



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102020017972-1 A2



(22) Data do Depósito: 02/09/2020

(43) Data da Publicação Nacional: 15/03/2022

(54) **Título:** POLÍMERO DE AMIDO HIDROFÓBICO, PROCESSO PARA OBTENÇÃO DO MESMO, COMPOSIÇÃO, PROCESSO PARA OBTENÇÃO DA COMPOSIÇÃO, MÉTODO DE REVESTIMENTO E USO DO POLÍMERO DE AMIDO HIDROFÓBICO

(51) **Int. Cl.:** C08B 31/00; B29C 48/00; C08J 5/18; C08K 5/07; C08L 3/00; (...).

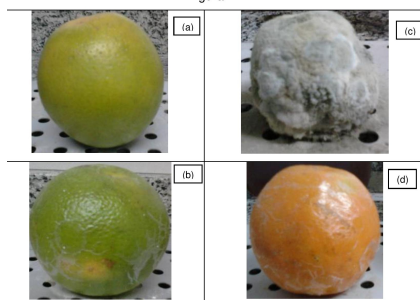
(52) **CPC:** C08B 31/00; B29C 48/00; C08J 5/18; C08K 5/07; C08L 3/00; (...).

(71) **Depositante(es):** UNESPAR - UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PARANÁ; UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

(72) **Inventor(es):** FERNANDO HENRIQUE LERMEN; TÂNIA MARIA COELHO; NABI ASSAD FILHO; JOSÉ LUIS DUARTE RIBEIRO; MÁRCIA ELISA SOARES ECHEVESTE.

(57) **Resumo:** POLÍMERO DE AMIDO HIDROFÓBICO, PROCESSO PARA OBTENÇÃO DO MESMO, COMPOSIÇÃO, PROCESSO PARA OBTENÇÃO DA COMPOSIÇÃO, MÉTODO DE REVESTIMENTO E USO DO POLÍMERO DE AMIDO HIDROFÓBICO. A presente invenção apresenta um polímero de amido hidrofóbico, sua forma em pré-gel, seu processo de produção e usos com vistas a aumentar o tempo de vida útil de perecíveis. A presente invenção se situa nos campos da Química e Engenharia.

Figura 4



### **Relatório Descritivo de Patente de Invenção**

POLÍMERO DE AMIDO HIDROFÓBICO, PROCESSO PARA OBTENÇÃO DO MESMO, COMPOSIÇÃO, PROCESSO PARA OBTENÇÃO DA COMPOSIÇÃO, MÉTODO DE REVESTIMENTO E USO DO POLÍMERO DE AMIDO HIDROFÓBICO

#### **Campo da Invenção**

**[0001]** A presente invenção trata da produção de um biofilme de amido hidrofóbico e seu pré-gel, além de uso para o aumento da conservação de alimentos, mais especificamente frutas. A invenção se situa nos campos da Engenharia e Química.

#### **Antecedentes da Invenção**

**[0002]** O elevado teor de umidade faz com que alguns produtos agrícolas, como as frutas, tenham a característica de perecibilidade muito mais acentuada que outros produtos, como os grãos. Durante o armazenamento de frutas, o maior problema enfrentado pelos fruticultores é a rápida diminuição da vida útil das frutas. Depois de colhidas, ocorrem diversas alterações físico/químicas nas frutas levando a baixa qualidade e até a perda total dos produtos. As leis biológicas permanecem as mesmas do período do crescimento (WALTER, 2010). Segundo Coutinho e Cantillano (2007), isto ocorre pelo fato de as frutas continuarem com suas funções ativas do metabolismo vegetal, como respiração e transpiração. Diversas alterações podem ocorrer devido a processos físicos, como a transpiração, ou seja, a perda de água em forma de vapor, e processos químicos, como a respiração e degradação oxidativa de produtos mais complexos presentes na célula em moléculas mais simples.

**[0003]** Ainda conforme Coutinho e Cantillano (2007), mesmo após a colheita, as frutas continuam respirando e gastando suas reservas energéticas armazenadas, quanto mais se eleva a taxa respiratória mais rápida se dá a degradação. A perecibilidade e o envelhecimento das frutas são proporcionais ao tipo e à intensidade de respiração de cada espécie (SILVA e MELO, 2015).

**[0004]** As frutas são classificadas como climatérios e não climatérios segundo o padrão respiratório. Os climatéricos amadurecem depois de colhidos ganhando cor, textura e doçura superior, a produção de CO<sub>2</sub> e o consumo de O<sub>2</sub> diminuem antes da colheita, durante certo tempo, para logo aumentar rapidamente, até um máximo, e, em seguida, diminuir, provocando a morte da fruta. Já nos não climatéricos, após a sua colheita, ocorrem apenas alterações degradantes, a taxa respiratória da fruta diminui gradativamente, desde a colheita até que a fruta atinja o estágio final de senescência (COUTINHO, 2007).

**[0005]** Para a conservação das frutas pós-colheita, é realizado normalmente o processo de sanitização e as mesmas são mantidas sob refrigeração em atmosferas controladas. Na prática, contudo, a manutenção e o controle efetivo da temperatura em todas as etapas da cadeia não é uma condição trivial, o que é observado mesmo em países ditos desenvolvidos, nos quais as infraestruturas para este fim são consideravelmente superiores às nossas (ASSIS, 2014).

**[0006]** O WRI - World Resources Institute (2017) levantou que um terço dos alimentos são desperdiçados no mundo, gerando em torno de 1,3 bilhões de toneladas de alimentos, ou, quantificando em dados monetários, um trilhão de dólares vão para o lixo anualmente.

**[0007]** De acordo com o IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2017), anualmente no Brasil 40% da produção se deteriora antes do consumo (aproximadamente 40 toneladas de alimentos), sendo que desses desperdícios, 46% ocorre no processamento e distribuição.

**[0008]** As perdas e o desperdício de frutas no Brasil representam de 10 a 60% do total produzido no país, acarretando grandes prejuízos financeiros para todos os representantes de sua cadeia produtiva e elevando o custo final do produto ao consumidor. No Brasil ocorre o desperdício de 26 milhões de toneladas de alimentos por ano. Segundo dados da FAO - Food and Agriculture Organization, este volume seria suficiente para alimentar 35 milhões de pessoas.

**[0009]** As causas de perdas e desperdícios de frutas são várias:

- a. Colheita realizada sem devidos cuidados;

- b. Embalagem inadequada;
- c. Armazenamento inadequado: o armazenamento deve ser específico para cada tipo de produto;
- d. Tempo excessivo entre compra e venda;
- e. Má-qualidade do produto;
- f. Transporte precário;
- g. Grande dimensão territorial;
- h. Excesso de oferta do alimento;
- i. Manuseio inadequado do produto na cadeia de produção; e,
- j. Manuseio inadequado do produto pelo consumidor.

**[0010]** Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

**[0011]** O documento CN101328285 (Preparation of hydrophobical thermoplastic starch) dispõe de um termoplástico a base de amido modificado hidrofóbico, utilizando o AKD e passando pelo processo de extrusão com rosca simples, possibilitando a queima do amido e perdendo a qualidade do mesmo. O documento CN101328285 utiliza o hidróxido no amido gerando éster de beta-carbonilo, substância que torna o amido tóxico e apresenta processo de desenvolvimento diferente ao da presente invenção.

**[0012]** Mais especificamente, a molécula de amido obtida pelo processo do documento CN101328285 é diferente ao da presente invenção, por ser de milho e não de mandioca, além das características e quantidade de uso de AKD. O amido desenvolvido no documento CN101328285 demanda controle de temperatura durante a modificação e o do presente pedido não. Adicionalmente, no processo do dito documento não se utiliza água, soda cáustica e álcool para equilibrar o pH.

**[0013]** O documento KR101733224 (High density material with improved water resistance and durability using fallen leaves of street trees, and producing method thereof) desenvolveu um material de alta densidade com resistência à água e durabilidade contendo pó de folha, farinha de madeira, amido, cálcio, vinagre de

madeira, vinagre de palha, lignossulfonato, colofónia e AKD na mistura e consequente extrusão. O diferencial do presente invento é que não são utilizados materiais que podem comprometer a aplicação.

**[0014]** O documento US2002123624 (Products of starch and process for the preparation of the same) apresenta um amido hidrofobicamente esterificado desenvolvido por um processo enzimático, usando a enzima como catalisador para a reação, onde os radicais R1 e R2 são cadeias alifáticas lineares ou ramificadas, saturadas ou não saturadas com 1 a 22 carbonos. O diferencial deste presente invento é que o amido não passa por modificação enzimática.

**[0015]** O documento CN-0153446 (High-starch full biodegradable composition and preparation method thereof) refere-se a uma composição biodegradável completa de amido elevado e a um método de preparação da mesma, onde a composição biodegradável possui lotes mestres de amido termoplástico biodegradável, poliéster biodegradável.

**[0016]** O documento KR0086325 (A preparation method of enzyme-resistant starch using extrusion process) apresenta um método para produzir um amido resistente a enzimas usando um processo de moldagem por extrusão para maximizar o rendimento de produção, isto se dá pela mistura de água e adição de demais produtos (ácido cítrico, vitamina C ou enzima liquefeita termicamente estável), o processo de extrusão do amido é dado por uma extrusora de rosca dupla a uma temperatura de até 80 °C.

**[0017]** O documento CN104782904 (Method for preparing special pre-gelatinized starch for aquatic product feed) desenvolveu com um amido natural, um pré-gel, extrusando com rosca simples, queimando o produto, além da inserção de composições químicas tóxicas. O documento CN104782984 (Method for preparing aquatic product feed by using pre-gelatinized starch) desenvolveu o mesmo processo de amidos pré-gelatinizados por meio de extrusora de rosca tripla e com aplicações em produtos aquáticos, com viés de colorimetria para o amido desenvolvido.

**[0018]** Os documentos CN103739721 (Pre-gelatinized starch and preparation

method thereof) e CN104798989 (Preparation method of special pre-gelatinized starch for feed) desenvolveram amidos pré-gelatinizados pelo processo de cocção e secagem do amido.

**[0019]** Li et al. em seu trabalho “Postharvest application of wax controls pineapple fruit ripening and improves fruit quality”, descrevem a aplicação de cera para conservação de abacaxi.

**[0020]** Peter et al., em seu trabalho “An efficient and innovative method to preserve the harvested plums during storage”, descrevem a inclusão de um filme de gelatin-glicerol sobre as ameixas colhidas.

**[0021]** Abdullah et al., em seu trabalho “Postharvest preservation of citrus fruits (Kinnow) by gamma irradiation and its impact on physicochemical characteristics”, descrevem a conservação de frutas cítricas expostas à irradiação gamma.

**[0022]** Pereira et al., em seu trabalho “Effect of nanoencapsulation using PLGA on antioxidant and antimicrobialactivities of guabiroba fruit phenolic extract”, descrevem a aplicação de nanoencapsulamento usando PLGA em guabiroba.

**[0023]** Murmu e Mishra, no trabalho “Selection of the best active modified atmosphere packaging with ethylene and moisture scavengers to maintain quality of guava during low temperature storage”, descrevem um método com saqueta de eliminação de umidade para eliminar etileno e umidade em embalagem de atmosfera modificada para goiaba.

**[0024]** Guardado-Valdivia et al., no trabalho “Identification and characterization of a new *Bacillus atrophaeus* strain B5 as biocontrol agent of postharvest anthracnose disease in soursop (*Annona muricata*) and avocado (*Persea americana*)”, pesquisaram sobre o uso de fungicidas para manter a alta qualidade da fruta em graviola e abacate.

**[0025]** Jiang et al., no trabalho intitulado “Effects of a novel chitosan formulation treatment on quality attributes and storage behavior of harvested litchi fruit”, usaram tratamento Kadozan para conservação de lichia.

**[0026]** Wang et al., no estudo “comparison of practical methods for postharvest

preservation of loquat fruit”, fizeram um trabalho para comparação de métodos práticos para preservação pós-colheita em nêspersas.

**[0027]** O documento de Cunha, A. G. e Galdini, A., intitulado “*Turning polysaccharides into hydrophobic materials: a critical review. Part 2. Hemicelluloses, chitin/chitosan, starch, pectin and alginates*”, tem como objetivo prover uma perspectiva fundamentada no campo técnico de preparação de novos materiais hidrofóbicos baseados em polissacarídeos, através de uma investigação do estado da técnica.

**[0028]** O enzimático do estudo supracitado diferencia-se do presente invento pela alteração enzimática deixar de ser um amido, e virar um xarope de dextrina. O R1 e R2 são similares, porém variam quanto ao amido do presente invento ser menos quebrado. A cadeia molecular do presente amido não vai ter um fracionamento, tendo uma estrutura diferente pelo tamanho da molécula de amido e na forma como o peróxido atua na modificação. O tipo de modificação do presente invento, quando comparado ao processo enzimático, resulta em um amido muito mais hidrofóbico que o apresentado pelo documento de Cunha.

**[0029]** Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica com relação a obtenção de proteção para retardar o envelhecimento das frutas.

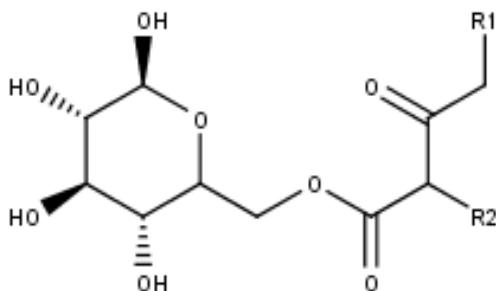
### **Sumário da Invenção**

**[0030]** Dessa forma, a presente invenção resolve os problemas do estado da técnica a partir da produção de um biofilme de amido hidrofóbico, obtido da fécula da mandioca, e sua aplicação na forma de pré-gel em alimentos. Nessas modificações, cada um tem uma propriedade, o amido hidrofóbico conserva a fruta de intempéries e não libera água e açúcares da fruta, já o pré-gel evita o processo de cozimento do amido na indústria, apenas demanda ser dissolvido a uma solução de 10% em água.

**[0031]** A presente invenção apresenta como conceito inventivo os seguintes

objetos:

**[0032]** Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta um polímero de amido hidrofóbico compreendendo a estrutura:



em que R1 e R2 são selecionados dos grupos que compreendem cadeias alquílicas de comprimentos variando entre C14 e C16.

**[0033]** Em um segundo objeto, apresenta-se um processo para obtenção de polímero de amido hidrofóbico, compreendendo a reação de amido com dímero de alquil ceteno, na presença de NaOH e álcool.

**[0034]** Em um terceiro objeto, tem-se uma composição, compreendendo o polímero de amido hidrofóbico nas formas ceto e enol.

**[0035]** Em um quarto objeto tem-se um processo para obtenção da composição que compreende as etapas de:

- a) Preparo do amido por enxertamento;
- b) Transesterificação do amido de mandioca;
- c) Preparação do pré-gel.

**[0036]** Como um quinto objeto, a presente invenção apresenta um método de revestimento, compreendendo uma composição contendo o polímero de amido hidrofóbico do primeiro objeto em alimentos.

**[0037]** Em um sexto objeto tem-se o uso do polímero de amido hidrofóbico, compreendendo aplicação em indústria papeleira, de calçados, alimentícia, em embutidos e na conservação de vegetais, cárneos e outros produtos perecíveis e na produção de biofilmes.

**[0038]** Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e serão descritos detalhadamente a seguir.



**Breve Descrição das Figuras**

**[0039]** São apresentadas as seguintes figuras:

**[0040]** A Figura 1 apresenta uma extrusora de rosca dupla.

**[0041]** A Figura 2 apresenta o amido extrusado produzido.

**[0042]** A Figura 3 apresenta as condições das peras pós-colheita e das mesmas após 8 semanas. 3a – pera apenas sanitizada e pós-colheita; 3b – pera sanitizada, pós-colheita e com camada de amido hidrofóbico; 3c – pera apenas sanitizada após 8 semanas; e 3d – pera sanitizada e com amido hidrofóbico aplicado após 8 semanas.

**[0043]** A Figura 4 apresenta condições de laranjas pós-colheita e das mesmas após 8 semanas. 4a – laranja apenas sanitizada e pós-colheita; 4b – laranja sanitizada, pós-colheita e aplicada com biofilme de amido hidrofóbico, 4c – laranja apenas sanitizada e após 8 semanas e 4d – laranja sanitizada e com amido hidrofóbico aplicado, após 8 semanas.

**Descrição Detalhada da Invenção**

**[0044]** A fim de estabelecer os termos e definições utilizados no presente pedido, é entendido por:

**[0045]** Fruta compreendem-se os frutos e pseudofrutos comestíveis.

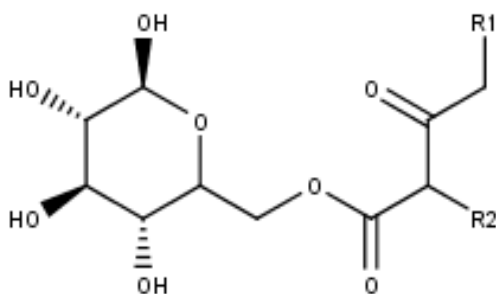
**[0046]** Enxertamento é o método que os produtos químicos são inseridos facilitando a modificação do amido.

**[0047]** Por extrusora entende-se que será de rosca dupla ou tripla para a realização da invenção, a não ser que explicado de outra forma.

**[0048]** Com o intuito de encontrar soluções para aumentar a durabilidade das frutas, foi produzido um amido modificado hidrofóbico em forma de pré-gel, usado como camada protetora, que conserva as frutas recém-colhidas por mais tempo. Nessas modificações, cada uma tem uma propriedade, o hidrofóbico conserva a fruta de intempéries e não libera água e açúcares da fruta, já o pré-gel evita o processo de cozimento do amido na indústria, apenas demanda que o mesmo seja dissolvido em uma solução de 10% em água.

**[0049]** Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta um polímero de

amido hidrofóbico compreendendo a estrutura:



em que R1 é selecionado do grupo que compreende um radical alquila hidrofóbico C14.

e, em que R2 é selecionado do grupo que compreende um radical alquila hidrofóbico C16.

**[0050]** Em um segundo objeto, apresenta-se um processo para obtenção de polímero de amido hidrofóbico, compreendendo a reação de amido com dímero de alquil ceteno ou cera, na presença de NaOH e álcool.

**[0051]** Em uma realização, o amido é obtido de mandioca nativa *Manihot esculenta* ou a partir de amido de milho.

**[0052]** Em um terceiro objeto, tem-se uma composição compreendendo o polímero de amido hidrofóbico nas formas ceto e enol.

**[0053]** Em uma realização, o polímero está na forma de pré-gel ou sólida.

**[0054]** Em uma realização, o pré-gel ou sólido é dissolvido a uma solução de 8 a 10% em água.

**[0055]** Em um quarto objeto tem-se um processo para obtenção da composição que compreende as etapas de:

- a) Preparo do amido por enxertamento;
- b) Transesterificação do amido de mandioca;
- c) Preparação do pré-gel.

**[0056]** Em uma realização do processo a etapa (a) compreende:

- pesar de 7 a 7,5 kg de amido;
- adição de solução compreendendo 10 a 13 mL de NaOH em cristais;
- ajustar o pH em 10 a 12;

- adição de 14 a 16 gramas de peróxido de hidrogênio;
- adição de 490 a 550 mL de água;
- adição de 30 a 35 mL de álcool etílico;
- misturar todos os ingredientes num misturador por 25-30 min;
- ajustar o pH até a medição do pH entre 10-12;
- ajustar a viscosidade da solução entre 5 a 8 s.

**[0057]** Em uma realização do processo a etapa (a) compreende opcionalmente:

- pesar 7 kg de amido de mandioca nativo ou amido de milho;
- adição de solução compreendendo 2% de NaOH em cristais (10g)
- ajusta pH em 10 a 12;
- adição de 14-16 g de peróxido de hidrogênio;
- adição de água 490 ml – 98% da solução com NaOH
- adição de 30 ml de álcool etílico
- misturar todos os ingredientes num misturador por 25-30 min
- medição do pH igual a 10;
- ajustar a viscosidade da solução igual a 5 a 8 s.

**[0058]** Em uma realização do processo a etapa (b) compreende:

- acrescentar a mistura da etapa (a) solução de 700 a 750 g de AKD (Dímero de alquil ceteno);
- adição de 30 a 35 mL de álcool etílico;
- misturar por 25-30 min;
- ajustar o pH na faixa de 10 a 12;
- ajustar a viscosidade da solução na faixa de 5 a 8 s.

**[0059]** Em uma realização do processo, o ajuste da viscosidade é realizado em viscosímetro tipo Cup Ford 5 mm.

**[0060]** Em uma realização do processo a etapa (b) compreende:

- acrescentar a mistura da etapa (a) solução de 700g de AKD (Dímero de alquil ceteno);
- adição de 30 ml de álcool etílico;
- misturar por 25 a 30 min;

- ajustar o pH igual a 10;
- ajustar a viscosidade da solução na faixa de 5,5 s.

**[0061]** Em uma realização, o produto pós-etapa (b) pode ser usado no desenvolvimento de novos produtos na indústria papelreira, calçadista ou de vestuário.

**[0062]** Em uma realização a adição de AKD é feita quando o amido estiver com 5,5 s de viscosidade e pH 10.

**[0063]** Em uma realização, a mistura da etapa (a) utilizou-se de 2 cv e a mistura da etapa (b) utilizou-se de 25 cv.

**[0064]** Em uma realização do processo a etapa (c) compreende

- umidade do amido em uma variação de 10 a 15% base úmida (b.u.);
- extrusão do amido hidrofóbico produzido na etapa (b) em extrusora de rosca dupla ou tripla, para gerar um produto homogêneo, não parando o fluxo e não queimando o mesmo;

**[0065]** Em uma realização, o processo compreende as etapas adicionais:

- corte do amido extrusado em cubos de 1 a 2 cm<sup>3</sup>, opcionalmente de 0,5-0,8 cm<sup>3</sup>;
- secagem do amido extrusado em estufa por 8 a 10 h a 100 a 110 °C
- moagem do amido em moinho em granulado até que passe em uma peneira 50 Tyler mesh.

**[0066]** O tamanho do granulado pode ser de até 0,5 mm, pois, de outro modo, no processo da mistura da água o mesmo não gelatiniza.

**[0067]** Em uma realização, o processo compreende opcionalmente a etapa adicional de diluir o sólido ou pré-gel em no mínimo 10% de água para produzir o biofilme.

**[0068]** Em uma realização, o processo compreende a etapa adicional de aplicar o biofilme com um sistema ou aparelho de aplicação, em que é compreendido um pulverizador.

**[0069]** Como um quinto objeto, a presente invenção apresenta um método de revestimento, compreendendo a aplicação de uma composição contendo o

polímero de amido hidrofóbico do primeiro objeto em alimentos.

**[0070]** Como um sexto objeto, a presente invenção apresenta o uso do polímero de amido hidrofóbico, compreendendo aplicação em indústria papelreira, de calçados, alimentícia, em embutidos e na conservação de vegetais, cárneos e outros produtos perecíveis e na produção de biofilmes.

**[0071]** Em uma realização, os ditos perecíveis se deterioram de fora para dentro.

**[0072]** Em uma realização compreende-se pela aplicação em perecíveis ser opcionalmente alimentos, opcionalmente frutas.

**[0073]** Em uma realização de uso, a aplicação compreende ser através de sistema ou aparelho de aplicação.

**[0074]** Em uma realização, tem-se seu uso no armazenamento e/ou transporte de perecíveis, opcionalmente alimentos, em especial frutas.

**[0075]** Em uma realização, as frutas são opcionalmente pera e laranja.

**[0076]** Em uma realização, o uso do polímero de amido hidrofóbico pode ser na forma de pré-gel.

**[0077]** Em uma realização de uso em forma de gel, envolve a adição de 10% de água ao granulado obtido pelo processo descrito no segundo objeto.

**[0078]** Com relação às vantagens da invenção, a presente invenção apresenta:

**[0079]** Quanto à matéria prima, o Brasil é o segundo maior produtor de amido do mundo, atrás apenas da Tailândia, desses, 80% são produzidos na região sul.

**[0080]** Uma vantagem em relação ao processo, é que pela modificação pré-gelatinizada, o amido não demanda um processo de cozimento na indústria, apenas deve ser misturado em uma solução de 10% em água.

**[0081]** Em relação à característica hidrofóbica, esta protege a fruta de intempéries e da eliminação de açúcares e líquidos internos da fruta, dobrando o tempo de prateleira do alimento.

**[0082]** Ainda, na produtividade, com o amido natural cozido, uma tonelada é capaz de proteger 2 milhões de frutas, já com o amido modificado, como não demanda de processo de cozimento, este aumenta para 5,5 milhões de frutas,

sendo estas frutas com a circunferência similar a laranja.

**[0083]** Comparando com outros métodos de modificação hidrofóbicos de amido já existentes, o presente método de modificação controla o pH da solução, e adiciona apenas a quantidade de AKD recomendada para ser consumida em alimentos, não gerando toxicidades como os métodos supracitados.

**[0084]** Além disso, comparando com outras invenções já existentes de pré-gelatinização, o presente método usa o amido já modificado, não sendo apenas pré-gel, e sim com uma modificação e regulação de pH e umidade antes de ser levado a extrusora de rosca dupla.

**[0085]** Ainda, no processo de produção do biofilme, o principal diferencial é o uso do *Alkyl Ketene Dimmer* (AKD), ou Dímero de Alquil Ceteno, diretamente no amido, com a umidade e pH regulados para uma melhor aderência.

**[0086]** O mesmo ocorreu no processo de pré-gelatinização do amido, ao ser inserido na extrusora de rosca dupla, o mesmo estava a uma umidade de 10-15% b.u. Com isso, o amido modificado, ao ser extrusado, se solidificou e facilmente se dissolveu em água, dando aspecto de recém-cozido.

**[0087]** Concluimos que a proteção da fruta, utilizando a mistura de amido modificado hidrofóbico em forma de pré-gel, foi muito eficaz para evitar o processo de degradação em peras e laranjas, considerando que as frutas que receberam a proteção apresentaram excelentes condições de consumo por aproximadamente 34 dias a mais do que as frutas que foram somente sanitizadas, um tempo muito superior do que o encontrado na literatura pesquisada.

### **Exemplos**

**[0088]** Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

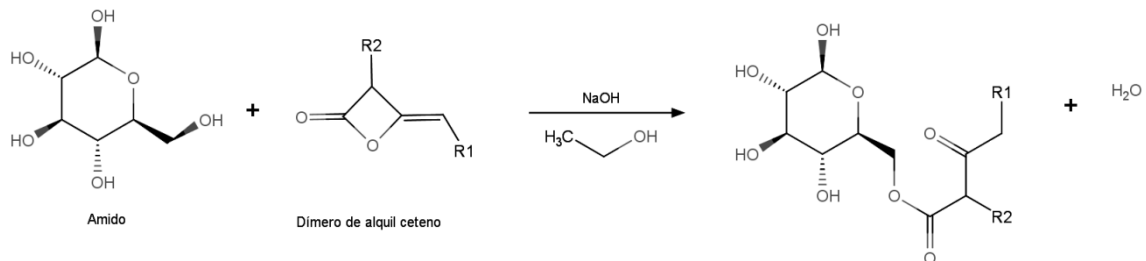
**Exemplo 1 - Processo de obtenção do biofilme de amido hidrofóbico e seu pré-gel**

**[0089]** O método escolhido para o preparo do amido modificado hidrofóbico foi o por enxertamento.

**[0090]** Para o preparo, inicialmente pesou-se 7 kg de amido de mandioca (*Manihot esculenta*) nativo, que foi colocado em uma misturadora, e adicionou-se uma solução contendo 140 g de Soda Cáustica (NaOH) em cristais, 140 ml de água (H<sub>2</sub>O) e 800ml de álcool etílico (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH). Em seguida foi ligado o misturador, e após 30 minutos mediu-se o pH do amido, sendo de 9,4.

**[0091]** A seguir, acrescentou-se à mistura, uma solução de 700 ml de AKD (Dímero de Alquil Ceteno) e 700 ml de álcool etílico, sendo ligado o misturador por mais 30 minutos. Por fim, mediu-se o pH do amido novamente, resultando em 8,2.

**[0092]** Com base nas reações desse processo, a estrutura molecular foi desenvolvida representando o amido hidrofóbico. A reação de transesterificação do amido de mandioca com AKD líquido em meio alcoólico apresenta os compostos.



**[0093]** Adicionalmente, o AKD pode ser substituído por cera a uma quantidade 20% menor.

**[0094]** Como apresentado na reação, houve uma transesterificação do amido, na qual o enol permitiu que o amido absorvesse a AKD. Os compostos reagem desenvolvendo um equilíbrio de tautomerismo ceto-enólico, para alcançar o produto final, como mostrado no esquema.

**[0095]** O amido hidrofóbico formado foi, então, levado a uma extrusora de rosca dupla para a modificação pré-gel. As Figuras 1 e 2 mostram respectivamente o processo de extrusão e o amido modificado extrusado.

**[0096]** Após a extrusão em rosca dupla, o amido hidrofóbico modificado em

forma de pré-gel, foi cortado em cubos de 1 a 2 cm<sup>3</sup>, opcionalmente de 0,5 a 0,8 cm<sup>3</sup>, sendo levado a uma estufa por 8 horas a 100°C e moído em granulado até que passe em uma peneira de 50 Tyler mesh.

**[0097]** Ao desenvolver o amido, avaliou-se a qualidade hidrofóbica do mesmo com teste de floculação e cinética de hidratação, na qual o amido hidrofóbico apresentou bons resultados, demonstrando a característica hidrofóbica.

### Exemplo 2 - Aplicação da tecnologia

**[0098]** A principal aplicação da tecnologia é para a conservação de frutas. Na sequência serão apresentados alguns casos de aplicações do amido modificado hidrofóbico em forma de pré-gel em frutas.

#### 2.1 – Pera

**[0099]** A Figura 3 mostra as condições das frutas no decorrer da análise do trabalho. As Figuras 3(a) e 3(b) ilustram as condições das frutas pós-colheita, em 3(a) a pera foi apenas sanitizada e em 3(b) foi sanitizada e recebeu uma camada de amido modificado hidrofóbico. Nas Figuras 3(c) e 3(d) podemos observar as condições das frutas após período de 8 semanas.

**[0100]** É possível, através de observação, concluir que a fruta sanitizada da Figura 3(c), passadas 8 semanas, apresentou aparência externa não aceitável pelo consumidor e, internamente, a fruta se mostrou degradada, não apresentando a mínima condição de consumo. Situação contrária ao da fruta 3(d), contendo o biofilme protetor, que após as 8 semanas apresentou uma cor marrom devido a degradação da clorofila e no seu interior o aspecto permaneceu o mesmo de uma fruta Pós-Colheita.

**[0101]** Isso é a primeira comprovação de que o biofilme de amido modificado foi eficiente na preservação da pera. A caracterização das demais propriedades das frutas estão dispostas na Tabela 1 que mostra valores de densidade, grau Brix, diâmetro, massa e pH.



Tabela 1 - Valores médios e o Desvio Padrão dos resultados de densidade, grau Brix, perda de umidade, massa e pH das frutas somente sanitizadas e das sanitizadas e cobertas com o biofilme protetor. (Experimento realizado em triplicata)

Índices	Tipo de Fruta	Fruta Sanitizada	Fruta com capa protetora
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	Pós-Colheita	0,0094±10 <sup>-4</sup>	0,0094±10 <sup>-4</sup>
	Após 8 semanas	0,0082±10 <sup>-4</sup>	0,0089±10 <sup>-4</sup>
<b>Sólidos solúveis totais (°Brix)</b>	Pós-Colheita	10,70±10 <sup>-1</sup>	10,18±10 <sup>-1</sup>
	Após 8 semanas	8,12±10 <sup>-1</sup>	9,89±10 <sup>-1</sup>
<b>Diâmetro (cm)</b>	Pós-Colheita	14,12±10 <sup>-1</sup>	13,74±10 <sup>-1</sup>
	Após 8 semanas	13,52±10 <sup>-1</sup>	13,68±10 <sup>-1</sup>
<b>Massa (g)</b>	Pós-Colheita	212,80±10 <sup>1</sup>	210,30±10 <sup>1</sup>
	Após 8 semanas	180,20±10 <sup>1</sup>	208,60±10 <sup>1</sup>
<b>Potencial Hidrogeniônico (pH)</b>	Pós-Colheita	5,48±10 <sup>-1</sup>	5,56±10 <sup>-1</sup>
	Após 8 semanas	3,12±10 <sup>-1</sup>	4,18±10 <sup>-1</sup>

\* Valores médios obtidos de 3 amostras aleatórias.

**[0102]** Comparando-se os valores da densidade das frutas pós-colheita com as frutas após 8 semanas de armazenamento, vê-se que na fruta contendo a camada de amido os valores foram pouco alterados, enquanto na fruta sem camada protetora foram alterados significativamente. Atribuímos esse fenômeno ao fato de que o líquido existente na fruta protegida não ter sido perdido, graças ao amido modificado. Já na fruta sem o biofilme protetor uma parte do líquido evaporou para o ambiente.

**[0103]** Comparando o produto deste trabalho com outros da literatura, onde usaram o amido como biofilme protetor, concluímos que os nossos resultados de densidade foram melhores, pois ao usarmos o amido modificado hidrofóbico a fruta não perdeu seu líquido tão rapidamente.

**[0104]** O grau Brix foi medido com um Refratômetro que indica o teor de açúcar nos líquidos. Foi feita sua avaliação neste trabalho e comparado com estudos da Embrapa (2009), feito em melões, onde eles concluíram grande perda de sacarose, devido à perda de líquido em excesso. Os resultados apresentados

neste trabalho mostraram-se mais satisfatórios, mostrando assim que nosso produto foi eficaz quando aplicado em peras. Ao observarmos os valores do grau Brix na Tabela 1, comparando as frutas pós-colheita e após 8 semanas, observamos que as alterações nesses valores são insignificantes para a qualidade das frutas. Novamente vemos a importância de se preservar o líquido das frutas. E isso foi possível pelo fato de usarmos um produto hidrofóbico, enquanto que na fruta sem biofilme observamos uma diminuição acentuada no teor de sacarose.

**[0105]** As medidas do diâmetro das frutas foram realizadas com um paquímetro, com o objetivo de analisar a variação do tamanho da fruta. O diâmetro das frutas protegidas com o biofilme hidrofóbico no presente trabalho permaneceu praticamente inalterado após 8 semanas, como pode ser observado na Tabela 1, em que vemos uma diferença de apenas 0,44%. Já nas frutas somente sanitizadas a perda percentual chegou a 4,2%, isto significa que uma fruta, quando protegida, pode levar aproximadamente 50 dias para perder o mesmo percentual de água que uma fruta não protegida perde em apenas 5 dias. Outro efeito que pode favorecer a perda de líquido é que, em condições ambientais, a umidade relativa do ar, a taxa de respiração, a transpiração e a temperatura da fruta, são menores do que no interior das frutas, e isso facilita a evaporação para o ambiente.

**[0106]** Com a perda de água temos a consequente perda de massa, claramente observado na Tabela 1. Quando analisamos a fruta protegida com o amido hidrofóbico, observamos que após 8 semanas a perda de água foi de aproximadamente 0,8%, enquanto a fruta não protegida perdeu mais de 15% no mesmo período. Prates & Ascheri (2011) teve problemas em relação à perda de massa, quando relata seus estudos com uma cápsula protetora feita de uma matéria prima não impermeável.

**[0107]** O pH foi verificado utilizando um pHmetro, onde pH é o grau de acidez dos líquidos. No nosso trabalho obtivemos uma mudança considerada pequena de pH, nas peras protegidas com o biofilme protetor. Isso se dá, devido ao líquido

existente no interior da fruta realizar uma baixa fermentação pelo efeito da hidrofobia, garantindo assim o sabor da fruta. Já na fruta apenas sanitizada houve aumento no grau de acidez. Entretanto, no trabalho de Queiroz & Morais (2010) na produção de uma capa protetora de um minimilho, eles perceberam que o grau de acidez do minimilho não foi alterado com a presença da capa, porém houve uma perda de umidade, pois a capa não era impermeável.

**[0108]** Com a análise da Tabela 1, pode-se observar a seguinte variação:

- Densidade: A fruta sanitizada teve uma queda de 12,76%, já a fruta com capa protetora 5,31%;
- Grau Brix: A fruta sanitizada teve uma queda de 24,11%, já a fruta com capa protetora 2,84%;
- Diâmetro: A fruta sanitizada teve uma queda de 4,24%, já a fruta com capa protetora 0,43%;
- Massa: A fruta sanitizada teve uma queda de 15,41%, já a fruta com capa protetora 0,80%; e,
- pH: A fruta sanitizada teve uma queda de 43,06%, já a fruta com capa Protetora 24,82%.

## 2.2 – Laranja

**[0109]** A caracterização das laranjas foi realizada via as metodologias auxiliares já citadas no exemplo anterior 2.1. A Figura 4 apresenta fotos que evidenciam as condições das frutas no decorrer das análises do trabalho. As Figuras 4(a) e 4(b) mostram as condições das frutas Pós-Colheita. Na Figura 4(a) a laranja foi apenas sanitizada.

**[0110]** Na Figura 4(b) além de sanitizada, a laranja recebeu a camada de amido modificado hidrofóbico. As Figuras 4(c) e 4(d) são fotos destas frutas após 8 semanas.

**[0111]** É possível, através de observação, concluir que a fruta sanitizada da Figura 4(c), após passarem-se 8 semanas, não teve condição de consumo, situação contrária à da fruta 4(d), contendo o biofilme protetor, que após as 8 semanas apenas amadureceu. Isso é a primeira comprovação de que o biofilme

de amido modificado auxiliou na conservação externa da fruta, mostrando sua eficácia na preservação da fruta. A caracterização das demais propriedades das frutas estão dispostas na Tabela 2 que mostra valores de densidade, grau Brix, diâmetro, massa e pH.

*Tabela 2 - Valores médios e Desvio Padrão da Densidade, grau Brix, perda de umidade, massa e pH das frutas somente sanitizadas e das sanitizadas e cobertas com o biofilme protetor. (Experimento realizado em triplicata)*

<b>Índices</b>	<b>Tipo de Fruta</b>	<b>Fruta Sanitizada</b>	<b>Fruta com capa protetora</b>
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	Fruta Pós-Colheita	0,0094±10 <sup>-4</sup>	0,0094±10 <sup>-4</sup>
	Fruta com oito semanas	*	0,0089±10 <sup>-4</sup>
<b>Sólidos solúveis totais (°Brix)</b>	Fruta Pós-Colheita	10,70±10 <sup>-1</sup>	10,18±10 <sup>-1</sup>
	Fruta com oito semanas	*	9,32±10 <sup>-1</sup>
<b>Diâmetro (cm)</b>	Fruta Pós-Colheita	14,12±10 <sup>-1</sup>	13,74±10 <sup>-1</sup>
	Fruta com oito semanas	8,52±10 <sup>-1</sup>	13,68±10 <sup>-1</sup>
<b>Massa (g)</b>	Fruta Pós-Colheita	192,80±10 <sup>1</sup>	187,90±10 <sup>1</sup>
	Fruta com oito semanas	38,60±10 <sup>1</sup>	182,60±10 <sup>1</sup>
<b>Potencial Hidrogeniônico</b>	Fruta Pós-Colheita	3,59±10 <sup>-1</sup>	3,63±10 <sup>-1</sup>
	Fruta com oito semanas	*	4,19±10 <sup>-1</sup>

\* Não foi possível encontrar devido à fruta com oito semanas sem capa estar totalmente deteriorada e não apresentar líquido.

**[0112]** Comparando-se os valores da densidade das frutas Pós-Colheita com as frutas após oito semanas de observação, observamos que, na fruta contendo a camada de amido, os valores permaneceram constantes, enquanto que, na fruta sem camada protetora, não foi possível realizar os cálculos devido à fruta não apresentar fluido algum. Atribuímos esse fenômeno ao fato de que a fruta protegida não ter tido evaporação do líquido, devido a hidrofobia. Já na fruta sem o biofilme protetor o líquido foi todo evaporado para o ambiente.

**[0113]** Comparando o produto realizado neste trabalho com outros que também usaram de biofilme protetor (citados no exemplo anterior), conclui-se que os resultados fornecidos de densidade foram mais satisfatórios, pois ao usar o amido modificado hidrofóbico a fruta não perdeu seu líquido tão rapidamente.

**[0114]** O grau Brix indica o teor de açúcar nos líquidos, estes valores foram calculados através de um refratômetro. Nos estudos de Santos et al. (2005) feitos com a Manga “Tommy-Atkins”, verificou-se grande perda de sacarose, devido à perda de líquido em excesso. Ao observarmos os valores do grau Brix na Tabela 2, das laranjas aqui estudadas, verificamos que estes valores permaneceram os mesmos nas frutas com o biofilme protetor. Novamente vemos a importância de se preservar o líquido das frutas. E isso foi possível pelo fato de usarmos um produto hidrofóbico.

**[0115]** O diâmetro foi avaliado para medir a variação do tamanho da fruta. Botrel et al. (2010) obteve alguns problemas em relação à perda de massa, pois sua película aplicada à pera não apresentava material hidrofóbico. O diâmetro do presente trabalho permaneceu praticamente o mesmo nas frutas com a película protetora, já na fruta apenas sanitizada foi notada uma grande diferença. Outro efeito que pode favorecer a perda de líquido é que em condições ambientais, a umidade relativa do ar é menor do que no interior das frutas, e isso facilita a evaporação para o ambiente.

**[0116]** Com a perda de água temos a consequente perda de massa, conforme apresentado na Tabela 2, cujos valores foram obtidos por uma balança de

precisão. Quando comparamos as frutas protegidas com o amido hidrofóbico vemos que a perda foi mínima no período estudado. Lemos (2006), no intuito de realizar a conservação pós-colheita dos frutos de pimentão “Magali R”, teve problemas em relação à perda de massa, quando relata seus estudos com uma película protetora feita a base de uma matéria prima impermeável.

**[0117]** O pH é uma medida indireta do grau de acidez dos líquidos, e permaneceu o mesmo nas frutas com o biofilme protetor, devido ao líquido existente no interior da fruta não evaporar pelo efeito da hidrofobia do amido, garantindo o sabor da fruta. Já na fruta apenas sanitizada, não foi possível calcular, pois a fruta não apresentava fluido suficiente. Comparando o nosso trabalho com o de Alves et al. (2011), este teve como objetivo desenvolver biofilmes compostos a base de diferentes tipos de amidos (nativos e modificados) e aplicaram na pós-colheita de morangos, onde foi verificado que o grau de acidez dos morangos não foi alterado com a presença da capa, porém houve uma perda de umidade, pois a capa não era impermeável.

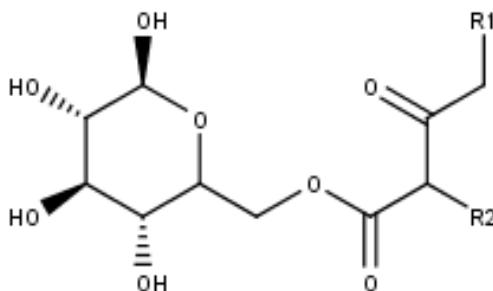
**[0118]** Com a análise da Tabela 2, pode-se analisar a seguinte variação:

- Densidade: A fruta sanitizada teve uma queda de 100%\*, já a fruta com capa protetora 5,31%;
- Grau Brix: A fruta sanitizada teve uma queda de 100%\*, já a fruta com capa protetora 8,44%;
- Diâmetro: A fruta sanitizada teve uma queda de 39,66%, já a fruta com capa protetora 0,43%;
- Massa: A fruta sanitizada teve uma queda de 79,97%, já a fruta com capa protetora 2,82%; e,
- pH: A fruta sanitizada teve uma queda de 100%\*, já a fruta com capa protetora teve um crescimento de 15,42%.

**[0119]** Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes e alternativas, abrangidas pelo escopo das reivindicações a seguir.

## Reivindicações

1. Polímero de amido hidrofóbico **caracterizado por** ter a estrutura:



em que R1 é selecionado do grupo que compreende um radical hidrofóbico de alquila C14 e,

em que R2 é selecionado do grupo que compreende um radical hidrofóbico de alquila C16.

2. Processo para obtenção de polímero de amido hidrofóbico, conforme definido na reivindicação 1, **caracterizado por** compreender a reação de amido com dímero de alquil ceteno ou cera, na presença de NaOH e álcool.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado pelo** amido ser proveniente de mandioca nativa *Manihot esculenta* ou do amido de milho.

4. Composição, **caracterizada por** compreender o polímero de amido hidrofóbico, conforme definido na reivindicação 1, nas formas ceto e enol.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizada pelo** polímero estar na forma de pré-gel ou sólida.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizada pelo** pré-gel ou sólido ser dissolvido a uma solução de 8% a 10% em água.

7. Processo para obtenção da composição, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 4 a 6, **caracterizado por** compreender as etapas de:

- a) Preparo do amido por enxertamento;
- b) Transesterificação do amido de mandioca;
- c) Preparação do pré-gel.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado pela** etapa

(a) compreender:

- pesar de 7 kg a 7,5 kg de amido;
- adição de solução compreendendo 10 mL a 13 mL de NaOH em cristais;
- ajustar o pH em 10 a 12;
- adição de 14 g a 16 g de peróxido de hidrogênio;
- adição de 490 mL a 550 mL de água;
- adição de 30 mL a 35 mL de álcool etílico;
- misturar todos os ingredientes num misturador por 25 min a 30 min;
- medição do pH entre 10 a 12;
- ajustar a viscosidade da solução entre 5 a 8 s.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado pela** etapa

(b) compreender:

- acrescentar a mistura da etapa (a) solução 700 g a 750 g de dímero de alquil ceteno;

- adição de 30 mL a 35 mL de álcool etílico;
- misturar por 25 min a 30 min;
- medição do pH entre 10 a 12;
- viscosidade da solução entre 5 a 8 s.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado pela** adição de dímero de alquil ceteno ser feita quando o amido estiver com 5,5 s de viscosidade e pH 10.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado pela** etapa

(c) compreender:

- umidade do amido em uma variação de 10% a 15% base úmida; e  
- extrusão do amido hidrofóbico produzido na etapa (b) em extrusora de rosca dupla ou tripla.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado por** compreender as etapas adicionais:

- corte do amido extrusado em cubos de 1 cm<sup>3</sup> a 2 cm<sup>3</sup>, opcionalmente de 0,5 cm<sup>3</sup> a 0,8 cm<sup>3</sup>;



- secagem do amido extrusado em estufa por 8 h a 10 h a 100°C a 110 °C;
- e
- moagem do amido em moinho em granulado até passar por uma peneira 50 Tyler mesh.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 11 ou 12, **caracterizado por** opcionalmente compreender a etapa adicional de diluir o sólido ou pré-gel em no mínimo 10% de água para produzir o biofilme.

14. Método de revestimento, **caracterizado por** compreender a aplicação da composição, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 4 a 6, em alimentos.

15. Uso do polímero de amido hidrofóbico, conforme definido na reivindicação 1, **caracterizado por** compreender aplicação em indústria papelreira, de calçados, alimentícia, em embutidos e na conservação de vegetais, cárneos e outros produtos perecíveis e na produção de biofilmes.

**FIGURAS**

Figura 1



Figura 2



Figura 3

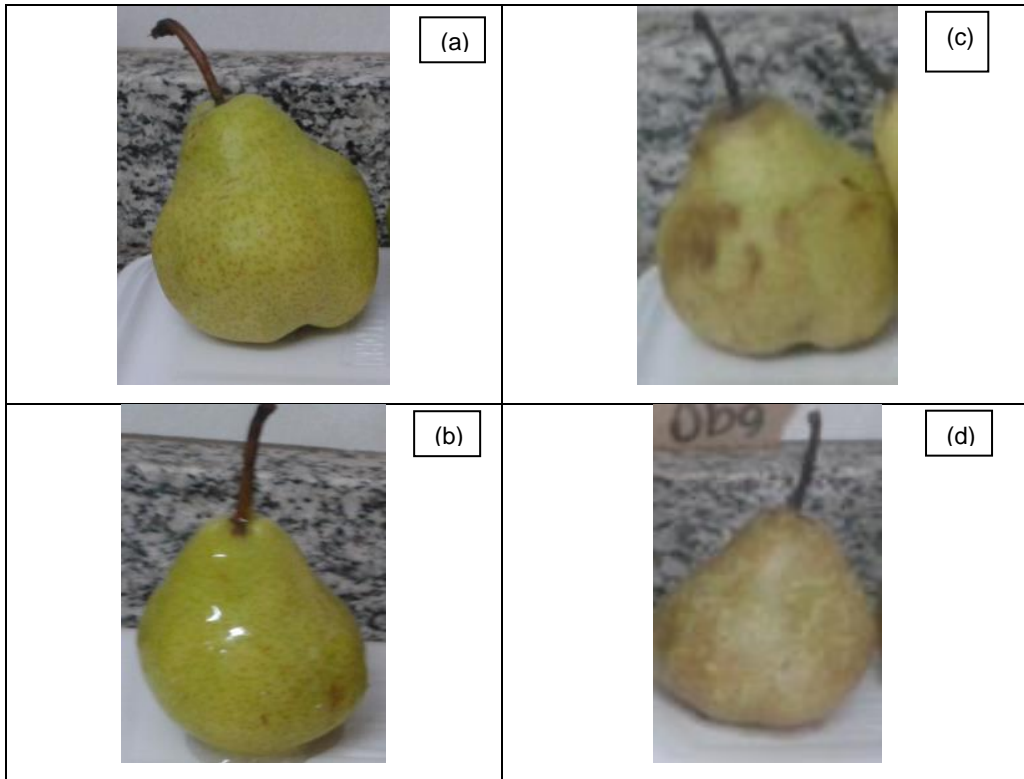
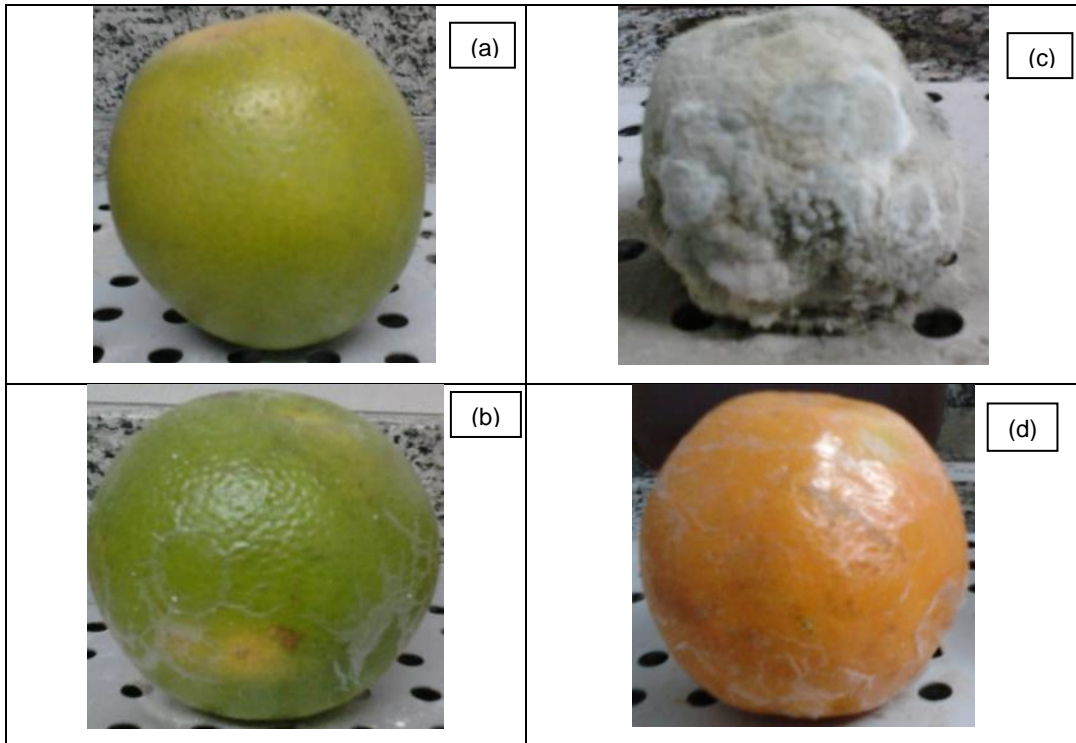


Figura 4



**Resumo**

POLÍMERO DE AMIDO HIDROFÓBICO, PROCESSO PARA OBTENÇÃO DO MESMO, COMPOSIÇÃO, PROCESSO PARA OBTENÇÃO DA COMPOSIÇÃO, MÉTODO DE REVESTIMENTO E USO DO POLÍMERO DE AMIDO HIDROFÓBICO

A presente invenção apresenta um polímero de amido hidrofóbico, sua forma em pré-gel, seu processo de produção e usos com vistas a aumentar o tempo de vida útil de perecíveis. A presente invenção se situa nos campos da Química e Engenharia.