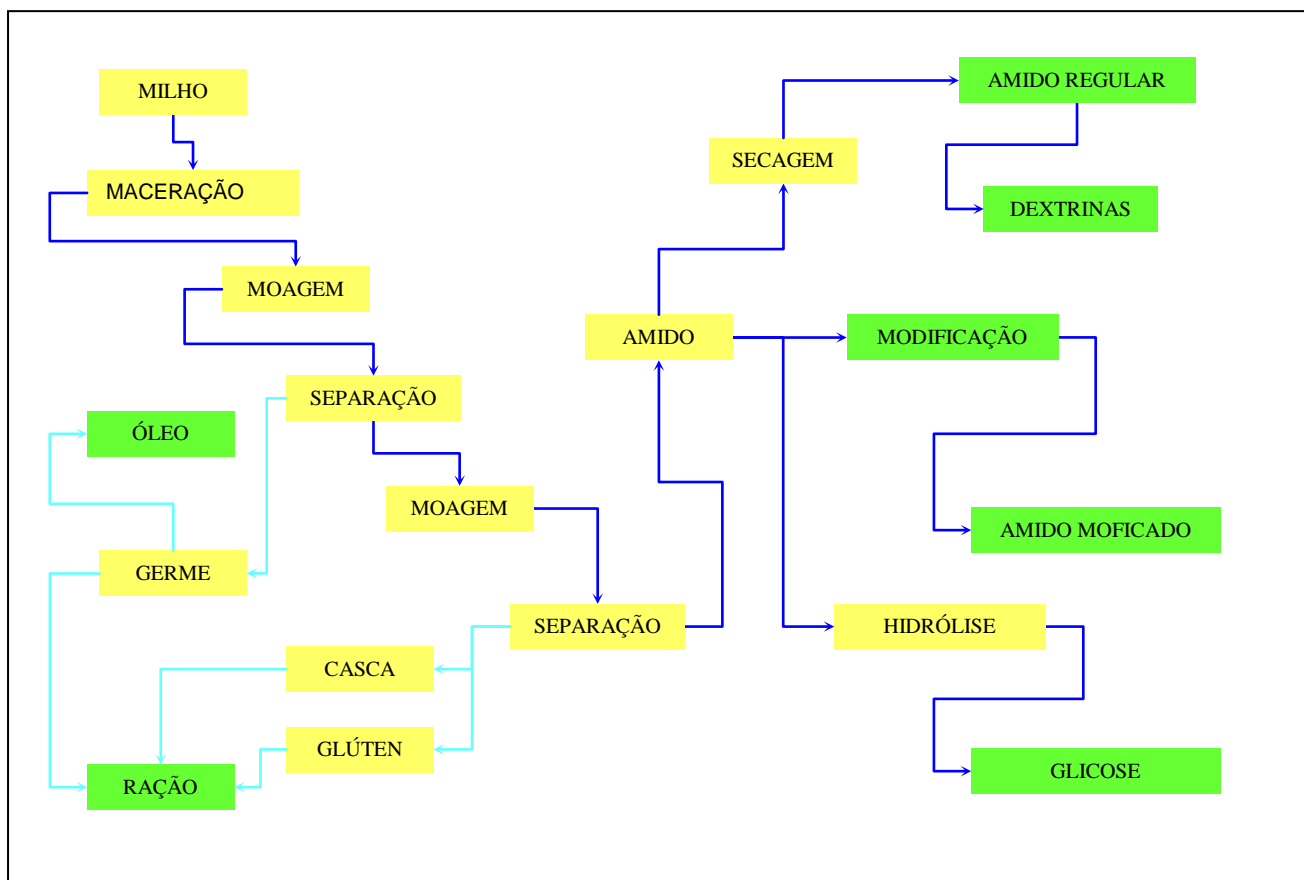


Figura 2: Fluxograma processo úmido para extração de amido

Fonte: CORNPORODUCTS, ([199?]).

### 2.3.2 Amido de mandioca

A raiz da mandioca é composta basicamente de película parda, entrecasca e polpa. A composição básica é de, aproximadamente, 70 % de umidade, 15 % a 30 % de amido, 0,7 % de proteína, 0,4 % de fibra e 0,5 % de cinza (CEREDA, 2001a).

Por ser a mandioca rica em amido, este é o principal produto obtido a partir dela, pois dele obtém-se o maior número de aplicações e subprodutos. O processo de produção de amido de mandioca consiste das etapas de colheita, transporte, recepção e pesagem, lavagem e descascamento, trituração, desintegração, extração, purificação, concentração, desidratação, secagem e ensacamento (ABAM, 2012).

A mandioca após a colheita deve ser transportada no período máximo de 24 horas, pois a partir daí já começam os ataques de microorganismos, principalmente dos fungos. Durante a etapa de lavagem e descascamento é retirado somente a pele (casca marrom), evitando perdas de teor de amido, posteriormente o tamanho das raízes são padronizados ao passar pelos trituradores. Posteriormente na etapa de desintegração o amido é liberado pelo contato entre as raízes e as laminas dentadas de um cilindro rotativo (ABAM, 2012).

Na extração o amido é separado das fibras da mandioca, resultando em um “leite” que é purificado com a adição de água e centrifugado para a retirada dos amidos solúveis e partículas estranhas. Logo em seguida, o amido é concentrado e depois bombeado para o desidratador, que leva o amido a uma umidade de 45%, para que seja posteriormente secado. A última etapa é o ensacamento do produto final (ABAM, 2012).

## 2.4 PRINCIPAIS TIPOS DE AMIDO

### 2.4.1 Amidos não modificados (“in natura”)

Os amidos não modificados, também chamados de amido “in natura” são aqueles obtidos do próprio cereal e/ou raiz através de processo de extração específico, os quais mantêm as suas características físico-químicas originais (RUTENBERG; SOLAREK, 1984).

### 2.4.2 Amidos modificados

Os amidos modificados foram desenvolvidos para suprir uma ou mais ausências das propriedades do amido “in natura”, com o objetivo de aumentar 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; SOLAREK, 1984).

De acordo com Vilpoux (1998), a produção de amidos modificados é uma alternativa que vem sendo desenvolvida há algum tempo, possibilitando introduzir novas matérias-primas amiláceas como fonte de amido com características interessantes industrialmente.

Os amidos modificados são utilizados em diversos segmentos da indústria como o alimentício, papelero, têxtil, mineração, cosmético, químico entre outros. Uma série de modificações é permitida 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, 2001b).

#### 2.4.2.1 Amidos catiônicos

Os amidos catiônicos são obtidos a partir de amidos regulares “in natura”, que são tratados quimicamente com reagentes que possuem um íon positivo. A ligação química pode ser um éster ou um éter embora a ligação éter seja preferida por ser mais estável. Os reagentes típicos usados para a preparação destes produtos são grupos amino, imino, amônio, sulfato e fosfato, sendo os sais de amônio quaternário os mais utilizados (SOLAREK, 1986). Sua configuração básica é mostrada abaixo:

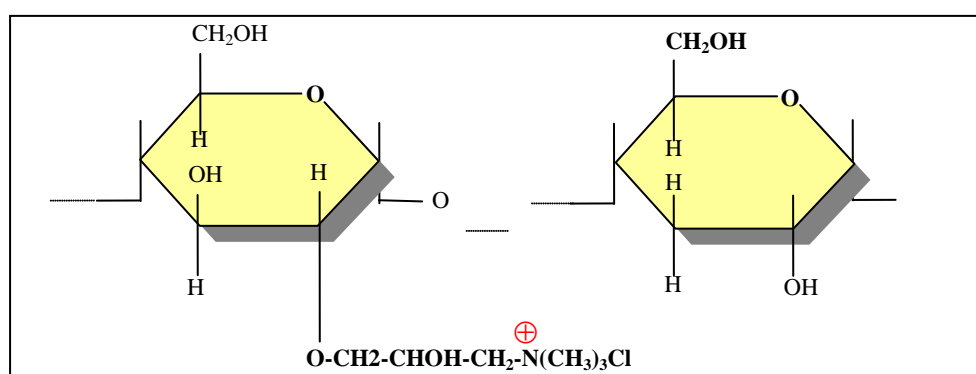


Figura 3: Esquema básico de éter de amido catiônico  
Fonte: CORNPRODUCTS, ([199?]).

Para serem utilizados como aditivos em indústrias, os amidos catiônicos são preparados a partir de reações com compostos químicos de baixo custo e alto rendimento de processo. Um reagente muito utilizado é o cloreto de 3-cloro 2-hidroxi-propiltrimetilamônio, que possui um nitrogênio quaternário que o torna carregado positivamente independentemente do pH do meio (SOLAREK, 1986).

### 2.4.2.2 Amidos anfóteros

Os amidos anfóteros são amidos que possuem em sua estrutura tanto íon positivo (grupo catiônico), quanto íon negativo (aniônico). Geralmente os grupos aniônicos estão presentes na forma de fosfatos (CORNPRODUCTS, [199?]).

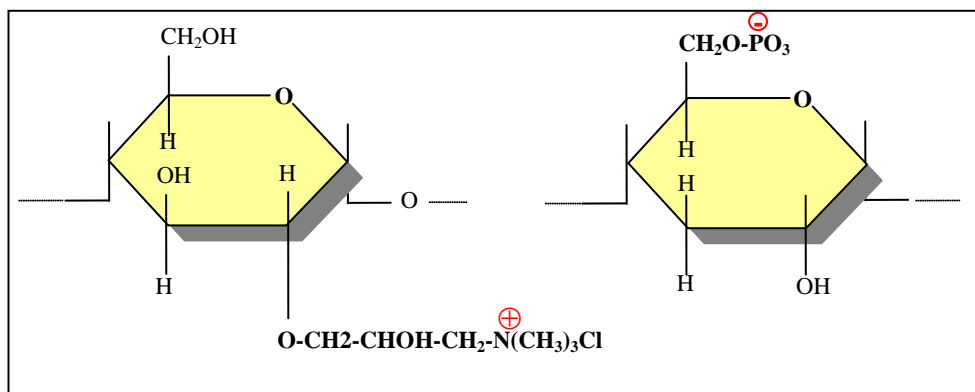


Figura 4: Esquema básico do éter de amido anfótero  
 Fonte: CORNPRODUCTS, ([199?]).

O principal fator que diferencia os amidos catiônicos e/ou anfóteros é o grau de cationicidade, que é avaliado medindo-se o grau de substituição (degree of substitution, D.S.) do amido. A determinação do D.S. é feita quantificando-se o número de moles de nitrogênio que foi ligado à molécula de amido no decorrer da reação de cationização, uma vez que o reagente utilizado contém nitrogênio. A variação do grau de substituição resultará na variação do grau de cationicidade dos produtos que, normalmente classificam-se em: baixo, médio ou alto grau de substituição (CORNPRODUCTS, [199?]).

## 2.5 O AMIDO NA FABRICAÇÃO DE PAPEL

Na produção de papel a madeira é a principal matéria-prima, sendo que ela é formada por aproximadamente 50% de celulose, 25% de lignina, 20% de hemiceluloses e outros componentes como resinas, matéria graxa e cinzas. O papel pode ser produzido somente com a madeira sem tratamento, que resulta em um produto com baixa resistência mecânica, pois não é possível ter um bom entrelaçamento entre as fibras. Porém, quando a madeira sofre um tratamento químico, com a finalidade de remover a lignina e outros componentes solúveis indesejáveis, as fibras ficam mais livres. Com a adição de cargas e aditivos ao processo é

possível fazer com que ocorra uma forte ligação fibra-fibra, resultando em um produto com propriedades físico-mecânicas adequadas (MENTZER, 1984).

Com o objetivo de melhorar as variáveis operacionais e a qualidade final do papel, vários aditivos são adicionados ao processo devido a funções importantes que os mesmos propiciam. Dentre os aditivos destacam-se os agentes de retenção, agentes de drenagem, os aditivos para controle de demanda iônica, os agentes de colagem e os agentes de resistência a seco, como por exemplo, o amido catiônico (SILVA, 2010).

Segundo Tamezava (1981), a utilização de aditivos não fibrosos na indústria papelreira com a finalidade de modificar as características do papel, ou até mesmo para facilitar a sua fabricação, é uma prática tão ou mais antiga que a própria manufatura do papel. Assim, o amido já era empregado na confecção do papiro, precursor do papel.

De acordo com Reiner et al. (1985) a utilização de amido na fabricação de papel é uma técnica bastante antiga e cita que muitos são os tipos existentes de amido, tendo cada um suas particularidades, que determinam o modo e as vantagens obtidas através do seu uso.

O amido e seus derivados são largamente utilizados na indústria papelreira com o principal objetivo de melhorar as propriedades físicas do papel. Além disso, o amido após tratamento químico pode influenciar positivamente a resistência física dos papéis, e pode contribuir significativamente para melhorar a retenção e drenagem do sistema de produção, conseqüentemente aumentar a produção (ABTCP, 1995).

O amido tem uma grande importância para a indústria de papel dentre as inúmeras vantagens de sua utilização pode-se destacar que quando se utiliza amido é possível economizar nas fibras do papel, por exemplo, aumentando os níveis de cargas, ou aumentando o uso de fibras recicladas e de alto rendimento. Isto é possível, pois o amido compensa a perda de resistência causado por essas matérias-primas menos nobre. (ABTCP, 1995).

De uma maneira geral, se busca a utilização do amido mais vantajoso para o processo. Há vários fatores que pode determinar a escolha do amido mais adequado, que são influenciados pelo tipo de papel, pela composição fibrosa utilizada, pelo tipo de máquina, pela condição de refinação das fibras e por outros fatores como o econômico. Porém, o amido mais indicado e ideal seria aquele que possibilitaria o máximo de resistência final, melhoria da aparência, com o máximo de retenção e o mínimo custo. Infelizmente nenhum amido cumpre todos essas exigências, mas a maioria atende às necessidades inerentes do processo (ABTCP, 1995).



## 2.6 AMIDO NA PARTE ÚMIDA (“WET END”)

A base da química da parte úmida está relacionada com o conhecimento das propriedades do sistema em meio aquoso antes e após a adição dos aditivos de retenção, bem como o seu controle (BLANCO; NEGRO; TIJIRO, 2001).

Grande parte dos mecanismos na química da parte úmida da fabricação de papel está relacionada às interações eletrostáticas envolvendo cargas iônicas geradas em meio aquoso. Os grupos carboxílicos da celulose e hemicelulose são as principais fontes de carga aniônica resultante de uma suspensão aquosa de fibras branqueadas medido através do potencial eletrocinético (SILVA, 2010).

A química da fabricação de papel pode ser considerada como a química de superfície coloidal dos componentes, principalmente fibras e aditivos, de um sistema pertinente a uma determinada máquina, estando relacionada a uma série de variáveis interligadas. Essas variáveis estão relacionadas com a repulsão de partículas, água de hidratação, repulsão de finos e a área superficial dos componentes envolvidos (ABTCP, 1995).

Além de fibras, o papel é constituído de fragmentos de fibras, de finos, de carga mineral e de aditivos químicos. No processo de formação da folha, na parte úmida da máquina, interações entre estes constituintes são importantes e influenciam tanto no desempenho do processo quanto na qualidade do papel (STÉN, 1999).

A refinação e a adição de amido são duas alternativas muito usadas na fabricação do papel com o objetivo de aumentar a resistência a seco do produto final. A utilização conjunta consiste em uma das primeiras tecnologias adotadas para melhorar a resistência do papel, e ainda é muito utilizada (SILVA, 2010).

Durante o processo de fabricação de papel são realizados tratamentos como a refinação, onde a pasta celulósica passa através de discos em um equipamento chamado refinador, com a finalidade da fibrilação, que é o rompimento da 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 (FRANCO et al., 2001).

A adição de amido normalmente é realizada durante a refinação ou no tanque de mistura na preparação da massa. Esse procedimento faz com que o amido se distribua uniformemente na massa, melhorando as propriedades mecânicas da folha (PIRES, 1988).

A complexa composição química da fabricação do papel promove interações físico-químicas entre os diversos componentes no sistema de preparação de massa e durante a formação da folha de papel, que tem grande influência sobre a aplicação do amido. Existem também outros fatores que influenciam sua aplicação, como por exemplo, a relação das cargas elétricas presentes em fibras, finos, carga mineral, características físicas como grau de refino, hidratação das fibras, características da polpa, tipos de aditivos utilizados como agentes de colagem, agentes de retenção, sulfato de alumínio (ABTCP, 1995).

O efeito da adição de amido pode ser melhor explicado quando levam em consideração alguns fatores (ABTC, 1995), como por exemplo:

- Forças de atração entre o amido solubilizado, as fibras e as cargas minerais. Onde se tem forças de van der Waals e pontes de hidrogênio nas regiões não iônicas do amido, além de atração eletrostática mais pontes de hidrogênio nas regiões catiônicas do amido.

- Absorção do amido sobre a superfície das partículas sólidas e floculação dos finos e cargas mineral pelo amido catiônico.

- Aumento da força de atração das partículas sólidas durante o processo de drenagem e secagem do papel.

### **2.6.1 Amidos Não Modificados na Massa**

Os amidos não modificados, pelo fato de possuir estrutura molecular e carga iônica similar à celulose, apresentam carga levemente aniônica, que desenvolve ligações muito fracas entre eles e as fibras. Por apresentar ligações fracas, as mesmas são rompidas por forças de cisalhamento geradas no sistema de preparação de massa e com isso, a retenção deste tipo de amido é muito baixa. Assim, para se atingir resultado considerável de resistência física é necessário a utilização de altas taxas de aplicação do mesmo (ABTCP, 1995).

Neste tipo de aplicação o amido deve ser utilizado gelatinizado, à baixa concentração, na faixa de 1 a 3% de sólidos, de modo a proporcionar uma dispersão homogênea na massa (ABTCP, 1995)

As maiores desvantagens da utilização do amido não modificado na massa são a baixa retenção do mesmo, a necessidade de altas taxas de aplicação para obtenção de bons resultados e o aumento do D.B.O. (ABTCP, 1995).

### 2.6.2 Aplicação via Sistema de “Spray”

A aplicação de amido não modificado (“in natura”) no “wet end” através do sistema “spray”, pode ser definida como a aplicação uniforme de uma suspensão de grânulos de amido cru ou parcialmente intumescido, sobre ou entre camadas de uma folha de papel durante a sua formação. A suspensão de amido é aplicada por meio de uma série de bicos “spray” especialmente desenhada, fixados numa barra montada sobre a tela da máquina de papel (CORNPRODUCTS, [199?]). Os bicos “spray” utilizados são do tipo leque plano, de tal forma que cada área do papel recebe amido de três bicos sobrepostos, conforme esquema da figura a seguir:

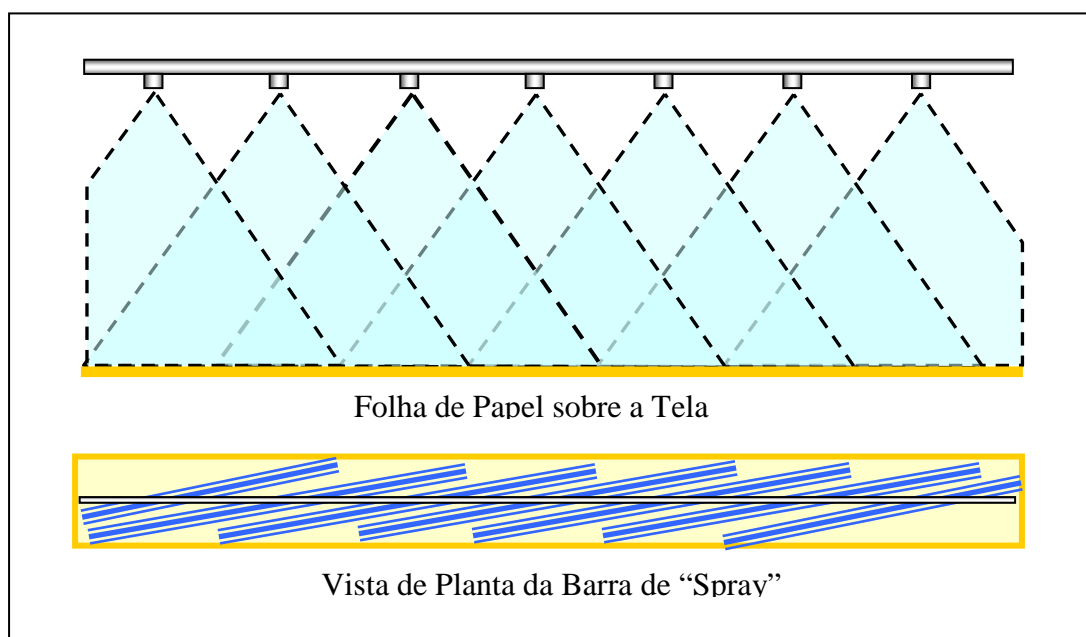


Figura 5: Esquema de barra de aplicação de amido via “spray”

Fonte: CORNPRODUCTS, ([199?]).

A suspensão de amido é continuamente circulada no sistema, que pode ser ajustado para cada aplicação em particular. Assim, para ajustar a aplicação de acordo com as

características físicas que se deseja, podem-se alterar a variável concentração do amido, pressão do "spray", altura da barra sobre a tela, ângulo de aplicação do "spray" e dimensões das gotículas (CORNPRODUCTS, [199?]).

As principais vantagens da aplicação de amido através do sistema "spray" são a retenção, que é acima de 90%, o grau de penetração e a facilidade de operação e controle, onde é possível obter resultados simultaneamente (CORNPRODUCTS, [199?]).

Abaixo segue um fluxograma geral do sistema de aplicação de amido via spray:

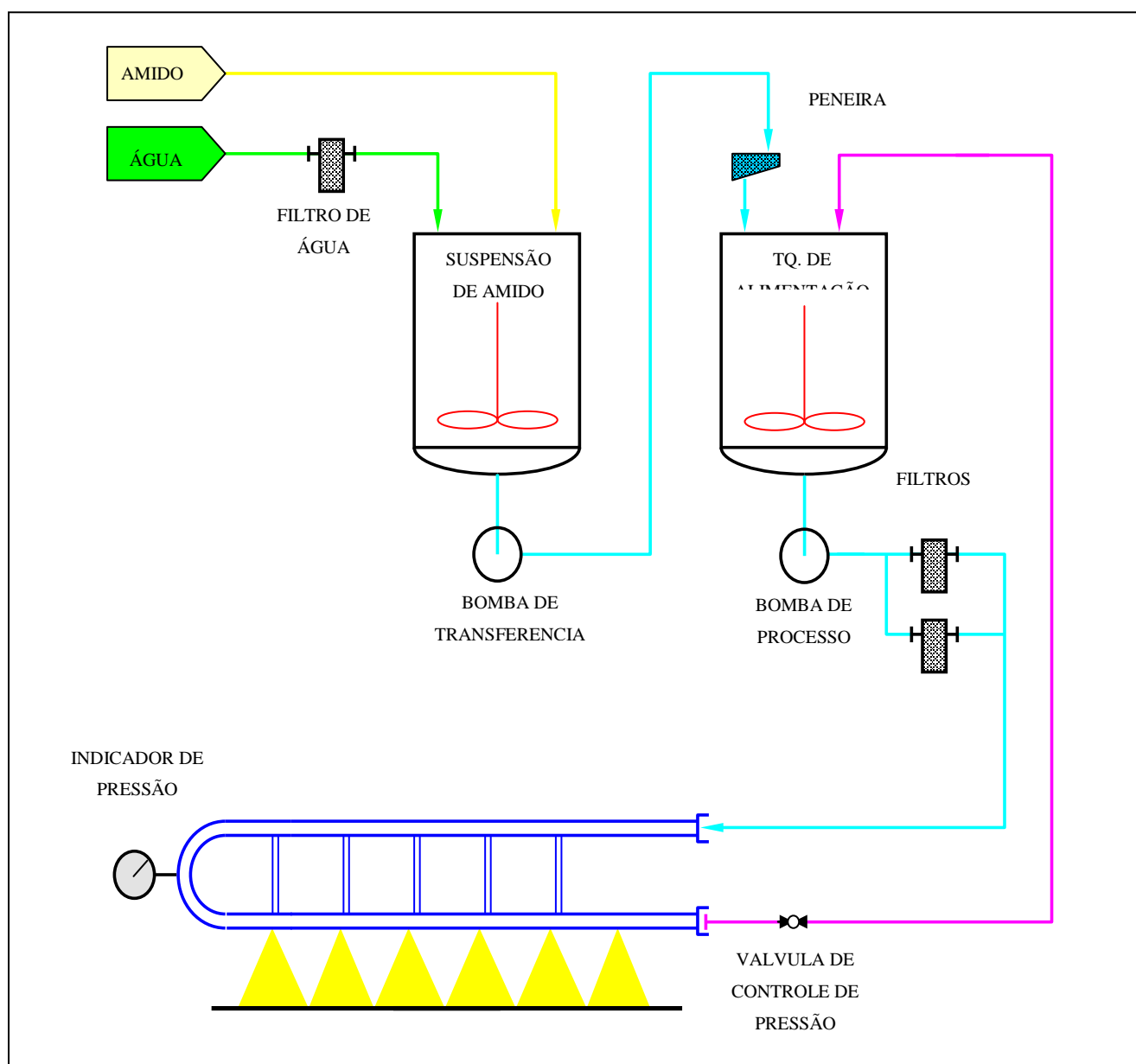


Figura 6: Fluxograma geral – Sistema "Spray"  
Fonte: CORNPRODUCTS, ([199?]).

### 2.6.3 Amidos catiônicos e amidos anfóteros no “wet end”

Os amidos catiônicos são importantes derivados comerciais utilizados em grandes quantidades na fabricação de papel. No “wet end” este aditivo é usado para retenção de fibras, para melhorar a drenagem e aumentar as resistências das folhas formadas (PIRES et al., 1988).

Segundo Nachtergaele (1989) os principais benefícios do uso de amido modificado na fabricação de papel são a melhoria na retenção de finos, a melhoria da resistência mecânica, aumento da produtividade devido à melhora na drenagem.

Para Maher e Cremer (1986) a utilização de amido modificado também proporciona 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 para a produtividade.

Dentre os amidos modificados, os catiônicos são os mais utilizados na fabricação de papel, pois pelo fato de possuir grupos químicos com cargas positivas, favorecem a ligação das fibras com estes amidos resultando em diversos benefícios (MAHER; CREMER, 1986).

O uso do amido catiônico na fabricação de papel no processo de “wet end” requer uma total gelatinização deste para um melhor aproveitamento, 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; 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) quando comparam a aplicação de amido catiônico com o oxidado em papéis puderam verificar 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.

Em estudo de comparação entre os amidos catiônicos derivados de grupos amino quanto à eficiência de floculação, Khalil e Aly (2001) verificaram que o amido proveniente da reação com o quaternário de amônio foi o que obteve o melhor resultado, pois demandou menor consumo.

A atração 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. Este fato está relacionado com a presença de cargas elétricas que aumentam a adsorção devido às forças eletrostáticas representadas por estas cargas (MARTON, 1996).

De acordo com Marton (1996), o amido catiônico tem como principal função criar pontes entre as fibras e os grupos hidroxilos livres da glucose existentes no amido e participa igualmente nas ligações por pontes de hidrogênio com a superfície das fibras de celulose, as quais são mais frequentes do que as resultantes das ligações fibra-fibra. Deste modo, o amido catiônico melhora as propriedades mecânicas do papel, como o arrebentamento, a coesão interna e a resistência à tração para o mesmo nível de refinação.

Devido ao seu mecanismo ser baseado na floculação, o amido catiônico melhora por um lado, algumas propriedades, mas influencia negativamente em outras. De fato, o seu uso influencia negativamente, a permeabilidade ao ar e a formação do papel, no entanto, aumenta a retenção dos finos e das cargas (MARTON, 1996)

Geralmente os amidos modificados são utilizados para melhoria das resistências físicas, retenção ou simultaneamente ambos. Em alguns casos podem ser utilizados com o objetivo de aumentar a velocidade da máquina de produção de papel, por intermédio da melhoria da drenagem e secagem (ABTCP, 1995).

Podemos enumerar vários benefícios que podem ser obtidos com a utilização dos amidos catiônicos e/ou anfóteros (ABTCP, 1995), destacando-se:

- aumento da retenção total (carga mineral, finos e do amido);
- melhora das resistências interna e superficial (Tração, Mullen, CMT, Denninson e IGT);
- melhora da resistência às dobras;
- melhora da colagem interna;
- auxilia na drenagem da máquina;

- melhora da formação da folha;
- aumento da resistência à úmido;
- redução do D.B.O.;
- redução da porosidade;
- auxílio no equilíbrio de carga do sistema.

Para a seleção do tipo de amido a ser utilizado deve-se inicialmente definir qual o objetivo de sua utilização. Depois, para eleger qual o melhor tipo de amido, é utilizada como base a atividade catiônica do amido conjugado com a finalidade de sua utilização, porém deve-se ressaltar que trata-se de recomendações iniciais e o melhor produto somente será obtido após avaliações industriais. Se o objetivo desejado é retenção de carga, devemos utilizar um amido com alta atividade catiônica, porém se o que se deseja é retenção de finos, devemos optar pelo amido com média atividade catiônica. Agora, se o objetivo principal é aumentar a resistência do papel, o amido mais indicado é o que tem baixa atividade catiônica (ABTCP, 1995).

O ponto de aplicação do amido, bem como a sua concentração são fatores que influenciam sobre os resultados. Para melhorar a retenção é recomendado utilizar em um ponto com baixa consistência e concentração aproximada de 1%. Já se o objetivo é resistência, deve-se aplicar após a refinação, no tanque de massa, com concentração de 2 a 3% (ABTCP, 1995).

Amidos catiônicos ou anfóteros atuam na retenção de três componentes básicos: finos, carga mineral e, do próprio amido. Quando estes amidos são adicionados somente visando retenção, geralmente não são econômicos. A seleção de um agente de retenção apropriado pode ser mais vantajosa. Entretanto, é comum complementar o uso de um agente de retenção com o de um amido catiônico para se manter ou melhorar a formação e/ou prevenir uma possível queda de resistência física na folha de papel (ABTCP, 1995).

Segundo Silva (2010), a adsorção de estruturas eletricamente carregadas, como o amido catiônico, sobre a superfície do material fibroso em interface sólido-líquido, é importante, pois pode controlar o processo de retenção de carga. De acordo com Reiner (1985), o amido catiônico apresenta-se como mais eficiente em relação aos outros amidos quando comparados na melhoria de retenção de cargas.

A resistência dos papéis atribuída à utilização de amidos está em geral, diretamente relacionada com sua quantidade aplicada em relação à fibra. Considerando a química da parte úmida, o amido ionizado é adicionado para aumentar a resistência a seco do papel porque melhora as ligações interfibras (SILVA, 2010).

Os amidos ionicamente carregados, devido às suas características, desenvolvem ligações interfibras muito fortes, comparadas com sistemas sem amido, o que demonstra que, geralmente, sua auto-retenção é elevada, resultando em uma melhora nas propriedades relacionadas com resistência (CORNPRODUCTS, [199?]).

Esta melhora de qualidade compensa à utilização de fibras menos nobres (pastas e aparas), e reduz a necessidade de refino contribuindo para a redução no consumo de energia e melhora na drenagem. Além disso, a utilização do amido pode compensar a queda de resistência, normalmente associada ao maior teor de cinzas. Há, no entanto, um limite para estas quantidades que será norteador por fatores relacionados com o balanço de cargas elétricas do sistema, assim como, os econômicos. Quanto maior a cationicidade do amido, este estará sujeito às taxas de aplicação menores, tendo em vista a interferência no equilíbrio de cargas do sistema (CORNPRODUCTS, [199?]).

A adição de amidos não iônicos (“in natura”) à massa tem sido usada para aumentar a resistência dos papéis, porém estes amidos são menos eficientes que os amidos catiônicos e/ou anfóteros e, por conseguinte, requerem maiores níveis de adição, para proporcionar as mesmas propriedades. Assim os amidos não iônicos contribuirão para o aumento da D.B.O.. Por outro lado, os amidos catiônicos e/ou anfóteros tendem a flocular materiais aniônicos, reduzindo, com isso, a D.B.O. (CORNPRODUCTS, [199?]).

A melhora na drenagem da máquina pode ser um fator significativo na seleção do amido catiônico e/ou anfótero, pois sua aplicação contribui para o aumento do teor seco da folha que entra na seção das prensas, podendo propiciar um aumento na velocidade de máquina (ABTCP, 1995)

O amido na forma catiônica também pode atuar nas reações de neutralização do lixo aniônico controlando a demanda catiônica, embora esta não seja sua função principal quando adicionado após a etapa de refino da polpa (SILVA, 2010).

#### **2.6.4 Variáveis na aplicação dos amidos catiônicos e/ou anfóteros**



Quando um amido catiônico ou anfótero é aplicado em um sistema, seu desempenho deve ser totalmente monitorado e deve ser dado tempo suficiente para que o sistema atinja um equilíbrio de cargas. O tempo requerido dependerá do tipo e grau de cationicidade do produto selecionado. Deverão ser monitoradas todas as variáveis que venham a interferir direta ou indiretamente no desempenho do processo, tais como o ponto de aplicação e a taxa de dosagem (ABTCP, 1995).

O ponto de aplicação dependerá dos benefícios desejados com a aplicação do amido catiônico ou anfótero. Quando adicionamos o amido à massa nos pontos de alta consistência, daremos ênfase às propriedades relacionadas à resistência física do papel. Nos pontos de baixa consistência, próximos à caixa de entrada, propriedades relacionadas à retenção e drenagem serão realçadas. Na sucção da bomba de mistura, valores relacionados com resistência e retenção serão favorecidos, porém, ambos com menor intensidade (ABTCP, 1995).

Outro método possível é dividir a aplicação em dois pontos, aplicando cerca de 20 a 30% do amido na região de baixa consistência e, o restante, na região de alta consistência, por exemplo, do tanque de mistura em diante (ABTCP, 1995).

A taxa de aplicação também está relacionada com os benefícios a serem alcançados. Quando objetivamos ganhos de resistência física do papel, recomenda-se trabalhar com quantidades maiores de amidos, quantidades estas que serão mais elevadas, quanto maior for o benefício requerido (ABTC, 1995).

## 2.7 AMIDO NA COLAGEM SUPERFICIAL FABRICAÇÃO DE PAPEL

Os principais tipos de tratamentos superficiais realizados nos papéis são a colagem superficial, calandragem em máquina, revestimento e supercalandragem. Os processos de colagem superficial e de revestimento envolvem aplicação de componentes químicos na superfície do papel, enquanto que os processos de calandragem são apenas tratamentos mecânicos (MAURER, 2001).

Segundo Maurer (2001), devido à necessidade das indústrias papelarias melhorarem a imprimabilidade nos papéis de impressão e escrita, tem ocorrido um aumento e diversificação da utilização de aditivos, os quais afetam diretamente a qualidade e propriedades do papel.

Exemplos típicos de aditivos são as cargas minerais e os chamados químicos funcionais, de que se destacam os agentes de retenção e os agentes de colagem.

De acordo com Glittenberg e Voift (2004) a colagem pode ser aplicada diretamente na massa de papel, chamada de colagem interna ou ela pode ser realizada na superfície, chamada de colagem superficial. A colagem superficial tem como objetivo aumentar a resistência superficial e a rigidez do papel, controlar sua porosidade e melhorar as propriedades de impressão.

Para a colagem superficial utilizam-se normalmente copolímeros em combinação com o amido, do que resulta a formação de uma matriz reticular na forma de filme à superfície do papel. Este filme, reduzindo o tamanho médio dos poros da superfície e aumentando a tensão superficial de fibras, faz diminuir a absorção de água e de outros líquidos, bem como a rigidez à superfície. (MAURER, 2001).

O equipamento usado para a aplicação da colagem superficial é a prensa de colagem, que consiste basicamente dois rolos, entre os quais passa a folha de papel já formada, com umidade entre 5 à 15%. A solução de amido é retida no “nip” da prensa de colagem e é aplicado sobre a folha de papel na forma de um filme contínuo em todo seu perfil (CORNPRODUCTS, [199?])..

O amido, após a etapa de prensagem da folha, é aplicado na superfície do papel através da “size press”, com o objetivo de prevenir o arrancamento da superfície no papel, numa etapa conhecida como colagem superficial (SILVA, 2010).

Existem basicamente dois tipos de aplicação que podem ser utilizados, como pode ser verificado nos exemplos abaixo:

Na prensa de colagem por imersão a folha é passada através de um banho do agente de colagem situado acima do “nip” dos rolos aplicadores. Isto foi padrão durante muito tempo, porém devido à turbulência o limite de velocidade é de aproximadamente 1000 m/min. (HOLIK, 2010).

Na prensa de filme foi introduzida nos anos 80 e supera as limitações de velocidade da prensa de colagem com banho. Neste tipo de aplicação, a quantidade necessária de agente de colagem é pré-dosada na forma de película nos rolos e em seguida transferida à folha de papel no “nip” de prensagem. A pré-dosagem para altas velocidades é feita nos rolos de prensa com uma barra medidora perfilada (HOLIK, 2010).

Aproximadamente 70 e 75% de todo amido usado diretamente na indústria de papel é destinado para colagem superficial ou como ligante para pigmentos em aplicações pré-“coating”. Os principais benefícios da aplicação de amido superficial estão relacionados com a printabilidade, resistência superficial, controle de absorção de tintas e solventes em geral além da melhoria das características mecânicas do papel (CORNPRODUCTS, [199?]).

A colagem superficial é afetada por três fatores principais. O fator formulação de colagem afeta a colagem devido ao teor de sólidos, a viscosidade, a temperatura, o tipo de amido. O fator papel tem influência devido à porosidade, densidade, teor de carga mineral, colagem interna e teor de umidade. O fator relacionado ao equipamento, pois o diâmetro, a dureza e a pressão dos rolos da prensa além da velocidade da máquina influenciam na colagem superficial (Rutar, 2000).

Existem algumas desvantagens na utilização de amido na colagem superficial, pois aproximadamente 20% do consumo do vapor necessário para secagem total do papel com tratamento em prensa é usado na remoção da água, incorporada à folha na prensa, reduzindo a velocidade da máquina de papel. Além disto, o amido é mais difícil de secar que a fibra. Também a quantidade de amido aplicada pode ter influência sobre a opacidade da folha de papel (CORNPRODUCTS, [199?]).

### **2.7.1 Amidos modificados para colagem superficial**

O processo de conversão pode ocorrer nas instalações da indústria de papel e pode ser via enzimática, por oxidação ou conversão termoquímica. As vantagens de se fazer a conversão em loco são a flexibilidade na formulação variando o grau de conversão e a possibilidade de utilizar amido regular que é mais barato. Porém existem as desvantagens que são as necessidades de ter um bom controle de pH, temperatura, a ocorrência de formação de açúcares solúveis e cadeias com baixo peso molecular, prejudicando a formação de filme. Outra desvantagem é que embora inúmeras indústrias de papel utilizem com sucesso o processo de conversão em loco, o produto resultante é altamente sensível à variações de temperatura com conseqüentes variações de viscosidades (CORNPRODUCTS, [199?]).

Existem alguns tipos de amidos modificados que são convertidos no fornecedor de amido e tem especificações de viscosidade e grau de substituição fixa e adaptada para cada aplicação. Por exemplo, os amidos modificados por via ácida, que é o mais barato entre os modificados, porém apresenta baixa resistência de filme e tende a retrogradar (CORNPRODUCTS, [199?]).

Outro exemplo são os amidos oxidados que são um excelente formador de filme, possuem forte adesão tanto à folha de papel como de pigmentos para tinta de revestimento, e apresentam baixa tendência à retrogradação. Porém devido ao fato de agir como dispersante de cargas seu uso tem decaído (CORNPRODUCTS, [199?]).

Os amidos acetilados apresentam grande estabilidade, flexibilidade de filme, excelente adesivo para pigmentos de tinta de revestimento, no entanto, pelo fato de perder sua função acetil em meio alcalino, este tipo de amido tem certa limitação (CORNPRODUCTS, [199?]).

Já os amidos hidroxietilados são considerados por muitos papeleiros como um dos melhores amidos para uso em prensa de colagem, pois possuem grande estabilidade, proporciona um filme resistente, flexível e transparente. Somando, este tipo de amido não é sensível as variações de pH nas formulações para prensa, além de ser altamente compatível com álcool polivinílico (CORNPRODUCTS, [199?]).

Os amidos catiônicos são classificados como os melhores entre os modificados para prensa de colagem, devido ao fato de possuir alta estabilidade, aplicação mínima e controlada, excelente adesão e principalmente por ser o amido que apresenta a mais baixa carga poluente no efluente da fábrica de papel (CORNPRODUCTS, [199?]).

## 2.8 AMIDO NA FABRICAÇÃO DE PAPELÃO ONDULADO

Em 1935, Jordan Bauer, demonstrou que na concentração de 20% de sólidos o amido poderia ser usado como adesivo para papelão ondulado. Este fato representou um extraordinário avanço tecnológico, pois mostrou que o amido não era o fator limitante, como não o é até hoje, no desenvolvimento de máquinas corrugadoras velozes. Basicamente, a idéia utilizada era substituir o amido gelatinizado por uma mistura de água, amido gelatinizado e

amido não gelatinizado, e o adesivo assim preparado recebeu o nome de “Adesivo Stein-Hall” (CORNPRODUCTS, [199?]).

Em 1968, foi desenvolvido o processo “No-Carrier”, que é uma tecnologia de preparação automática de adesivos que apresentou uma grande revolução. Hoje em dia, o “High Shear” é o equipamento mais moderno para preparação de adesivo para papelão ondulado, pois é totalmente automático com planta fácil de instalação e operação (CORNPRODUCTS, [199?]).

O amido é a principal matéria-prima das formulações de adesivos para papelão ondulado, sendo que os amidos regulares são os mais utilizados. Na preparação do adesivo é adicionada soda cáustica para abaixar a temperatura de gelatinização da ordem de 72°C, que é bastante elevada para máquinas corrugadoras velozes, além de ajudar umedecer a superfície do papel permitindo o adesivo penetrar e reforçar a colagem. O boráx também é utilizado para auxiliar a retenção de água no adesivo, possibilitando uma maior uniformidade na gelatinização do amido, além de promover a agente de colagem “tack”, que é muito importante na área de colagem entre onda e capa. É importante adicionar um preservativo, que protege o adesivo contra ataques de microorganismos (CORNPRODUCTS, [199?]).

### **2.8.1 Tipos de preparação de adesivo**

O adesivo para o processo “Stein-Hall” é composto de duas frações, a primeira, denominada veículo, formada por amido gelatinizado e a segunda, denominada suspensão, formada por amido cru. A primeira fração é uma mistura de água, amido de milho e soda cáustica, que são agitados e aquecidos em um tanque, a fim de se obter uma goma, conhecida como veículo. A segunda fração é composta por água, amido de milho, bórax, veículo e preservativo. Esses componentes são misturados em outro tanque. Depois as duas frações são misturadas e o adesivo está pronto para ser enviado à máquina corrugadora (CORNPRODUCTS, [199?]).

O processo “No-Carrier” ocorre à adição de soda cáustica, a uma determinada temperatura, na suspensão de amido cru. No processo, existe um controle da reação química

através do controle da viscosidade, pois quando a viscosidade determinada é atingida, adiciona-se ácido bórico no sistema, evitando assim o total intumescimento dos grânulos de amido pela alcalinidade. As vantagens deste processo são referentes ao sistema ser automático e conseqüente economia homem/hora, menor tempo de preparação e o produto final apresenta viscosidade uniforme e estável (CORNPRODUCTS, [199?]).

Já o processo “High Shear” baseia-se no alto cisalhamento do grânulo de amido permitindo produzir adesivos com diferentes teores de sólidos, tendo como principal objetivo melhor de máquina, relacionado com aumento de velocidade e produtividade (CORNPRODUCTS, [199?]).

## 2.9 AMIDO NO REVESTIMENTO DE PAPEL

O revestimento é uma tinta que, quando aplicada em uma superfície de papel ou papel cartão, melhora substancialmente sua qualidade, principalmente imprimibilidade. O amido é um importante componente em formulações de revestimentos (coating), aumentando as propriedades óticas e de imprimabilidade do papel. O uso de amido como ligante e ou coligante em tintas para revestimento couchê em papel, está descrito em vários estudos (WURZBURG, 1989).

O amido é usado como um ligante único ou em combinação com vários ligantes sintéticos, tais como emulsões poliméricas de estireno butadieno, acetato de vinil, acrilato de estireno, acrilato de vinil ou terpolímeros diferentes. Misturas com derivados e álcool polivinil, alginatos, ou derivados de celulose são também utilizados (MAURER, 2001).

As principais vantagens da utilização de amido como ligantes é seu baixo custo, bom espessante e boa retenção de água. Porém existem as desvantagens que são a marmorização, pouca resistência a úmido, apresenta baixo teor de sólidos, tendência à migração e facilidade de contaminação por bactérias (GALVÃO, 2011).

De acordo com Maurer (2001) um requisito especial para a utilização de amido como ligante é uma boa formação de filme, no entanto, a força relativamente baixa, a sensibilidade à água e energia de superfície superior limita a utilização de amido como ligante de revestimento. O amido proporciona benefícios através do aumento da rigidez do papel revestido, mas isto pode também conduzir à fissuração na dobra após a impressão offset.

Segundo Maurer (2001), os grupos principais de amidos modificados utilizados no revestimento são:

- Amidos ácido-hidrolisado: são usados principalmente para a superfície de dimensionamento da “size press” ou calandra.

- Amidos oxidados: são disponíveis numa ampla gama de viscosidade e amplamente utilizada como um agente de superfície ou como ligante em revestimento.

- Éteres de amido: a fabrica de amido fornecer estes em classificações de viscosidade, variando de muito alta a muito baixa. Nos EUA, este é um dos produtos preferidos para a aplicações de revestimento.

- Ésteres de amido: a sua utilização ligante de revestimento é limitado a condições neutras ou ligeiramente ácido, pois podem saponificar quando levados a um ambiente alcalino.

- Amidos catiônicos: são utilizados principalmente com a finalidade de ganhos em retenção e drenagem na produção de papel, além de apresentar um crescimento na utilização em colagem superficial. O trabalho de desenvolvimento como agutinantes em cores de revestimento cationicamente dispersos está em andamento e devido aos problemas de compatibilidade além da dificuldade de fornecimento de dispersantes de pigmentos catiônicos têm limitado o seu uso até o momento.

Várias tentativas têm sido realizadas para processar um amido catiônico em revestimento de cores, que requer a utilização de um aglutinante catiônico. Apesar das vantagens do amido catiônico aparentes na cobertura de fibras, não tem havido utilização generalizada, porque exigirá condução do processo de fabricação de papel sob condições catiônicas (MAURER, 2001).

## 2.10 AMIDO COMO PROMOTOR EM COLAGEM ALCALINA

No caso de Sistemas Alcalinos, o amido catiônico atua também como um colóide protetor para o agente de colagem AKD (Alkilketene dimers) e como veículo, no caso do sistema ASA (Alkenil Succinic Anhydride). São adicionados total ou parcialmente junto com o agente de colagem (ABTCP, 1995).

Na colagem alcalina, a cola ASA emulsificada é aniônica e requer um promotor catiônico, para que a cola possa ser atraída eletrostaticamente para a fibra na parte úmida da

maquina de papel. O amido modificado derivado de um sal quartenário de amônio tem se demonstrado uma excelente fonte de cationicidade (MAHER, 1983).

Se o amido catiônico é emulsificado com a cola, forma uma emulsão estável, já se um polímero sintético é usado para promover a carga catiônica, experiências indicaram que o polímero não pode ser emulsificado com a cola. Várias indústrias observaram que a adição de pequenas quantidades de ambos, amido catiônico e outro promolter catiônico, fazem com que o custo efetivo seja um pouco aumentado, porém, conduz a uma melhor maquinabilidade (MAHER, 1983).

Segundo Maher (1983) quando somente amido catiônico é usado na emulsificação da cola, emprega-se uma dosagem de 2,0 kg de amido/Kg de cola. Se outro promotor catiônico também é usado, a taxa amido/cola pode ser reduzida para 1/1.



### 3. CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou estudos sobre a aplicação de amido na indústria de papel, pois se trata de um importante aditivo que é muito utilizado em diversos segmentos dentro desta indústria com a finalidade de adquirir inúmeros benefícios. Foi possível descrever os principais amidos utilizados na indústria de papel, bem como sua biossíntese e obtenção em escala industrial. Além disto, devido suas propriedades tecnológicas, foi descrito as influências da utilização do amido na parte úmida da máquina de papel, na colagem superficial, no revestimento, na fabricação de papelão ondulado e como promotor em colagem alcalina.

Os objetivos foram alcançados, uma vez que, através da pesquisa bibliográfica foi possível descrever os benefícios da utilização do amido na fabricação de papel e também as principais variáveis na sua aplicação.

Dentre as vantagens da utilização do amido, é interessante destacar a economia de fibras que pode proporcionar, pois como o amido aumenta a resistência do papel é possível utilizar fibras menos nobres, ou até mesmo aumentar os níveis de carga. Outra característica importante na sua utilização é o ganho de produtividade devido à melhora na drenagem na máquina de papel, conseqüentemente aumento do teor seco e aumento na velocidade máquina.

Na aplicação de amido na massa (“wet end”) verificou que o amido catônico é o mais indicado, pois permite ganhos de resistência, retenção de fibras, melhora na drenagem e conseqüentemente na produtividade da máquina de papel. Isso porque este amido possui grupos com cargas positivas favorecendo a ligação com a fibra.

Ainda no “wet end” observou-se que o amido não iônico apresenta vantagem quando aplicado pelo sistema via “spray”, pois apresenta boa retenção, facilidade de operação e bom grau de penetração. Já o amido não iônico aplicado diretamente na massa, apresenta retenção muito baixa, sendo necessário realizar altas aplicações para se obter resultados consideráveis, além de influenciar negativamente no aumento da D.B.O.

Há vários fatores que influenciam na escolha do amido mais adequado, como por exemplo, o tipo de papel, a composição fibrosa utilizada, o tipo de máquina, a condição de refinação das fibras, fatores econômicos, entre outros. De maneira geral, o amido ideal seria aquele que possibilitaria o máximo de resistência final, melhoria da aparência, com o máximo

de retenção e o mínimo custo. Vale destacar que nenhum amido cumpre todos esses requisitos, mas a maioria atende às necessidades de cada processo.

O amido na colagem superficial normalmente é utilizado em combinação com copolímeros, e seu principal objetivo é aumentar a resistência superficial e a rigidez do papel, além de melhorar as propriedades de impressão. O amido pode influenciar na colagem superficial de acordo com o teor de sólidos, a viscosidade, a temperatura, ou o tipo de amido.

Na fabricação de papelão ondulado a aplicação de amido mais utilizado são os amidos regulares e sua aplicação não tem muito segredo. A utilização de amido no revestimento é basicamente como ligante ou coligante nas tintas de revestimento e tem influência positiva na melhoria das propriedades óticas e da imprimibilidade do papel. Já na colagem interna alcalina, o amido catiônico é adicionado juntamente com o agente de colagem e atua como um colóide protetor para o agente de colagem AKD (Alkilketene dimers) e como veículo, no caso do sistema ASA (Alkenil Succinic Anhydride).

A principal dificuldade foi de encontrar literatura sobre o uso de amido no revestimento de papel e também sobre o uso de amido como promotor na colagem alcalina, fato que poderia ser explorado mais esses dois itens.

Para recomendação de estudos futuros seria interessante um trabalho experimental comparando em loco os principais tipos de amido, juntamente com outros aditivos, na aplicação em indústria de papel, com a finalidade de melhoria de resistência física, retenção e drenagem no produto final.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- 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
- ASAOKA, M.; BLANSHARD, J.M.V; RICKARD, J.E. The effects of cultivar and growth season on the gelatinisation properties of cassava (*Manihot esculenta*) starch. **J. Sci. Food agri.**, v.59, n.5, p.53-58, 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL - BRACELPA. **Números do setor**, São Paulo, 2011. Disponível em : <<http://www.bracelpa.org.br/br/index.htm>>. Acesso em 21 mar. 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE AMIDO DE MANDIOCA – ABAM. **Processo de obtenção do amido**, Paraná. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/includes/index.php>>. Acesso em 29 mar. 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL – ABTCP. **Aplicação de amido no “wet end”**. São Paulo, 1995.
- BALL, S.G., MORELL, M.K. From bacterial glycogen to starch: understanding the biogenesis of the plant starch granule. *Annu. Rev. Plant Biol.* v.54, p.207-223, 2003.
- BLANCO, A.; NEGRO, C.; TIJERO J. *Developments in flocculation: A literature review*. UK: Pira International, 2001. 152p.
- BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. 2. ed. São Paulo: Varela, 1995. p.151.
- CEREDA, M.P.; VILPOUX O.F. **Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas: tecnologias, usos e potenciabilidade de tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, v.3, 2003.
- CEREDA, M. P. **Caracterização dos subprodutos da industrialização da mandioca**. In: CEREDA, M.P (coord): Manejo, Uso e Tratamento de Subprodutos da Industrialização da Mandioca. São Paulo: Fundação Cargill, v.4, 2001a. p. 13-37.
- CEREDA M. P. (Coord.) **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, v. 3, 2001b. p. 15-18.
- CORNPRODUCTS. **Aplicação de amido na fabricação de papel e ondulado**. [S.I.], [199-?].
- FENIMAN, C. M. **Caracterização de raiz de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) do cultivar JAC 576-70 quanto à cocção, composição química e propriedades do amido em duas épocas de colheita**. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, Piracicaba, jul. 2004.
- FRANCO, C. M. L. et al. **Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas: Propriedades Gerais do amido**. Campinas: Fundação Cargill, v.1, 2001. 224p.

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.; BOUCHET, B.; BADWIN, P.M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate Polymers**, v.32, p.177-191, 1997.

GALLIARD, T.; BOWLER, P. Morphology and composition of starch. In: GALLIARD, T. **Starch**: properties and potential. Chichester: John Wiley & Sons, 1987. 151 p.

GALVÃO, C. E. **Tecnologia de revestimento de papel**, 2011. Apostila do Curso de Pós-graduação em Tecnologia de Celulose e Papel da Universidade Mackenzie / ABTCP. Não paginado.

GLITTENBERG, D.; VOIFT, A. How to improve ink-jet papers. It's possible to build in desired properties without breaking the bank. **Pulp & paper international**, p. 19-21, 2004.

HOLIK, H. Mais rápidas, mais largas, melhores – progressos em máquinas de papel nos últimos 100 anos. **O papel**. v. 71, n. 8, p. 66-93, 2010.

ISHIGURO, K.; NODA, T.; KITAHARA, K. Retrogradation of sweetpotato starch. **Starch/Stärke**. V.52, n.1, p. 13-17, 2000.

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.

KOSSMANN, J., LLOYD, J. Understanding and influencing starch biochemistry. **Crit. Rev. Plant Sci**. v.19, n.3, p.171-226, 2000.

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.

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.

LEONEL, M.; CABELLO, C. **Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas**: manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca. São Paulo, Fundação Cargill, v.4, 2000.

LEONEL, M.; CEREDA, M. P, **Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas**. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.22, n.1, p. 65-69, 2002.

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

MAHER, J. E. ASA sizes highly effective, versatile for alkaline papermaking. **Pulper & Paper**, v.6, n.6, p. 118-122, 1983.

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

MAURER, H. W. *Starch and starch products in surface sizing and paper coating*. Atlanta: Tappi Press, 2001. 170p.

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

MUKERJEA, R., YU, L.L., ROBYT, J.F. *Starch biosynthesis*: mechanism for the elongation of starch chains. *Carbohydr. Res.* v.337, n.11, p.1015-1022, 2002.

NACHTERGAELE, W. The benefits of cationic starches for the paper industry. *Starch/Stärke*, Weinheim, v. 41, p. 27-31, 1989.

NIITTYLÄ, T., MESSERLI, G., TREVISAN, M., CHEN, J., SMITH, A.M., ZEEMAN, S.C. A previously unknown maltose transporter essential for starch degradation in leaves. *Science*, v.303, n.5654, p.87-89, 2004.

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

RANDRUP, R. G. Química da parte úmida da máquina de papel – Parte I: Estrutura química dos principais componentes do papel. **O papel**, v.52, n.7, p. 41-51, 1991.

REINER et al. Amido e suas influências na fabricação de papel. IN: CONGRESSO ANUAL ABTCP, 18, 1985, São Paulo. Anais... São Paulo: s.n., 1985. P. 433-448.

RUTENBERG, M. W.; SOLAREK, V. Starch derivatives: production and uses. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. (eds.). *Starch: chemistry and technology*. 2nd ed. U.S.: Academic Press, 1984. p. 312-388.

SABADINI, Aline Cristina. **Eletrólitos poliméricos a partir de amidos de mandioca modificados (catiônico, eterificado e oxidado)**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência (Físico-Química))-Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-14042008-110130.htm>>. Acesso em: 18 fev. 2012.

SILVA, Deusanilde Jesus. **Química da parte úmida em processo de fabricação de papel – interações em interfaces sólido-líquido**. 2010. Tese (Doutorado Engenharia)-Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-13082010-115730.htm>>. Acesso em: 25 fev. 2012.

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

SRIBURI, P.; HILL, S. E. Extrusion of cassava starch with either variations in ascorbic acid concentration or pH. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 35, n. 2, p. 141-154, 2000.

STÉN, M. Introduction to papermaking. In: GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. **Papermaking Chemistry**. Helsinki, Finland: FAPET Oy, 1999. Book 4 of Papermaking Science and Technology Series Books, cap. 1, p. 12-17.

TAMEZAVA, J. **Influência de alguns aditivos nas propriedades de papel kraft de *Pinus strobes* var. *chiapensis* de *Eucalyptus grandis***. Tese de “Magister Scientiae”, Universidade Federal de Viçosa, Visoça, 1981.

VILPOUX, O. **Amidos adaptados ao uso nas indústrias de alimentos**. Botucatu: Centro de Raízes Tropicais, UNESP, 1998.

WURZBURG, O. B. **Modified Starches: Properties and uses**. Florida: CRC, 1989.

YU, L.; CHRISTIE, G. Measurement of starch thermal transitions using differential scanning calorimetry. **Carbohydrate Polymers**, v.46, p.179-184, 2000.

ZHANG P.Y., WHISTLER R.L., BEMILLER J.N., HAMAKER B.R. Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility. **Carbohydr. Polym.** v.59, n.4, p.443-458., 2005.

ZHOU, M. et al. Structure and Pasting Properties of Oat Starch. **Cereal Chemistry**, v.75, n.7, p. 273-281, 2002.